文章编号:1000-5773(2007)03-0299-06

高压下氧化镉弹性性质、电子结构和光学性质的第一性原理研究*

何开华[1],郑 广[1],陈 刚[1],吕 涛[1],
万 淼[1],向 东[1],姬广富[2]

(1. 中国地质大学数学与物理学院,湖北武汉 430074;
2. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室,四川绵阳 621900)

摘要:运用基于密度泛函理论的平面波赝势方法(PWP),计算研究了氧化镉 NaCl 结构(B1 结构)和 CsCl 结构(B2 结构)在不同压力条件下的几何结构、弹性性质、电子结构和光学性质。交换关联能分别采用广义梯度近似(GGA)和局域密度近似(LDA)。通过比较计算和实验得到的晶格常数和体模量不难发现,LDA 的计算结果更符合实验值。在高压的作用下,两种结构的导带能级有向高能级移动的趋势,而价带能级有向低能级移动的趋势,因此直接带隙变大。同时,对照态密度分布图及高压下能级的移动情况,分析了 CdO 两种结构在高压作用下的光学性质。

关键词:氧化镉;密度泛函理论(DFT);电子结构
中图分类号:O472;O73 **文献标识码**:A

1 引 言

最近对过渡金属氧化物的研究引起了人们的广泛关注,当然也包括了氧化物在极端条件下的性质研究,如高温高压下物质结构相的稳定性研究。文献[1-4]报道了利用高压实验对 FeO、MnO、CaO 和 NiO 的相稳定性和弹性性质进行的研究。Desgrenier[5] 指出,在 9 GPa 的压力下,ZnO 会由 B1 结构向 B2 结构转变。由于密度泛函理论的提出,发展了多种量子力学从头计算方法,能够对物质的结构及其相关性质进行准确地计算。Sun 等[6] 利用 CASTEP 程序(Cambridge Sequential Total Energy Package)计算研究了 ZnO 在高压下的光学性质和电子结构的变化情况。

CdO 是Ⅱ-Ⅵ族氧化物,在环境条件下的稳定结构为 B1 结构,相对于其它Ⅱ-Ⅵ族半导体,对 CdO 的研究较少。R. J. Guerrero-Moreno 等[7] 利用第一性原理进行计算,选取多种可能的结构,在不同的压力作用下几何优化,发现 CdO 在高压作用下将由 B1 结构转变为 B2 结构,并对其弹性性质和电子结构进行了研究。Liu[8] 利用高压实验对 CdO 进行了研究,验证了 Roberto[7] 关于相变的预测,给出的相变压强在 90 GPa 附近,与理论值非常接近。实验和理论计算给出的晶格常数符合较好,两种结构的误差分别为 1.5%(B1)和 2.8%(B2)。但实验[8] 和理论计算[7] 给出的体模量差距较大,分别相差 13.3%(B1)和 32.5%(B2),并且实验测出的 B2 结构的体模量要比 B1 结构的要大,而理论计算给出的 B1 结构的体模量比 B2 结构要大。

* **收稿日期**:2006-08-08;**修回日期**:2007-04-09
基金项目:湖北省杰出青年基金(2006ABB031);中国工程物理研究院科学基金(20050102);中国地质大学(武汉)优秀青年教师资助计划(CUGQNL0716)资助项目
作者简介:何开华(1978—),男,硕士,助教,主要从事凝聚态物质的物理性质计算研究. E-mail:he23981006@126.com
通讯作者:郑 广(1965—),男,博士,教授,主要从事凝聚态物质的物理性质计算研究. E-mail:gzheng25@yahoo.com

本研究采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法,电子交换关联作用分别采用广义梯度近似(GGA)和局域密度近似(LDA),对两种结构的 CdO 在高压作用下进行几何优化,并对其电子结构和光学性质在高压下的变化情况进行探讨。从计算结果可以看出,对于 CdO 来说,交换关联能采用 LDA 更适合一些。

2 计算方法和模型

氧化镉常见的两种结构为 B1 结构和 B2 结构,在计算选取的模型中,每个 B1 结构的晶胞中分别有 4 个 Cd 原子和 O 原子,B2 结构晶胞中只含有一个 Cd 原子和 O 原子。

