文章编号：1000-5773(2007)03-0225-06

高压下岩盐矿和单斜结构 AgCl 的电子行为*

王佐成[1]，车立新[1]，李 岩[2]，崔 田[2]，张 淼[2]，牛英利[2]，马琰铭[2]，邹广田[2]

(1. 白城师范学院物理系，吉林白城 137000；
2. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012)

摘要：利用基于密度泛函理论的赝势平面波方法，计算了 AgCl 在高压下的结构行为和电子性质，交换关联函数采用广义梯度近似(GGA)。通过比较焓随压力的变化关系，从理论上确定了 AgCl 从岩盐矿结构相变到单斜结构的转变压强。预测了这两种结构在布里渊区中的价带顶和导带底的位置，结果表明：盐岩矿和单斜结构的 AgCl 都是具有间接带隙的半导体。还计算了这两种结构的带隙和电子态密度随压强的变化情况，发现在这两种结构相变之前都不会发生金属化转变。电荷转移研究发现，随着压强的增加，Ag 原子和 Cl 原子之间成键的共价性增强，离子性减弱。

关键词：密度泛函理论；能带结构；金属化
中图分类号：O521.2；O481 **文献标识码**：A

1 引 言

二元 AB 型化合物在高压下的结构行为一直是人们比较感兴趣的研究领域[1]。比较常见的 AB 型共价化合物主要包括闪锌矿或纤维锌矿结构的Ⅲ-Ⅴ和Ⅱ-Ⅵ型半导体。参照硅和锗在高压下的行为，人们一直认为，这些半导体在高压下大都是 β-Sn 结构[2]。然而，最近的高压 X 射线实验结果却不支持 β-Sn 结构，而是认为下一个高压相是正交结构(空间群 $Cmcm$[3])。另一方面，比较常见的 AB 型离子化合物是 Na、K 和 Rb 的卤化物，在高压下它们将从岩盐矿结构相变到 CsCl 结构[4]。

但是，成键性质介于上述两种二元化合物之间的物质在高压下的结构行为却比较复杂。例如 Ag 的卤化物，它们可以看成是Ⅰ-Ⅶ族化合物。银的卤化物作为一种重要的二元化合物，主要被用作感光材料[5]、液态半导体和固态电解液[6]。它们之所以有这样的应用主要是因为其特殊的能带结构，Ag 离子的 $4d$ 轨道和卤素离子的 p 电子轨道几乎简并，并由此导致了很强的 p-d 电子轨道杂化。这种杂化导致了 AgCl 和 AgBr 的间接带隙和较大的价带展宽[7-9]。研究卤化银的能带结构对于理解不同的成键行为很有帮助，因为银离子和卤素离子的成键性质介于离子键和共价键之间。常压下，AgF、AgBr 和 AgCl 是盐岩矿结构，而 AgI 以纤维锌矿结构和闪锌矿结构的混合物形式存在。

到目前为止，关于 AgCl 在高压下相变行为的实验和理论研究已有很多报道[1,9-14]。在早期的实验研究中[10]，人们认为 AgCl 在 8～9 GPa 的压强下，将发生从岩盐矿结构到 CsCl 结构的相变。然而最近的实验结果[1]表明，AgCl 在高压下的相变顺序是岩盐矿→单斜→正交→CsCl 结构。在理论方面，Gupta等人[13]根据碱金属卤化物的高压相变路径，提出岩盐矿结构的 AgCl 在高压下将直接相变至

* **收稿日期**：2006-11-29；**修回日期**：2007-01-17
基金项目：国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院 NSAF 联合基金(10676011)；高等学校博士学科点专项科研基金(20050183062)；教育部留学回国人员科研启动基金资助项目；973 项目(2005CB724400)；2005 教育部新世纪人才支持计划；2006 年吉林省杰出青年科学支持计划
作者简介：王佐成(1962—)，男，副教授，主要从事高压下凝聚态理论研究. E-mail：jitawzc@126.com
通讯作者：马琰铭(1972—)，男，教授，博士生导师，主要从事高压下凝聚态理论与第一性原理计算研究. E-mail：mym@jlu.edu.cn

