文章编号：1000-5773(2011)01-0061-07

高压下 ZnO 的结构、弹性性质和吸收光谱的第一性原理研究*

王清波[1,2]，郑 广[1,2]，何开华[1,2]，陈琦丽[1,2]，喻 力[1,2]，龙光芝[1,2]，曾中良[1,2]

(1. 中国地质大学(武汉)数学与物理学院，湖北武汉 430074；
2. 中国地质大学(武汉)材料模拟与计算物理研究所，湖北武汉 430074)

摘要：运用基于密度泛函理论(DFT)的平面波赝势方法(PWP)，结合局域密度近似(LDA)以及广义梯度近似(GGA)，系统地研究了 ZnO 的纤锌矿结构(*B*4 结构)，NaCl 结构(*B*1 结构)和 CsCl 结构(*B*2 结构)在不同压强下的几何结构、弹性性质和吸收光谱。详细研究了 ZnO 发生的两次相变(*B*4→*B*1 及 *B*1→*B*2 相变)，得到了不同近似下的相变压强，以及两次相变过程中其弹性常数随压强的变化，并分析了这种变化与相变的关系。发现在高压作用下，ZnO 的吸收光谱发生蓝移。通过计算结果和实验结果的比较可以看出，LDA 近似下的计算结果更加符合实验结果。

关键词：ZnO；密度泛函理论(DFT)；弹性性质；吸收光谱
中图分类号：O521.2；O472 **文献标识码**：A

1 引 言

ZnO 是一种新型ⅡB-ⅥA 族二元宽禁带直接带隙半导体材料(室温下禁带宽度是 3.2 eV)，也是一种新型的光电材料，有着优良的压电和光电性质，广泛应用于多种领域，如光电器件、传感器太阳能电池、半导体激光器、液晶显示器以及发光二极管等等[1-3]。同时 ZnO 又是一种重要的矿物，也是下地幔的重要组成物质之一，因此，对高压下 ZnO 性质的研究具有重要的物理、材料以及地质方面的价值。

常压下 ZnO 的结构是四配位的纤锌矿结构(*B*4 结构，$P6_3mc$ 空间群)，Zn^{2+} 离子位于 Zn-O 四面体的中心，四面体的顶点是 O^{2-} 离子，反之亦然。这种结构有利于 sp^3 轨道杂化，其化学键同时具有离子型和共价性。高压下 ZnO 将转变为六配位的 NaCl 结构(*B*1 结构，$Fm3m$ 空间群)和八配位的 CsCl 结构(*B*2 结构，$Pm3m$ 空间群)。目前，已有不少关于高压下 ZnO 结构和相变的文献报道[4-15]。实验上，Desgreniers 用 X 射线同步辐射方法测定了 *B*4→*B*1 相变的压强(9.1±0.2)GPa[5]，Karzel 等人用 X 射线和穆斯堡尔谱方法测定的相变压强为 8.7 GPa[9]。目前尚未有 *B*1→*B*2 相变的实验报道，理论预测随着压强的进一步增加，ZnO 将会发生 *B*1→*B*2 相变。Jaffe 等人运用第一性原理预测了相变压强，第一次为 6.60 GPa(LDA)和 9.32 GPa(GGA)；第二次为 260 GPa(LDA)和 256 GPa(GGA)[7]。Zaoui 和 Sekkal 运用原子模拟方法预测的第一和第二次相变的压强分别为 10.45 和 352 GPa[8]；Amrani 等人运用密度泛函理论预测的两次相变压强分别为 8.08 和 243.53 GPa[10]；Cui 等人运用第一性原理赝势方法预测的两次相变压强分别为 8.8 和 263 GPa[11]。可以看出，所预测的相变压强有着不同的计算值，有

* **收稿日期**：2009-10-22；**修回日期**：2010-04-11
基金项目：中国地质大学(武汉)优秀青年教师资助计划资助项目(CUGQNL0913)；湖北省“楚天学者”特聘教授研究基金(005-14001318)；中国地质大学“211”三期重点培育学科建设资金
作者简介：王清波(1981—)，男，博士，讲师，主要从事凝聚态物质的物理性质计算研究. E-mail：luke98610@yahoo.com.cn
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：mzheng88@gmail.com