本计算研究采用基于密度泛函理论的平面波基组的赝势(PWP)从头算法[9],此方法已成功运用在各类材料的计算研究中[10-14]。分别对氧化镉的两种结构在不同压力下进行几何优化,交换-关联能分别用 GGA[15]和 LDA[16-17]进行描述,电子与离子实之间的相互作用采用模守恒赝势[18]进行描述。为确保计算速度并且能满足足够的精度,两种结构平面波截断能都为 380 eV,系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack[19]方案来选择 k 空间网格点,两种结构布里渊区 k 矢量分别取的是6×6×6、10×10×10,保证了体系能量和构型在准完备基上的收敛。原子间的相互作用收敛标准为 0.5 eV/nm,能量的收敛标准为 20 μeV/atom。参与计算的价态电子为 Cd $4d^{10}5s^2$,O $2s^22p^4$。

3 结果与讨论

3.1 几何结构和弹性性质

表 1 中给出了 CdO 的两种结构在不同压力作用下,由几何优化得到的平衡晶格常数、体模量、Mulliken电荷、键长以及键布居数,为进行比较,实验数据和其它一些计算结果一并列入表中。显然,交换关联能采用 LDA 时,计算所得平衡晶格常数与实验符合得更好一些,特别是对 B2 结构的 CdO,利用 LDA 的计算结果和与实验结果一致。采用 GGA 计算得到的平衡晶格常数与实验值的误差分别为 1.38%(B1 结构)和 2.49%(B2 结构),与文献[7]中采用 GGA 计算得到的结果能够符合,如果只从误差的大小来看,利用 GGA 计算结果是可以接受的,但因为有关系式

$$B = V(\mathrm{d}^2E/\mathrm{d}V^2)$$

所以晶格常数较小的偏差也会引起体模量较大的偏差。Liu 等[8]通过实验测得 B1 结构的体模量为 147、150 GPa,测得 B2 结构的体模量为 169 GPa,显然 B1 结构的比 B2 结构的要小一些,而 Roberto 等[7]的 GGA 计算结果则恰好相反,B1 结构的体模量(130 GPa)要比 B2 结构的(114 GPa)要大一些,本工作利用 GGA 计算得到的结果也和文献[7]中的一样。但利用 LDA 的计算结果,B1 结构和 B2 结构的体模量分别为 157 GPa 和 167 GPa,与实验符合很好,而且 B1 结构的体模量比 B2 结构的要小一些。

表 1 B1 和 B2 结构分别在 0 和 90 GPa 条件下的晶格常数、体模量、电荷转移量、键长和键布居数

Table 1 The lattice constant, bulk modulu, charge transfer, bond length and bond population of B1 and B2 CdO under 0 and 90 GPa

Structure	Pressure /(GPa)	Lattice constant /(nm)	Bulk modulu /(GPa)	Charge transfer |e|	Bond length /(nm)	Bond population
B1	0	0.476 9 (GGA) 0.466 7 (LDA) 0.477 0[7] 0.470 4[8]	142 (GGA) 157 (LDA) 130[7] 147[8] 150[8]	0.79	2.384	0.33
	5	0.470 4 (GGA)				
	90	0.428 9 (GGA)		0.85	2.144	0.35
B2	0	0.293 3 (GGA) 0.286 (LDA) 0.294[7] 0.286[8]	130 (GGA) 167 (LDA) 114[7] 169[8]	0.75	2.540	0.23
	10.9	0.286 (GGA)				
	90	0.264 1 (GGA)		0.81	2.288	0.24

图1为B1结构和B2结构的$V(p)$关系曲线，可以清楚地看出,利用 LDA 计算得到的 $V(p)$曲线要比 GGA 计算得到的 $V(p)$曲线与实验曲线[8]符合得更好一些。在同一个压力的作用下,采用 GGA 计算所得的体积都要比实验所测体积要大一些。以 0 GPa为例,采用 GGA 计算得到的摩尔体积为 0.027 116 nm^3,而实验测得的摩尔体积为 0.026 022 nm^3,但如果将 B1 结构的 GGA 计算所得的 $V(p)$曲线向左平移 5 GPa,将 B2 结构理论计算的 $V(p)$曲线向左平移 10.9 GPa,则两条理论计算曲线和两条实验曲线分别重合,也就是说由于较小的晶格常数误差引起了大的体模量变化。所以对 CdO 来说,交换关联能采用 LDA 进行计算要更好一些。

