

# 闪锌矿 ZnSe 电子结构的第一性原理

王 风<sup>1</sup>, 程志梅<sup>2,3</sup>, 刘高斌<sup>3</sup>

1. 重庆师范大学初等教育学院, 重庆 400700
2. 重庆师范大学教育科学学院, 重庆 400047
3. 重庆大学物理学院, 重庆 400044

**摘要** 采用基于密度泛函理论 (DFT) 框架下的第一性原理平面波赝势 (PWP) 方法, 计算了闪锌矿结构 ZnSe 晶体的晶格常数、能带结构、态密度以及电荷布居, 计算结果表明, 闪锌矿结构的 ZnSe 是一种直接带隙半导体材料, 其下价带主要由 Zn 3d 电子贡献, 上价带主要由 Se 4p 电子形成, 导带主要来自于 Zn 4s 电子以及 Se 原子最外层电子, Zn 原子与 Se 原子之间形成的是包含弱离子键的共价键, 净电荷值分别为  $0.14e$  和  $-0.14e$ 。

**关键词** 闪锌矿 ZnSe; 平面波赝势方法; 电子结构; 第一性原理

**中图分类号** O562.4

**文献标识码** A

**文章编号** 1000-7857(2010)24-0053-04

## The First Principles of the Electronic Structures of Sphalerite ZnSe

WANG Feng<sup>1</sup>, CHENG Zhimei<sup>2,3</sup>, LIU Gaobin<sup>3</sup>

1. College of Elementary Education, Chongqing Normal University, Chongqing 400700, China
2. College of Education Sciences, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China
3. College of Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China

**Abstract** The electronic structure of sphalerite ZnSe was calculated by the method of the Plane Wave Pseudopotential (PWP) of the first principles with Density Functional Theory (DFT), including crystal lattice constant, energy band structure, density of states and Mulliken population. The calculation results show that ZnSe is a direct-band-gap semiconductor material, with the lower valence band composed of Zn 3d, the top valence band composed of Se 4p, the conduction band mainly from the Zn 4s and the outermost electrons of Se. A weak ionic bond covalent bond exists between Zn and Se atoms with net charges of  $0.14e$  and  $-0.14e$ .

**Keywords** sphalerite ZnSe; plane wave pseudopotential; electronic structures; first principles

### 0 引言

ZnSe 是 II-VI 族半导体材料中非常重要的一种。它有两种不同的结构, 即闪锌矿和纤锌矿结构。ZnSe 是一种很好的发光材料, 具有有别于硅基半导体材料的直接跃迁型能带结构, 禁带宽度为  $2.7eV$  (也有文献报道为  $2.67eV$ <sup>[1]</sup>), 其发光光谱正好位于蓝光范围, 因而在制造蓝色光致、电致发光等装置中有着重要的应用<sup>[2-5]</sup>。同时, ZnSe 有着较宽的透光范围 ( $0.5\sim 2.2\mu m$ )<sup>[6-8]</sup>、较高的发光效率<sup>[9-10]</sup>和较低的吸收系数, 成为

近年来研制蓝绿光发光二极管<sup>[11]</sup>的热门材料。正是由于 ZnSe 具有如此优良的电光特性和广泛的应用前景, 越来越受到人们的广泛关注和倾力研究<sup>[12-17]</sup>。作为制作中低功率红外和激光系统的光学器件, ZnSe 广泛应用于材料加工、医学、天文学和红外夜视等领域中, 而且在科学研究、教学、激光技术、放射量测定以及电信、电子等生产领域中也有着重要的应用。另外, ZnSe 对热冲击具有很高的承受能力, 这使它成为高功率 CO<sub>2</sub> 激光器系统中的最佳光学材料。近几年来, 由于 ZnSe

收稿日期: 2010-03-30; 修回日期: 2010-11-26

基金项目: 重庆市自然科学基金项目 (CSTC-2007BB4137)

作者简介: 王风, 副教授, 研究方向为凝聚态物理理论, 电子信箱: wfcq@sohu.com

可调的光电特性, 又进一步掀起了人们对 ZnSe 半导体纳米材料的研究热潮<sup>[18-20]</sup>。目前, 对 ZnSe 材料的研究主要侧重于实验方面, 本文采用基于密度泛函理论 (DFT)<sup>[21]</sup> 框架下的第一性原理平面波赝势 (PWP) 方法对 ZnSe 晶体的电子结构进行计算, 以期对 ZnSe 的有关实验及应用研究起到一定的指导意义和积极作用。

## 1 计算模型与方法

### 1.1 计算模型

闪锌矿结构的 ZnSe 类似于金刚石结构, 其空间群为  $F-43M(216)$ 。每个 ZnSe 晶胞中包含 4 个 Zn 原子和 4 个 Se 原子, Zn 和 Se 各自按面心立方密堆排列, 两者沿空间对角线方向相互移动四分之一体对角线长套构而成, 互为四面体的体心。晶格常数  $a=b=c=0.5668\text{nm}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。模型采用  $1\times 1\times 1$  的超晶胞进行计算。

### 1.2 计算方法

本文的所有计算工作均采用从头算量子力学程序 CASTEP 软件包<sup>[22]</sup> 完成, 它是目前较准确的电子结构计算程序。而 Kohn-Sham 方程<sup>[23]</sup> 则是基于密度泛函理论的第一性原理计算的理论基础:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r)\phi_i(r) \quad (1)$$

$$V_{\text{KS}}(\rho(r)) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{\text{XC}}(\rho(r))}{\delta \rho(r)} \quad (2)$$

$$[-\nabla^2 + V_{\text{KS}}(\rho(r))] \phi_i(r) = E_i \phi_i(r) \quad (3)$$

其中,  $\rho(r)$  为粒子数密度函数,  $\phi_i(r)$  为单粒子的波函数,  $E_{\text{XC}}(\rho(r))$  为交换-关联能量泛函,  $E_{\text{XC}}(\rho(r))$  可以采取局域密度近似 (Local Density Approximation, LDA) 和广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA), 其具体的构造方法为