CsCl 结构。而 Nunes 等人[9]通过计算认为，AgCl 的第一个高压相是菱方结构。根据以上的研究结果可以认为，AgCl 在高压下第一个高压相不是 CsCl 结构，而是单斜结构。并且已经有研究证明，AgCl 从岩盐矿结构相变至单斜结构是由声子不稳定性导致的[14]。

关于 AgCl 在常压下其能带结构的研究已有很多报道[7,9,15-18]，但是在高压下的研究却很少，目前只有 Louis 等人[18]利用 TB-LMTO (Tight Binding Linear Muffin-Tin Orgital)方法模拟了 AgCl 在高压下的电子行为。他们根据能带的闭合提出，CsCl 结构的 AgCl 在大约 160 GPa 的压强下发生金属化，但是在发生金属化之前，AgCl 已经发生了岩盐矿→单斜→正交→CsCl 结构的转变[1]。他们并没有研究处于岩盐矿、单斜结构和正交结构的 AgCl 在高压下的电子行为，而且他们也没有证明在这个压强下，CsCl 结构是否已经相变到其它的结构。因此，本工作将研究 AgCl 分别处于岩盐矿结构和单斜结构的能带结构，态密度和电荷密度随压强的变化情况。

2 计算方法

基于密度泛函理论，采用赝势平面波方法，结合广义梯度近似(GGA)，利用 Quantum-ESPRESSO 软件包[19]计算了岩盐矿和单斜结构 AgCl 的能带结构和电子态密度随压强的变化关系。用Troullier-Martins[20]方法产生保模赝势。Ag 原子的价电子采用 $4d^{10}5s^{1}$，其中 s 和 d 波形分量的芯态切断半径都选为 2.42 玻尔半径。Cl 原子的价电子取为 $2s^{2}2p^{5}$，它们的芯态切断半径选为 1.34 玻尔半径。对于岩盐矿结构，平面波截断能量为 110 Ry，布里渊区取样使用 8×8×8 的 Monkhorst-Pack[21]格子，对于单斜结构取为 110 Ry 和 6×8×8。在该设置下，两种结构的单原子能量收敛都小于 1 meV。利用 CASTEP 软件[22]分析了 Mulliken 电荷分布，并说明 AgCl 的成键性质随压强的变化情况。

3 结果与讨论

3.1 结构相变

将不同压强下的体积和能量拟合到 Murnagha[18]物态方程中，可以得到晶格常数和体弹模量的理论值。对于岩盐矿结构，理论计算的平衡晶格常数和常压下的体弹模量分别为 0.567 nm 和 41 GPa，相应的实验值分别为 0.555 nm 和 51 GPa[14]。晶格常数和体弹模量相对于实验值的误差分别为 2%和 20%，比 Nunes 等人[9]采用局域密度近似(LDA)的计算结果(误差为 3%和 31%)更接近实验值。这说明我们所选用的赝势和交换关联近似是可信的。图 1 给出了 AgCl 分别处于岩盐矿和单斜结构的物态方程的理论和实验结果[1]。我们的计算结果能够很好地反映出 AgCl 在高压下发生从岩盐矿结构到单斜结构的一级相变。

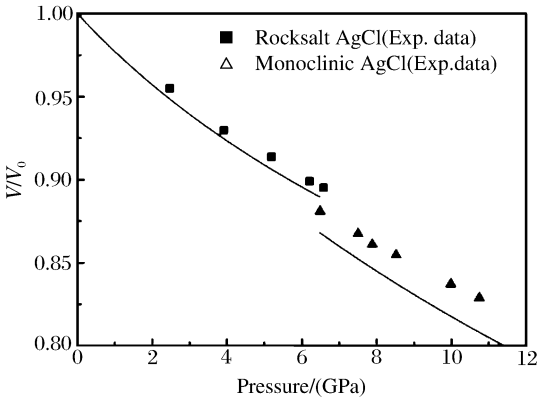


图 1 AgCl 体积随压强的变化关系
(V_0 是岩盐矿 AgCl 在常压下的体积)
Fig. 1 The calculated relations of pressure against V/V_0 for AgCl
(V_0 is the volume of rocksalt AgCl at ambient pressure)