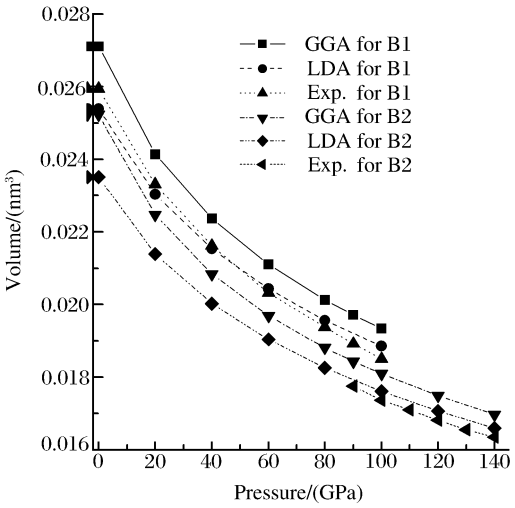


图 1　CdO 的体积随压强变化关系图

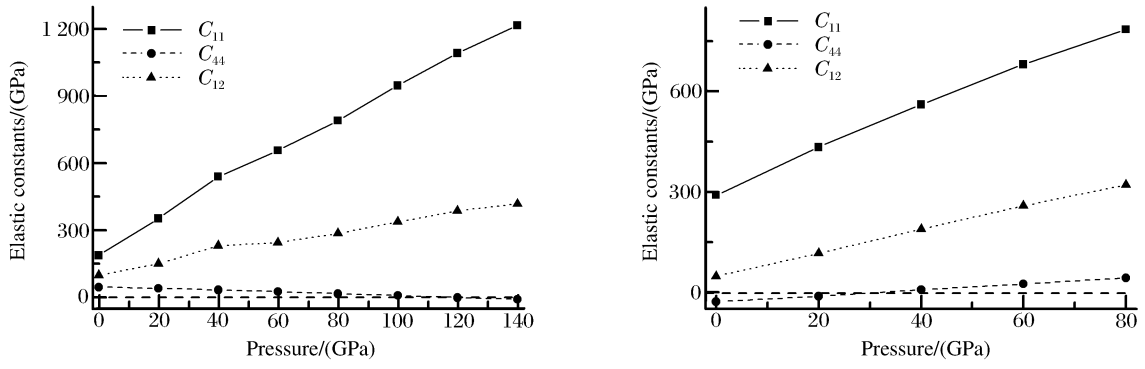
Fig. 1　The volume dependence on the pressure of B1 and B2 CdO

CdO 的两种结构均为立方晶体,因此只有 3 个独立的弹性常数,图 2 能清楚地看出 3 个弹性常数在压力作用下的变化情况。B1 结构和 B2 结构的弹性常数和 C_{12}均随着压力的增大而增大,C_{11}的增大趋势要比 C_{12}更大一些。但 C_{44}有相反的趋势,随着压力的增大而减小,而且会由正值变为负值。

众所周知,立方晶体的广义稳定性标准为

$$C_{11}+2C_{12}>0,\quad C_{44}>0,\quad C_{11}-C_{12}>0$$

由图 2 可以看出,两种结构无论在高压还是低压作用下,均能满足 $C_{11}+2C_{12}>0$ 和 $C_{11}-C_{12}>0$ 这两个条件。但对于 B1 结构,当压强很高时,不能满足 $C_{44}>0$;对于 B2 结构,当压强很低时不能满足 $C_{44}>0$。也就说 B1 结构和 B2 结构分别在高压和低压时不稳定,这与理论计算预测[7]和高压实验[8]得出的相变顺序一致,在压力的作用下,B1 结构转变为 B2 结构。