的数值甚至差异很大(差异在 20%以上)。

Decremps 等人采用超声实验方法确定了 $B4$ 结构 ZnO 的弹性常数随压强的变化,并指出弹性常数的变化是 $B4\rightarrow B1$ 相变的原因[13];Zaoui 和 Sekkal 随后用原子模拟的方法对这一过程进行了计算[8];Karazhanov 等人用从头算的密度泛函理论计算了 ZnX(X=O,S,Se,Te) 在常压下的光谱[16];Sun 等人用第一性原理的方法计算出了常压下 $B4$ 相,$B4$ 相、$B1$ 相以及 $B2$ 相 ZnO 在相变压强下的复介电常数的虚部,常压下 $B4$ 相以及起始相变压强下的 $B1$ 相、$B2$ 相 ZnO 的复介电常数的实部、光反射率、吸收率,折射率以及能量损失方程[14]。

不同的 ZnO 相变计算理论考虑的侧重点不同,采用不同的近似方法,导致计算结果有较大差异,有的甚至差异很大。关于通过研究 $B4$ 相、$B1$ 相以及 $B2$ 相 ZnO 弹性常数随压强的变化,从而分析其相变原因的研究较少;关于对 ZnO 不同相光吸收谱随压强变化的研究也较少。基于以上分析,本工作运用基于密度泛函理论的平面波赝势方法(PWP),结合局域密度近似(LDA)以及广义梯度近似(GGA),详细研究了不同 ZnO 相的晶格常数、相变压强及其高压下发生相变的机理,研究了高压下其吸收光谱随压强的变化,对不同近似下的研究结果进行了比较,并与其它理论及实验结果进行了详细的比对。这一研究将为 ZnO 相变机理、高压下其吸收光谱的实验研究以及高压下紫外器件的制作提供理论依据及参考。

2 计算模型和方法

ZnO 常见的结构为纤锌矿结构($B4$ 结构)、NaCl 结构($B1$ 结构)和 CsCl 结构($B2$ 结构),在计算选取的模型中,每个 $B4$、$B1$ 以及 $B2$ 结构的晶胞中分别含有 2、4 和 1 个 Zn 原子和 O 原子。本工作采用基于密度泛函理论的平面波基组的赝势(PWP)从头算法[17],此方法已成功运用于许多材料的计算研究中[18-20]。分别对 3 种 ZnO 结构在不同压力下进行几何优化,交换-关联能分别用局域密度近似(LDA)和广义梯度近似(GGA)进行校正,计算中电子与电子间相互作用中的交换相关效应通过 LDA 的 CA-PZ[21-22] 和 GGA 的 PBE[23] 计算方案进行处理,电子波函数通过一平面基矢组扩展,为尽量减少平面波基矢个数,采用超软赝势(U_{sp})[24] 描述离子实与价电子之间的相互作用势。参与计算的各元素价态电子分别为 Zn $3d_1 4s^2$,O $2s^2 2p^4$,将其它轨道电子视为芯电子进行计算。为确保计算速度并且能满足足够的精度,两种结构的平面波截断能都为 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[25] 方案选择 k 空间网格点,$B4$、$B1$ 以及 $B2$ 三种结构布里渊区 k 矢量分别取为 9×9×6、8×8×8 以及 12×12×12,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 0.1 eV/nm,能量的收敛标准为 5 μeV/atom。能量计算均在倒易空间中进行,为了得到精确的计算结果,先优化晶胞结构,再优化其内坐标,在此基础上计算弹性性质和光学特性。