焓定义为 $H(p)=E_{tot}(p)+pV(p)$，AgCl 在高压下从岩盐矿结构到单斜结构的转变压强可以通过 $H_R=H_M$ 来确定，其中 H_R 和 H_M 分别代表岩盐矿结构和单斜结构的焓。图 2 给出了这两种结构焓差 $\Delta H=H_M-H_R$ 随压强的变化关系。当 $\Delta H=0$ 时，单斜结构开始处于热力学稳定状态，因此从岩盐矿结构到单斜结构的理论计算转变压强大约为 3.4 GPa，理论计算结果小于实验测量值(6.6 GPa)。转变压强的理论值和实验值的差异可能主要是由温度效应导致的。

3.2 岩盐矿结构

图3为岩盐矿结构AgCl在常压下的能带结构示意图，这个能带结构与以前的计算结果基本类似[15-16]。

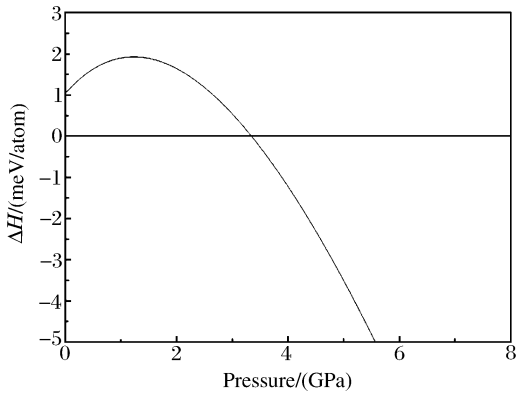


图 2　AgCl 的单斜结构和岩盐矿结构焓差随压强的变化关系(以岩盐矿结构作为基准)

Fig. 2　Enthalpy difference of rocksalt and monoclinic phases against pressure for AgCl (Given with respect to the rocksalt phase)

表 1　零压下 RS-AgCl 在各个高对称点的带隙

Table 1　Energy gap at high symmetry points in RS-AgCl under zero pressure

Method	Γ-Γ	Γ-L	L-L
This work	3.18	0.86	4.19
Full potential[5]	3.22	0.94	4.27
Expt.	5.20[23]	3.25[24]	5.90[24]

Louis 等人[18]提出了在 22.1 GPa 的压强下,AgCl 相变至 CsCl 结构,并在 158 GPa 时发生金属化。然而,AgCl 在由岩盐矿结构相变到 CsCl 结构之前,要经过单斜和正交两种结构[1]。他们并未研究岩盐矿和单斜结构的电子能带结构和态密度随着压强的变化。而这对于研究 AgCl 在相变至 CsCl 结构之前是否已经发生金属化是很有意义的。实验上已经确认[1],岩盐矿结构的 AgCl 能稳定存在的压强范围是 0～6.6 GPa。因此,我们计算了它在这个压强范围内的电子能带结构。结果表明:即使在 6.6 GPa 的压强下,岩盐矿结构 AgCl 的电子能带结构也没有发生较大变化,只是带隙大小发生了变化。也就是说高压下岩盐矿结构的 AgCl 仍然是间接带隙半导体。Γ-Γ、Γ-L 和 L-L 之间的带隙分别为 3.63 eV、0.84 eV 和 3.84 eV。可以看出随着压强的增加,在 Γ 和 L 点的直接带隙变大,而 Γ-L 之间的间接带隙变小了。

为了和实验值进行有意义的比较,在计算各个压强下的能带时,晶格常数取实验值,选取价带顶为费米能级。实验上已经证实了岩盐矿结构的 AgCl 是间接带隙半导体[23],我们计算的能带结构给出了同样的结果,而且价带顶出现在布里渊区中的 L 点,导带底出现在 Γ 点,最低的价带由 Cl 原子的 3s 电子占据并且展宽很小。图 3 中所示的未占据的导带主要是来自于 Ag 5p 态和 Cl 4s3d 态的贡献,而 Ag 5s 和 Cl 3p 态之间的杂化形成了能量最低的导带[18]。