(a) B1 CdO　　(b) B2 CdO

图 2　CdO 的弹性常数随压强的变化关系

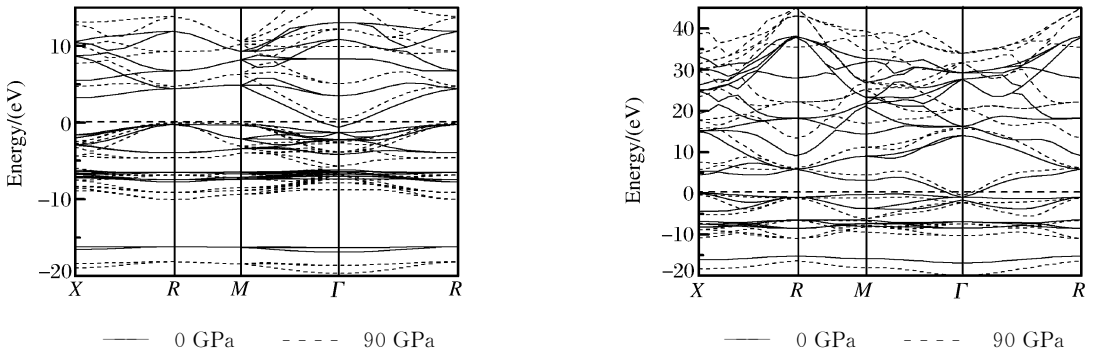
Fig. 2　The elastic constants dependence on the pressure of CdO

3.2　电子结构

图 3、图 4 分别为 B1 结构和 B2 结构 CdO 的能带结构图和分态密度图。B1 结构态密度峰分成四部分,分别用 D1、D2、D3 和 D4 来标注。D1 处在低能区－16 eV 处,来自于 O 2s;D2 由 Cd 4d 构成,处在－6.7 eV 处;O 2p 和 Cd 5s 处在费米能级下一个相对较宽的能级范围内,组成 D3 峰;D4 峰处在导带区域,由 Cd 原子和 O 原子的 p 和 s 电子组成。对于 B2 结构的 CdO,其态密度峰也由四部分组成,只是

导带能级范围变得很宽。

在压力的作用下，B1 结构和 B2 结构的导带向高能级移动，价带向低能级移动，很明显，B1 结构在 Γ 点的直接带隙有所增加，而 B2 结构在 Γ 点的直接带隙基本上保持不变。结合态密度图可以看出，除了能级平移外，态密度峰有所展宽，峰值也有所降低，出现了明显的分裂峰。如 B1 结构中的 Cd 4d 电子，0 GPa 时处在 −7.75～−5.69 eV 间，峰值为 32 electrons/eV；但在 90 GPa 压力作用下，处在了 −10.03～−5.83 eV间，其峰值降低到 17 electrons/eV。电子的分布以及在压力作用下能级的移动，都将影响到材料的光学特性，我们将在下一部分进行讨论。



(a) B1 CdO (b) B2 CdO

图 3 B1 和 B2 结构 CdO 在 0 和 90 GPa 压力下的能带结构图

Fig. 3 The band structures of CdO under 0 and 90 GPa

表 1 中给出了 Mulliken 电荷和价键的布居数。容易发现，Mulliken 电荷随着压力的增大而增大，即压力促使电子进一步转移。B1 结构的 CdO，在 0 GPa时，Mulliken 电荷为 0.79，而在 90 GPa 时，Mulliken 电荷变为 0.85；B2 结构的 CdO，在 0 GPa 时，Mulliken 电荷为 0.75，而在 90 GPa 时，Mulliken 电荷变为 0.81。价键布居数反映了两个成键原子间的电子交迭程度，可用来判断键的离子性或共价性。低的布居数和高的布居数分别说明化学键具有强的离子性和强的共价性。从表 1 中可以看出，B1 结构和 B2 结构的 CdO 的布居数都很低，说明 Cd—O键的离子性较强。在压力的作用下，键长变短，布居数增大，即共价性成分逐渐增多，但对于两种结构的 CdO 来说，在压力达到 90 GPa 时，布居数增幅并不大，仍具有很强的离子性。