3 结果和讨论

3.1 几何结构和弹性性质

为了进行比较,将 0 GPa 下几何优化的平衡晶格常数、体积和体模量的计算结果、实验数据以及其它计算结果一并列入表 1 中,其中 $B2$ 相 ZnO 没有实验结果,并将我们的结果与其它理论计算结果进行对比。通过比较可以看出,采用 GGA 近似得到的晶格常数计算结果和实验结果较为一致,LDA 近似下的计算结果相差不大;LDA 近似下得到的 ZnO 弹性模量和实验数据较为一致,GGA 近似下的计算结果有较大差别,$B1$、$B2$ 结构的体弹性模量近似且大于 $B4$ 结构的体弹性模量。其中在 $B4\rightarrow B1$ 相变过程中,体积缩小 15.90%(LDA)和 15.87%(GGA),在 $B1\rightarrow B2$ 相变过程中,体积缩小 5.13%(LDA)和 5.00%(GGA)。不同近似下体积的变化率相差不大,与其它文献的结果[5,7,9-11] 相符合。

3.2 焓随压强的变化以及相变压强

为了研究 ZnO 不同相的稳定性,计算了不同相的焓随压强的变化,如图 1 所示。在某一压强下,具有较小的焓的结构具有较高的稳定性,焓相等的压强即是相变压强。焓的计算公式为 $H(p)=E+pV$,利用公式 $H_{B4}(p_{tr1})=H_{B1}(p_{tr1})$,$H_{B1}(p_{tr2})=H_{B2}(p_{tr2})$ 确定转变压强,也就是焓随压强变化曲线的交

点。本工作的相变压强计算结果与其它理论及实验结果列于表 2 中。由图 1 可以看出,在第一次转变压强(p_{tr1})以下,*B*4 结构的焓低于 *B*1 结构,表明在低压下 *B*4 结构较为稳定,随着压强的增大,*B*4 结构的焓逐渐超过了 *B*1 结构,导致 ZnO 发生 *B*4→*B*1 相变。同样在第二次转变压强(p_{tr2})以下,*B*1 结构的焓低于 *B*2 结构,表明在低压下 *B*1 结构较为稳定,随着压强的增大 *B*1 结构的焓逐渐超过了 *B*2 结构,导致 ZnO 发生 *B*1→*B*2 相变。由两种近似得出的第一次转变压强差别较大,分别是 8.9 GPa(LDA)和 12.5 GPa(GGA)。第二次转变压强差别较小,分别是 261 GPa(LDA)和 264 GPa(GGA)。说明随着压强的增大,两种近似计算的结果趋于一致,与其它文献得出的结论一致[7,10-11]。通过比较表 2 中的计算结果和实验结果可以发现,LDA 得到的相变压强与实验结果更加符合[5,9]。

表 1　*B*4、*B*1 和 *B*2 结构在 0 GPa 条件下的晶格常数和体模量

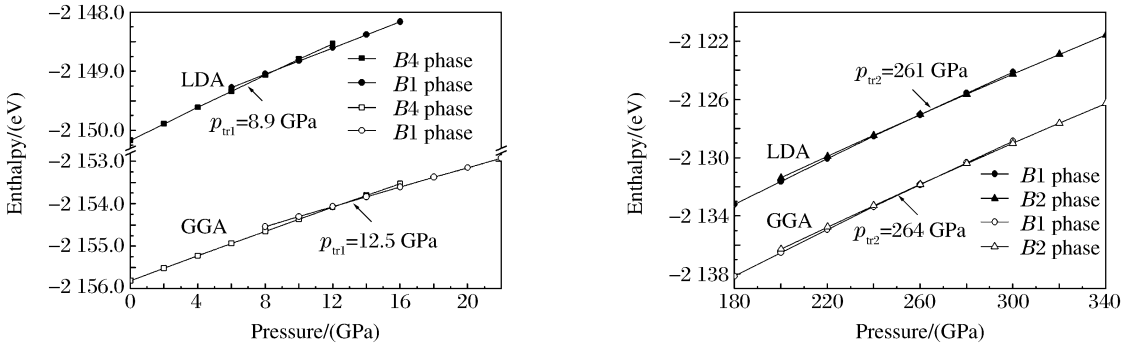
Table 1　The calculated structure parameters and elastic ratio of ZnO at *B*4, *B*1 and *B*2 phases under 0 GPa