表 1 列出了直接带隙和间接带隙的理论值和实验值[23-24],其中理论计算部分包括了我们用赝势方法的结果和前人用全势计算的结果[5],前人全势方法用的是局域密度近似(LDA)。可以看出,采用全势和赝势的结果基本相同,而且采用 LDA 和 GGA 都会低估带隙。

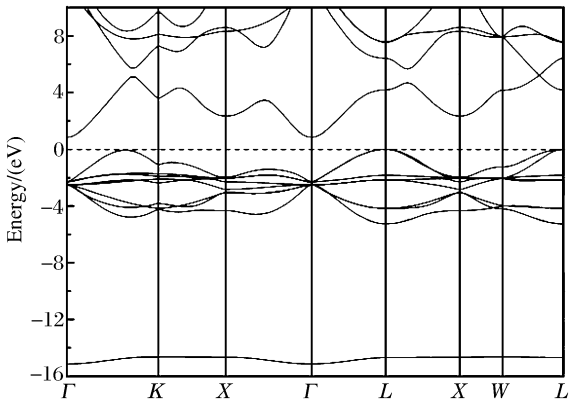


图 3　RS-AgCl 在常压下的电子能带结构

Fig. 3　Electronic band structure for RS-AgCl at ambient pressure

常压下,岩盐矿结构的 AgCl 总的电子态密度和分类态密度如图 4 所示。由图 4(a)可知,总的电子态密度的第一个峰值出现在 －14.5 eV,这个峰主要由 Cl 原子的 3s 电子态组成(图 4(c))。因此,在费米面以下 14～15 eV 处,展宽很小的能带主要由 Cl 的 3s 电子占据。通过图 4(b)和图 4(c)可以看出,在费米面附近,电子态密度主要是由 Ag 4d 和 Cl 3p 电子态组成,这部分价带展宽约为 5.2 eV。而在导带部分,Ag 5p 和 Cl 4s3d 态的存在导致总的电子态密度有一些小峰出现。电子态密度的高峰一般出现在布里渊区中心 Γ 点附近的区域,这与以前的计算结果类似[18]。在 6.6 GPa 的压强下,费米面附近的价带展宽增加为大约 6 eV,电子态密度峰值减小(并未画出)。