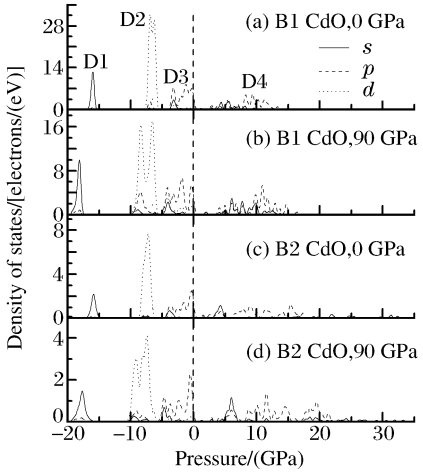


图 4 CdO 的分波态密度图

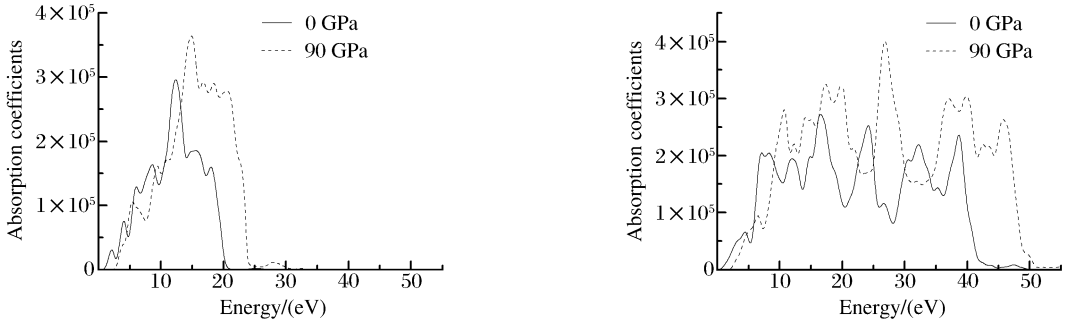
Fig. 4 The partial density of states of CdO

3.3 光学性质

首先观察在没有外压力作用下两种结构的光学吸收系数。B1 结构吸收峰集中在 20 eV 以内，即吸收主要发生在可见光波段和紫外波段。因为导带能级很宽，处在价带中的电子会有较多的选择进行跃迁，所以态密度峰中的 D1、D2 和 D3 峰在吸收光子跃迁时会形成组成连续的宽吸收峰。B2 结构也是连续的吸收峰，而吸收范围接近 B1 结构的两倍，这是由两种结构的电子分布不同决定的，从态密度图可以看出，B2 结构的导带能级范围比 B1 结构的要宽很多，接近两倍关系，因此价带中的电子吸收光子能量跃迁时，将有比 B1 结构中更多的选择，所以吸收范围更广一些。

在高压的作用下，由于两种结构中的导带能级都向高能移动而价带能级向低能方向移动，致使电子

跃迁时要吸收更多的能量才能完成,所以吸收谱都有向高能方向移动(蓝移)的趋势。



(a) B1 CdO　　(b) B2 CdO

图 5　CdO 的吸收谱

Fig. 5　The absorption coefficients of CdO under 0 and 90 GPa

4　结　论

采用平面波赝势方法,计算研究了氧化镉两种结构(B1 结构和 B2 结构)在不同压力条件下的几何结构、弹性性质、电子结构和光学性质的变化情况。交换关联能分别采用 LDA 和 GGA 几何优化后,发现采用 LDA 计算得到的晶格常数和体模量与实验能够符合,采用 GGA 计算所得的体模量与实验值有较大的出入。在高压作用下,两种结构的导带能级都有向高能级移动的趋势,价带能级都有向下移动的趋势,所以 Γ 点的直接带隙会变宽。B2 结构的导带分布比 B1 结构的导带分布范围要大一些,则价带中的电子向导带跃迁时,会有更多的选择,即光的吸收范围更广一些。两种结构的吸收谱在高压的作用下都有蓝移的趋势。

References:

[1] Badro J, Struzhkin V V, Shu J F, et al. Magnetism in FeO at Megabar Pressures from X-Ray Emission Spectroscopy [J]. Phys Rev Lett, 1999, 83: 4101-4104.

[2] Kondo T, Yagi T, Syono Y, et al. Phase Transitions of MnO to 137 GPa [J]. J Appl Phys, 2000, 87: 4153-4159.

[3] Guo Q Z, Mao H K, Hu J Z, et al. The Phase Transitions of CoO under Static Pressure to 104 GPa [J]. J Phys Condens Matter, 2002, 14: 11369-11374.

[4] Eto T, Endo S, Imai M, et al. Crystal Structure of NiO under High Pressure [J]. Phys Rev B, 2000, 61: 14984-14988.

[5] Desgreniers S. High-Density Phases of Structural and Compressive Parameters ZnO [J]. Phys Rev B, 1998, 58: 14102-14105.