Method	*B*4				*B*1			*B*2		
	a_0/(nm)	c_0/(nm)	V_0/(nm^3)	B_0/(GPa)	a_0/(nm)	V_0/(nm^3)	B_0/(GPa)	a_0/(nm)	V_0/(nm^3)	B_0/(GPa)
LDA(This study)	0.3186	0.5150	0.02263	162.6	0.4210	0.01866	209.3	0.2608	0.01774	205.7
GGA(This study)	0.3258	0.5265	0.02420	131.5	0.4303	0.01992	169.7	0.2669	0.01902	163.5
Calculations	0.3199[7]	0.51625[7]	0.022874[7]	162.3[7]	0.4229[7]	0.018904[7]	205.7[7]	0.3306[7]	0.018073[7]	194.3[7]
	0.3292[7]	0.52804[7]	0.024834[7]	133.7[7]	0.4345[7]	0.020502[7]	172.7[7]	0.3408[7]	0.019785	156.9[7]
	0.31841[11]	0.5151[11]	0.02261[11]	145.9[11]	0.4211[11]	0.01867[11]	210.1[11]	0.2608[11]	0.01774[11]	208.9[11]
	0.3198[12]	0.5167[12]	0.022882[12]	159.5[12]	0.4225[11]	0.018856[12]	209.1[12]			
Experiments	0.32498[5]	0.52066[5]	0.023810[5]	142.6[5]	0.4283[5]	0.01960[5]	202.5[5]			
	0.32496[9]	0.52042[9]	0.023796[9]	183.1[9]	0.4271[9]	0.019484[9]	228[9]			

表 2　*B*4、*B*1 和 *B*2 结构的相变压强

Table 2　The calculated phase transition pressures of ZnO

p_{tr1}/(GPa)				p_{tr2}/(GPa)			
LDA(This study)	GGA(This study)	Calculations	Experiment	LDA(This study)	GGA(This study)	Calculations	Experiment
8.9	12.5	6.60[7] 9.32[7] 10.45[8] 14.5[9] 8.08[10] 8.8[11]	9.1±0.2[5] 8.7[9]	261	264	260[7] 256[7] 352[8] 243.53[10] 263[11]	



(a) *B*4 and *B*1 phases　　(b) *B*1 and *B*2 phases

图 1　不同近似下不同 ZnO 相每个分子的焓随压强的变化曲线

Fig. 1　The enthalpy per formula unit as function of pressure for ZnO phase under LDA and GGA approaches

3.3 弹性常数与压强的关系

由于本工作的 LDA 近似下弹性模量的计算结果和实验结果符合较好，且 LDA 和 GGA 的计算结果相差不大，所以弹性常数的计算仅给出 LDA 近似下的结果。*B*4 结构 ZnO 的弹性常数随压强的变化如图 2 所示，0 GPa 下的弹性常数与实验以及其它理论结果的对比见表 3。从图 2 可以清晰地看出，随着压强的增加，*B*4 结构的弹性常数 C_{11}、C_{33} 几乎线性增大，而 C_{44}、C_{66} 随着压强的减小而线性减小。压强导致了横声学波的软化以及 Zn—O 键的变化，导致了弹性常数 C_{44}、C_{66} 的线性减小，对高压下 ZnO 的相变起了决定性作用，与其它文献得到的结论一致[8,13,15]。*B*4 结构 ZnO 的弹性常数 C_{44}、C_{66} 的这种变化导致了 *B*4→*B*1 的相变。从表 3 中可以明显看出，本工作的计算结果和实验结果符合较好。