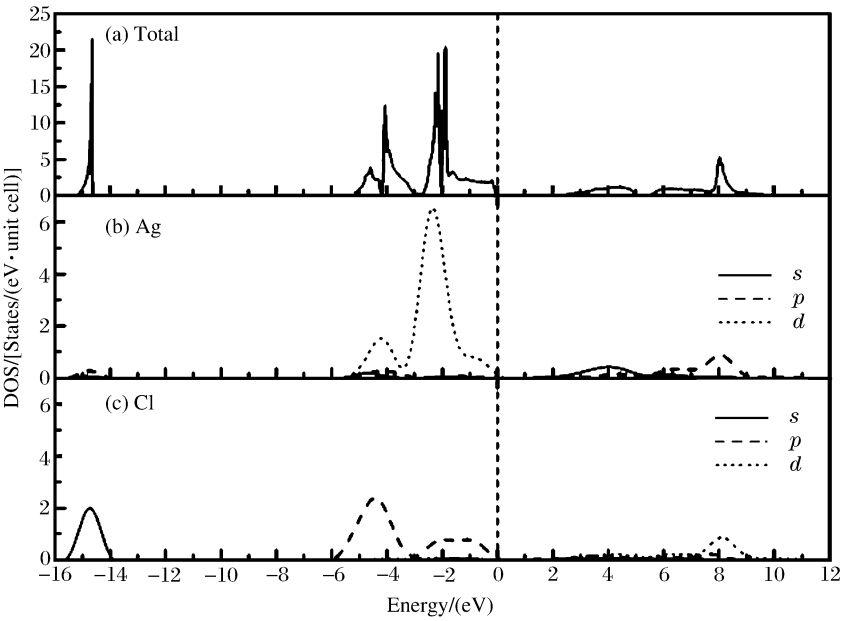


图 4 岩盐矿结构 AgCl 在常压下的电子态密度

Fig. 4 Density of states for RS-AgCl at ambient pressure

3.3 单斜结构

Hull 等人[1]提出 AgCl 的第一个高压相是单斜结构，其存在的压强范围是 6.6～10.8 GPa。我们计算了沿着不同高对称方向的能带结构(图 5)。可以看出，单斜结构的 AgCl 仍然是间接带隙半导体，价带顶出现在 *Z-C* 方向上，而导带底出现在 *Γ* 点，间接带隙为 0.75 eV，比相同压强下岩盐矿结构 AgCl 的带隙(0.84 eV)要小。还计算了单斜结构的 AgCl 在10.8 GPa时的能带结构，价带顶和导带底的位置并未发生变化，只是间接带隙变为 0.65 eV。在单斜结构 AgCl 存在的压强范围内(6.6～10.8 GPa)，随着压强的增加，价带顶附近的价带展宽增加，间接带隙减小。

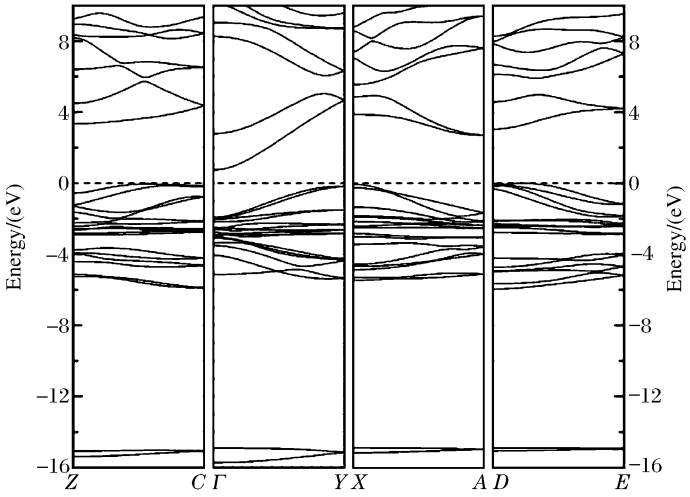


图 5 零压下单斜结构的 AgCl 沿着某些高对称方向的能带结构

Fig. 5 Electronic band structures along some high symmetry directions for monoclinic AgCl at 0 GPa

图 6 给出了单斜结构的 AgCl 在 6.6 GPa时的电子态密度。与岩盐矿结构类似，在大约－16 eV 位置处的窄峰主要由 Cl 的 3*s* 电子态构成，而与这个峰间隔约为 9.5 eV 的位置有一组展宽为 6.5 eV 的价带，它们主要是由 Ag 4*d* 和 Cl 3*p* 电子态组成。导带主要是由 Ag 5*p* 和 Cl 4*s*3*d* 电子态组成。由图 5 和图 6 可以看出，在 *Γ* 点附近，能量最低的导带主要由 Ag 5*s* 和 Cl 3*d* 电子态形成。

随着压强的增加，费米面附近的态密度峰值减小，展宽增加。我们计算了单斜结构的 AgCl 在 10.8 GPa下的电子态密度(并未画出)，与之在 6.6 GPa 压强下的情况相比，并没有发生明显变化。

还计算了 Ag 原子和 Cl 原子的价电子电荷数随压强的变化关系(表 2)。结果表明，Ag 5*s*4*d* 和 Cl 3*s*3*p* 态之间电荷的转移会随压强发生变化。在 0 GPa 时，大约有 0.42 个电子从 Ag 5*s* 态转移到 Cl 3*p* 态。随着压强的增加，Ag 5*s* 电子的电荷数增加，Cl 3*p* 电子的电荷数减小，说明 Ag 与 Cl 之间成键的离子性在减弱，共价性在增强[18]。