[6] Sun J, Wang H T. *Ab Initio* Investigations of Optical Properties of the High-Pressure Phases of ZnO [J]. Phys Rev B, 2005, 71: 1251321-1251325.

[7] Guerrero-Moreno R J, Takeuchi N. First Principles Calculations of the Ground-State Properties and Structural Phase Transformation in CdO [J]. Phys Rev B, 2002, 66: 2052051-2052056.

[8] Liu H Z, Mao H K, Somayazulu M. B1-to-B2 Phase Transition of Transition-Metal Monoxide CdO under Strong Compression [J]. Phys Rev B, 2004, 70: 0941141-0941145.

[9] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, et al. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code [J]. J Phys Condens Matter, 2002, 14: 2717-2744.

[10] He K H, Yu F, Ji G F, et al. Study of Optical Properties and Electronic Structure of V in ZnS by First Principles [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2006, 20(1): 56-60. (in Chinese)

何开华,余 飞,姬广富,等.第一性原理研究ZnS掺V的光学性质和电子结构[J].高压物理学报,2006,20(1):56-60.

[11] Yang Ch,Li Y R,Xue W D,et al. Study on the Structure and Energy of the (0001) Surface of α-Al_2O_3 Substrate [J]. Acta Phys Sin,2003,52:2268-2273. (in Chinese)
杨 春,李言荣,薛卫东,等.α-Al_2O_3(0001)基片表面结构与能量研究[J].物理学报,2003,52:2268-2273.

[12] He K H,Zheng G,Lü T,et al. Effect of High Pressure on Structure,Electronic and Optical Properties of BN Nanotube [J]. Acta Phys Sin,2006,55:2908-2913. (in Chinese)
何开华,郑 广,吕 涛,等.高压对氮化硼纳米管的几何结构、电子结构和光学性质的影响[J].物理学报,2006,55:2908-2913.

[13] Pang Zh J,Zhang L T,Wu J Sh. First-Principles Study of Electronic Structure for CoSi [J]. Acta Phys Sin,2005,54:328-332. (in Chinese)
潘志军,张澜庭,吴建生.CoSi电子结构第一性原理研究[J].物理学报,2005,54:328-332.

[14] Liang J W,Hu H F,Wei J W,et al. Effects of Oxygen Adsorption on the Electronic Structure and Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes [J]. Acta Phys Sin,2005,54:2877-2882. (in Chinese)
梁君武,胡慧芳,韦建卫.氧吸附对单壁碳纳米管的电子结构和光学性能的影响[J].物理学报,2005,54:2877-2882.

[15] Perdew J P,Burke K,Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. Phys Rev Lett,1996,77:3865-3868.

[16] Perdew J P,Zunger A. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems [J]. Phys Rev B,1981,23:5048-5079.

[17] Ceperley D M,Alder B J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method [J]. Phys Rev Lett,1980,45:566-569.

[18] Hamann D R,Schluter M,Chiang C. Norm-Conserving Pseudopotentials [J]. Phys Rev Lett,1979,43:1494-1497.

[19] Monkhorst H J,Furthmuller J. Special Points for Brillouin-Zone Integrations [J]. Phys Rev B,1976,13:5188-5192.

First Principles Study of the Elastic, Electronic and Optical Properties of CdO under Pressure

HE Kai-Hua[1], ZHENG Guang[1], CHEN Gang[1], LÜ Tao[1],
WAN Miao[1], XIANG Dong[1], JI Guang-Fu[2]

(1. *College of Maths and Physics, China University of Geosciences, Wuhan* 430074, *China*;
2. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: The structural, elastic, electronic and optical properties of CdO under high pressure were studied by plane wave pseudo-potential method which based on the density functional theory. The generalized gradient approximation and local density approximation were used to describe the exchange-correlation potential. Comparing the lattice constants and bulk modules between experimental and computational, we can find the calculated results by local density approximation are well agreement with the experimental values. Under high pressure, the conduction bands of two structures have a shift tendency to higher energy, and the valence bands have a shift tendency to lower energy. We analyze the optical properties about the two structures associate with the partial density of states and the shifting of energy levels under high pressure.

Key words: CdO; density functional theory; electronic structure