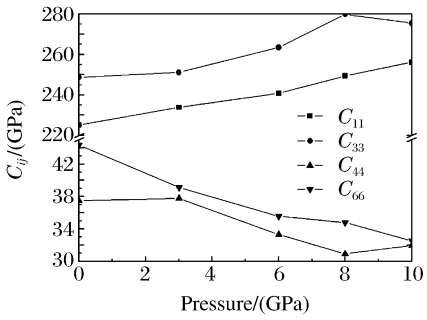


图 2 LDA 近似下的 *B*4 结构 ZnO 的弹性常数随压强的变化曲线

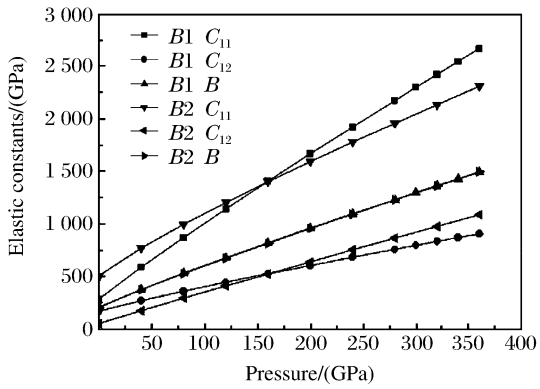
Fig. 2 The elastic constants of *B*4 phase ZnO versus pressure within LDA approach

表 3 0 GPa 下 *B*4 结构 ZnO 的弹性常数

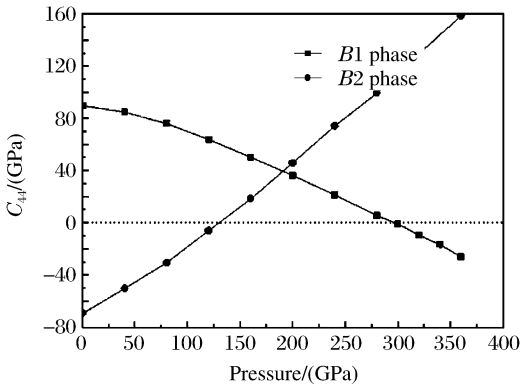
Table 3 The elastic constant for ZnO in *B*4 phase under 0 GPa within LDA approach

C_{ij}	Present work	Experiment	Other calculation
C_{11}/(GPa)	225	208[13],207～209[15]	231[8]
C_{33}/(GPa)	249	210[13],209～221[15]	183[8]
C_{44}/(GPa)	38	43[13],44.1～46.1[15]	72[8]
C_{66}/(GPa)	44	43.8[13],44.5～44.6[15]	60[8]

*B*1、*B*2 结构 ZnO 的不同弹性常数随压强的变化如图 3 所示，0 GPa 时，*B*2 相的 C_{11} 大于 *B*1 相，C_{12} 小于 *B*1 相。*B*1、*B*2 结构的弹性常数 C_{11} 和 C_{12} 均随压强的增大而增大，且 *B*1 相弹性常数 C_{11} 的增加速率大于 *B*2 相，C_{12} 的增加速率小于 *B*2 相。立方晶体弹性模量的计算公式为 $B=(2/9)(C_{11}+C_{12}+2C_{13}+C_{33}/2)$，ZnO 的 *B*1 相和 *B*2 相弹性模量的计算结果如图 3 所示，弹性模量 *B* 满足关系式 $C_{12}<B<C_{11}$，可以看出随着压强的增大近似线性增加，*B*1 相、*B*2 相的弹性模量的计算结果相差不大，可能是因为 *B*1 相和 *B*2 相同属于 m-3m 点群，具有相同的宏观对称性。



(a) C_{11}, C_{22} and *B*



(b) C_{44}

图 3 LDA 近似下的 *B*1、*B*2 结构 ZnO 的不同弹性常数随压强的变化

Fig. 3 The calculated pressure dependence of C_{ij} and *B* for *B*1, *B*2 phase ZnO within LDA approach