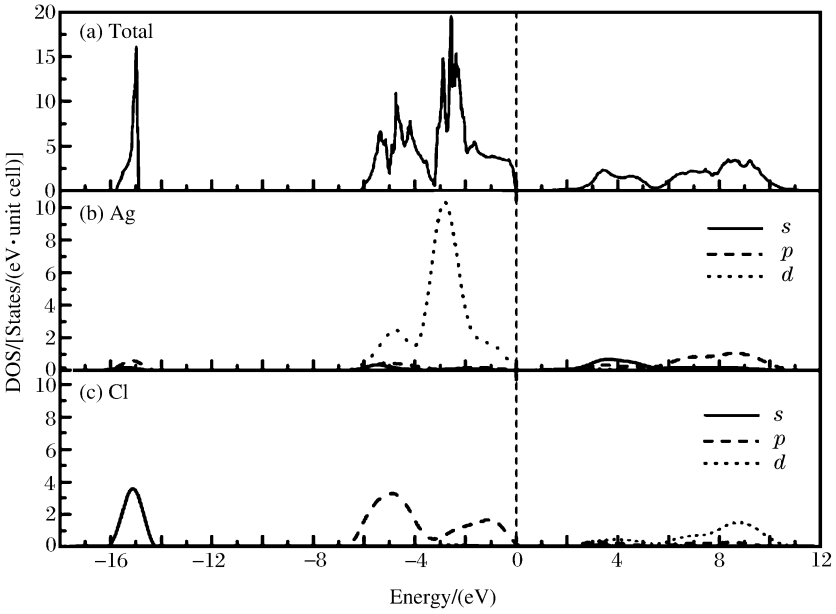


图 6　单斜结构 AgCl 在 6.6 GPa 压强下的电子态密度

Fig. 6　Density of states for monoclinic AgCl at 6.6 GPa

表 2　在岩盐矿结构和单斜结构下,Ag 和 Cl 的 *s*、*p* 和 *d* 壳层上的电子数随压强的变化

Table 2　Electrons in *s*, *p* and *d* shells of Ag and Cl at different pressures in rocksalt and monoclinic structures

Structures	*p*/(GPa)	Ag			Cl	
		$5s^1$	$5p^0$	$4d^{10}$	$3s^2$	$3p^5$
Rocksalt	0.0	0.28	0.38	9.98	1.94	5.42
	3.9	0.29	0.40	9.98	1.93	5.41
	6.6	0.29	0.41	9.98	1.93	5.40
Monoclinic	6.6	0.29	0.44	9.96	1.93	5.39
	8.6	0.30	0.45	9.95	1.92	5.38
	10.6	0.30	0.46	9.95	1.92	5.37

4　结　论

通过计算焓随压强的变化,从理论上确定了 AgCl 从岩盐矿结构到单斜结构的相变压强(3.3 GPa),计算结果与实验值(6.6 GPa)的差异可能是由温度效应引起的。岩盐矿结构和单斜结构的 AgCl 在各自存在的压强范围内,都是间接带隙半导体。在 0～6.6 GPa 的压强范围内,岩盐矿结构 AgCl 的间接带隙从 0.86 eV 减小到 0.84 eV。而当压强从 6.6 GPa 变化至 10.8 GPa 时,单斜结构的 AgCl 的间接带隙从 0.75 eV 减小到 0.65 eV。当 AgCl 不断被压缩时,Ag 5*s* 电子态密度在增加,而 Cl 3*p* 电子态密度在减小,说明高压下 Ag 原子与 Cl 原子之间的成键共价性增强,离子性减弱。

References:

[1] Hull S, Keen D A. Pressure-Induced Phase Transitions in AgCl, AgBr, and AgI [J]. Phys Rev B, 1999, 59: 750-761.

[2] Hanneman R E, Banus M D, Gatos H C. High Pressure Transition in InSb [J]. J Phys Chem Solids, 1964, 25: 293-302.

[3] Nelmes R J, MeMahon M I, Belmonte S A. Nonexistence of the Diatomic *β*-Tin Structure [J]. Phys Rev Lett, 1997, 79: 3668-3671.

[4] Tonkov Y E. High Pressure Phase Transformations. A Handbook [M]. London: Bordon, Breach, 1992.

[5] Okoye C M I. Full-Potential Study of the Electronic Structure of Silver Halides [J]. Phys Stat Sol(b), 2002, 234: 580-589.

[6] Mellander B E. Electrical Conductivity and Activation Volume of the Solid Electrolyte Phase *α*-AgI and the High-Pressure Phase fcc AgI [J]. Phys Rev B, 1982, 26: 5886-5896.