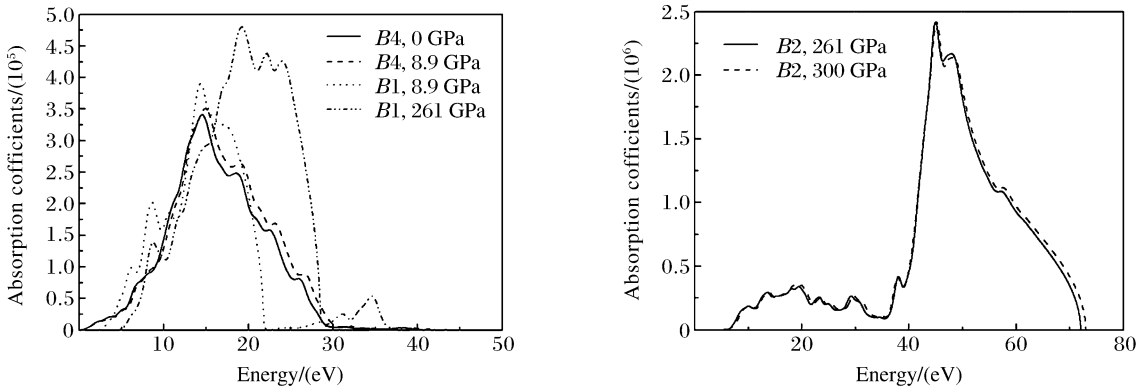
ZnO 的 $B1$、$B2$ 结构均为立方晶体,所以只有 3 个独立的弹性常数:C_{11}、C_{12} 以及 C_{44}。立方晶体的稳定条件为 $C_{11}-C_{12}>0$,$C_{11}+2C_{12}>0$ 和 $C_{44}>0$。由图 3 可以很容易地看出,在所有压强下,均满足条件 $C_{11}-C_{12}>0$ 和 $C_{11}+2C_{12}>0$。低压下,$B1$ 相的 $C_{44}>0$,满足稳定条件,为稳定结构;$B2$ 相的 $C_{44}<0$,不满足稳定条件,为非稳定结构。$B1$ 相的 C_{44} 随着压强的增大近似呈线性减小,而 $B2$ 相的 C_{44} 近似增大,当压强增加到一定值后,$B1$ 相的 $C_{44}<0$,不满足稳定条件,$B2$ 相的 C_{44} 在一定压强下大于零,满足稳定条件,相应地在高压下 $B2$ 相是稳定结构,对应着在一定压强下发生 $B1\rightarrow B2$ 相变。相对而言,$B1$ 相是 ZnO 的低压相,而 $B2$ 相是高压相,和理论上预言的相变是一致的[7-8,10-11]。

3.4　高压下吸收光谱的研究

本工作中 LDA 与 GGA 近似下吸收光谱的计算结果相差不大,所以吸收光谱的计算仅给出 LDA 近似下的结果。一般来说,固体宏观光学响应函数可以由光的复介电常量 $\varepsilon(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+i\varepsilon_2(\omega)$ 或复折射率 $N(\omega)=n(\omega)+iK(\omega)$ 来描述,其中 $\varepsilon_1=n^2-K^2$,$\varepsilon_2=2nK$,利用直接跃迁概率的定义和 Krames-Kronig 色散关系,可以推导出晶体的介电函数虚部、实部、反射系数、吸收系数以及光电导等等[26]。下面,仅讨论其吸收系数随压强的变化。其中吸收系数的计算公式为

$$\alpha(\omega)=\sqrt{2}\omega\left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)}-\varepsilon_1(\omega)\right]^{1/2}$$

式中:ω 为角频率。吸收系数的计算公式反应了能级之间电子跃迁所产生光谱的发光机理,计算吸收光谱时采用的压强分别为 0、8.9、261 和 300 GPa。各种结构 ZnO 的吸收光谱性质是由其晶体结构决定的,其中 $B1$ 相、$B2$ 相 ZnO 的晶体结构是各向同性,而 $B4$ 相 ZnO 的晶体结构是各向异性。所以,$B1$ 相、$B2$ 相 ZnO 的吸收光谱是各向同性,而 $B4$ 相 ZnO 的吸收光谱是各向异性。图 4 给出的是多晶 ZnO 的吸收光谱。



(a) $B4$ phase under 0,8.9 GPa and phase $B1$ under 8.9,261 GPa　　(b) $B2$ phase ZnO under 261,300 GPa

图 4　LDA 近似下的 ZnO 在不同压强下的吸收光谱

Fig. 4　The absorption spectrum of ZnO under pressure within LDA approach

由图 4 可以看出,8.9 GPa 下 $B4$ 结构的吸收谱宽度约为 30 eV,而 $B1$ 结构约为 22 eV,$B4$ 结构的吸收谱宽度比 $B1$ 结构的窄。261 GPa 下 $B2$ 结构的吸收谱宽度约为 66 eV。高压下 ZnO 的吸收光谱均位于紫外波段,且随压强的增大均表现出蓝移特征,由于 $B1$ 结构计算的压强跨度最大,所以其蓝移最为明显。随着压强的增大,各 ZnO 相的吸收谱均有增强的趋势[14,16]。不同结构 ZnO 的吸收光谱的主要吸收峰位置有所不同:$B4$ 相位于 14.5 eV,$B1$ 相位于 14 eV,$B2$ 相位于 45 eV,且吸收峰随着压强的变化逐渐移动。ZnO 的这种特征可用于高压下紫外光器件的研制。

4　结　论

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法(PWP),应用 LDA(局域密度近似)和 GGA(广义梯度近

似),研究了 ZnO 在高压下的相变、弹性性质以及吸收光谱随压强的变化,其中 LDA 近似相对简单,实际计算中更加快捷,与实验结果符合较好。本工作中系统研究了 ZnO 不同相的结构随压强的变化;通过其焓随压强的变化曲线给出了相变压强;分析了其弹性常数随压强的变化,并研究了这种变化与相变的关系;给出了高压下其吸收光谱随压强的变化。为今后 ZnO 相变机理、高压下其吸收光谱的实验研究,以及高压下紫外器件的制作提供了理论依据及参考,并对于其它类似的相变计算研究具有参考意义。

References:

[1] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers [J]. Science, 2001, 292 (5523): 1897-1899.

[2] Nomura K, Ohta H, Ueda K, et al. Thin-Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semiconductor [J]. Science, 2003, 300(5623): 1269-1272.

[3] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, et al. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices [J]. J Appl Phys, 2005, 98(4): 041301.

[4] Ahuja R, Fast L, Eriksson O, et al. Elastic and High Pressure Properties of ZnO [J]. J Appl Phys, 1998, 83(12): 8065-8067.

[5] Desgreniers S. High-Density Phases of ZnO: Structural and Compressive Parameters [J]. Phys Rev B, 1998, 58(21): 14102-14105.

[6] Liu H Z, Tse J S, Mao H K. Stability of Rocksalt Phase of Zinc Oxide under Strong Compression: Synchrotron X-Ray Diffraction Experiments and First-Principles Calculation Studies [J]. J Appl Phys, 2006, 100(9): 093509.

[7] Jaffe J E, Snyder J A, Lin Z J, et al. LDA and GGA Calculations for High-Pressure Phase Transitions in ZnO and MgO [J]. Phys Rev B, 2000, 62(3): 1660-1665.

[8] Zaoui A, Sekkal W. Pressure-Induced Softening of Shear Modes in Wurtzite ZnO: A Theoretical Study [J]. Phys Rev B, 2002, 66(17): 174106.

[9] Karzel H, Potzel W, Köfferlein M, et al. Lattice Dynamics and Hyperfine Interactions in ZnO and ZnSe at High External Pressures [J]. Phys Rev B, 1996, 53(17): 11425-11438.

[10] Amrani B, Chiboub I, Hiadsi S, et al. Structural and Electronic Properties of ZnO under High Pressures [J]. Solid State Commun, 2006, 137(7): 395-399.

[11] Cui S X, Feng W X, Hu H Q, et al. Structural and Electronic Properties of ZnO under High Pressure [J]. J Alloys Comp, 2009, 476(1-2): 306-310.