[7] Vogel D, Krüger P, Pollmann. *Ab Initio* Electronic Structure of Silver Haledes Calculated with Self-Interaction and Relaxation-Corrected Pseudopotentials [J]. Phys Rev B, 1998, 58: 3865-3869.
[8] Tejeda J, Shevchik N J, Braun W, et al. Valence Bands of AgCl and AgBr: Uv Photoemission and Theory [J]. Phys Rev B, 1975, 12: 1557-1566.
[9] Nunes G S, Allen P B. Pressure-Induced Phase Transition in Silver Halides [J]. Phys Rev B, 1998, 57: 5098-5105.
[10] Drickamer H G, Slykhous T E. The Effect of Pressure on the Absorption Edge in Silver Halides [J]. J Phys Chem Solids, 1958, 7: 207-209.
[11] Kirchhoff F, Holender J M, Gillan M J. Energetics and Electronic Structure of Silver Chloride [J]. Phys Rev B, 1994, 49: 17420-17423.
[12] Schock R N, Jamieson J C. Pressure-Induced Phase Transformations in the B1 Ag-Halides [J]. J Phys Chem Solids, 1969, 30: 1527-1533.
[13] Gupta D C, Singh R K. Pressure-Induced Phase Transitions in Silver Halides [J]. Phys Rev B, 1991, 43: 11185-11189.
[14] Li Y, Zhang L, Cui T, et al. Phonon Instabilities in Rocksalt AgCl and AgBr under Pressure Studied within Density Functional Theory [J]. Phys Rev B, 2006, 74: 054102-054107.
[15] Kunz A B. Electronic Structure of AgF, AgCl, and AgBr [J]. Phys Rev B, 1982, 26: 2070-2075.
[16] Onwuagba B N. The Electronic Structure of AgF, AgCl and AgBr [J]. Solid State Commun, 1996, 97: 267-271.
[17] Victora R H. Calculated Electronic Structure of Silver Halide Crystals [J]. Phys Rev B, 1997, 56: 4417-4421.
[18] Louis C N, Iyakutti K, Malarvizhi P. Pressure Dependence of Mettallization and Superconduction Transition in AgCl and AgBr [J]. J Phys: Condens Matter, 2004, 16: 1577-1592.
[19] Baroni S, Corso A D, de Gironcoli S, et al. http://www. pwscf. org/
[20] Troulier N, Martins J L. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations [J]. Phys Rev B, 1991, 43: 1993-2006.
[21] Monnkhorst H J, Pack James D. Special Points for Brillouin-Zon Integrations [J]. Phys Rev B, 1976, 13: 5188-5192.
[22] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code [J]. J Phys: Cond Matt, 2002, 14: 2717-2744.
[23] Ves S, Glötzel D, Cardona M. Pressure Dependence of the Optical Properties and the Band Structure of the Copper and Silver Halides [J]. Phys Rev B, 1981, 24: 3073-3085.
[24] Tejeda J, Shevchik N J, Braun W, et al. Valence Bands of AgCl and AgBr: UV Photoemission and Theory [J]. Phys Rev B, 1975, 12: 1557-1566.

Electronic Behaviors of the Rocksalt and Monoclinic AgCl under Pressure

WANG Zuo-Cheng[1], CHE Li-Xin[1], LI Yan[2], CUI Tian[2], ZHANG Miao[2], NIU Ying-Li[2], MA Yan-Ming[2], ZOU Guang-Tian[2]

(1. *Physics Department of Baicheng Normal School, Baicheng* 137000, *China*;
2. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: The structural behavior and the electronic properties of AgCl under pressure are extensively studied by using the pseudopotenial plane-wave method and generalized gradient approximation within density functional theory. The theoretical transition pressure corresponding to the phase transition from rocksalt to monoclinic structure is obtained from the enthalpy calculations. The location of the valence band maximum and the conduction band minimum in the entire Brillouin zone are predicted for both structures. The rocksalt and monoclinic phase of AgCl are both semiconductors with indirect gap and the variations of the band gaps with pressure indicate that they do not become metallization before structural instability. Furthermore, the bonding between Ag and Cl atoms becomes less ionic or more covalent under compression.

Key words: density functional theory; energy structure; metallization