[12] Serrano J, Romero A H, Manjón F J, et al. Pressure Dependence of the Lattice Dynamics of ZnO: An *Ab Initio* Approach [J]. Phys Rev B, 2004, 69(9): 094306.

[13] Decremps F, Zhang J Z, Li B S, et al. Pressure-Induced Softening of Shear Modes in ZnO [J]. Phys Rev B, 2001, 63 (22): 224105.

[14] Sun J, Wang H T, He J L, et al. *Ab Initio* Investigations of Optical Properties of the High-Pressure Phases of ZnO [J]. Phys Rev B, 2005, 71(12): 125132.

[15] Carlotti G, Fioretto D, Socino G, et al. Brillouin Scattering Determination of the Whole Set of Elastic Constants of a Single Transparent Film of Hexagonal Symmetry [J]. J Phys: Condensed Matter, 1995, 7(48): 9147-9153.

[16] Karazhanov S Z, Ravindran P, Kjekshus A, et al. Electronic Structure and Optical Properties of ZnX (X=O, S, Se, Te): A Density Functional Study [J]. Phys Rev B, 2007, 75(15): 155104.

[17] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the Castep Code [J]. J Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717-2744.

[18] He K H, Zheng G, Chen G, et al. First Principles Study of the Elastic, Electronic and Optical Properties of CdO under Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2007, 21(3): 299-304. (in Chinese)
何开华,郑 广,陈 刚,等. 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 [J]. 高压物理学报, 2007, 21(3): 299-304.

[19] Chen Q L, Tang C Q, Zheng G. First-Principles Study of TiO_2 Anatase (101) Surfaces Doped with N [J]. Phys B: Condens Mat, 2009, 404(8-11): 1074-1078.

[20] He K H, Zheng G, Chen G, et al. Effects of Single Oxygen Vacancy on Electronic Structure and Ferromagnetism for V-Doped TiO_2 [J]. Solid State Communications, 2007, 144(1-2): 54-57.

[21] Ceperley D M, Alder B J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method [J]. Phys Rev Lett, 1980, 45(7): 566-569.

[22] Perdew J P, Zunger A. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems [J]. Phys Rev B, 1981, 23(10): 5048-5079.

[23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865-3868.

[24] Vanderbilt D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism [J]. Phys Rev B, 1990, 41(11): 7892-7895.

[25] Monkhorst H J, Pack J D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations [J]. Phys Rev B, 1976, 13(12): 5188-5192.

[26] Shen X C. The Optical Property of Semiconductor [M]. Beijing: Science Press, 1992: 7-10. (in Chinese)
沈学础. 半导体光学性质 [M]. 北京: 科学出版社, 1992: 7-10.

First-Principle Study on the Structural, Elastic Properties and Absorption Spectra on ZnO under High Pressure

WANG Qing-Bo[1,2], ZHENG Guang[1,2], HE Kai-Hua[1,2], CHEN Qi-Li[1,2], YU Li[1,2], LONG Guang-Zhi[1,2], ZENG Zhong-Liang[1,2]

(1. *School of Mathematics and Physics, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan* 430074, *China*;
2. *Institute of Material Modeling and Computational Physics, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan* 430074, *China*)

Abstract: The structural, elastic properties and absorption spectra of ZnO in wurtzite($B4$), NaCl($B1$) and CsCl($B2$) structures are studied by plane wave pseudo-potential (PWP) method. The method is based on the density functional theory (DFT) within the local-density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) approaches. The calculation gives out the respective structural phase transition pressures for two transitions ($B4 \rightarrow B1$, $B1 \rightarrow B2$). We investigate the behavior of the elastic constants C as function of pressure and show the relation between the behavior and the phase transition. The blue shifts of absorption spectrum of ZnO under high pressure are found. Comparing the results between experiment and computation, we can find that the calculation by LDA is in better agreement with the experiment.

Key words: ZnO; density functional theory; elastic properties; absorption spectrum