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho(r)) = \int \rho(r) \varepsilon_{\text{XC}}(\rho(r)) dr \quad (4)$$

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}(\rho(r)) = \int \rho(r) \varepsilon_{\text{XC}}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (5)$$

其中,  $\varepsilon_{\text{XC}}(\rho(r))$  为密度为  $\rho$  的均匀电子气的交换-关联能。为提高计算的准确性, 本文采用广义梯度近似的 PBE (Perdew-Burke-Emerhof)<sup>[24]</sup> 泛函处理交换-关联能, 电子波函数通过一组平面波基矢展开, 离子实与价电子之间的相互作用采用超软赝势 (USPP) 描述。为确保计算速度并力求满足计算精度, 在倒易 K 空间中, 平面波截止能量 (cut-off energy) 取 650eV, 测试计算结果表明, 进一步增加平面波截止能量对计算结果的影响可以忽略。布里渊区积分计算采用  $4\times 4\times 4$  的 Monkhorst-pack 型的特殊 k 点网格<sup>[25-26]</sup> 对全布里渊区求和, 快速傅里叶变换为  $48\times 48\times 48$ 。能量的收敛标准为每个原子  $5.0\times 10^{-6}\text{eV}$ , 原子间相互作用力的收敛标准为  $0.01\text{eV/nm}$ , 内应力的收敛标准为  $0.02\text{GPa}$ , 原子最大位移的收敛标准为  $5.0\times 10^{-5}\text{nm}$ 。参与计算的 ZnSe 价态电子包括 Zn 原子的  $3d^{10}4s^2$  电子和 Se 原子的  $4s^24p^4$  电子。

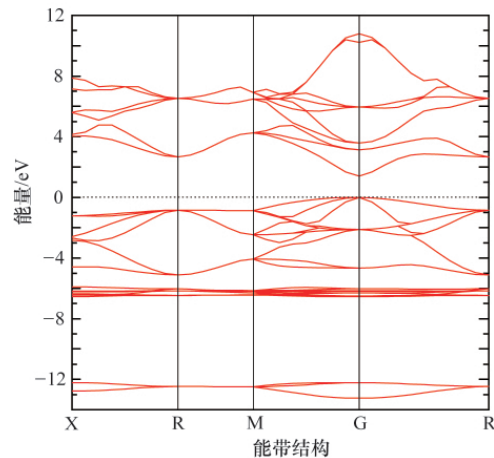
## 2 结果与讨论

### 2.1 几何结构优化

首先, 对 ZnSe 晶胞进行了几何结构的优化。优化后的 ZnSe 多粒子系统的最低能量为  $-7913.39\text{eV}$ , 此时晶胞处于最稳态, 与最稳态结构所对应的晶胞体积为  $0.18136\text{nm}^3$ ; 计算所得的 ZnSe 晶格常数为  $a=b=c=0.5660\text{nm}$ , 仅与实验值<sup>[27]</sup> 相差 0.14%, 这说明本文所采用的计算方法是合理的, 计算结果是正确的, 计算中所选取的参数设置是可靠的。

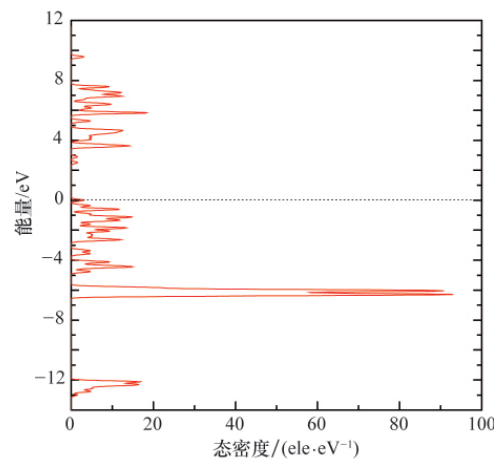
### 2.2 能带结构与态密度

基于优化后的晶体结构, 本文计算了闪锌矿结构的 ZnSe 的能带结构、总电子态密度 (DOS) 和分态密度 (PDOS)。图 1 为计算所得的 ZnSe 沿布里渊区高对称点方向上的能带结构和总态密度分布图, 费米能级被确定在能量零点。



(a) 能带结构

(a) Band structure



(b) 总电子态密度

(b) Density of states

图 1 ZnSe 的能带结构和总电子态密度分布  
Fig. 1 Band structure and density of states of sphalerite ZnSe

由图 1 可知, 闪锌矿结构的 ZnSe 是一种直接带隙半导体材料, 导带底和价带顶部都位于布里渊区中心 G 点处, 直接带隙宽度为  $1.404\text{eV}$ , 与实验值  $2.67\text{eV}$ <sup>[1]</sup> 相比明显偏小。一般

认为,导致这种计算结果偏差的原因主要是因为采用广义梯度近似(或局域密度近似)下的密度泛函理论计算基态能带时,对电子与电子之间的交换-关联能作用处理不足引起的<sup>[28-29]</sup>。但是,这并不影响对 ZnSe 电子结构的理论分析。事实上,可以适当引入剪刀修正因子(scissors)进行调整,可使带隙宽度与实验值很好地符合。

从图 2 可以看出,闪锌矿 ZnSe 的价带基本上可以分为 3 个区域,即-6.54~-5.88eV 的下价带、-5.11~0eV 的上价带,以及位于-13.24~-12.20eV 的价带。其中,位于-13.24~-12.20eV 的价带主要由 Se 原子的 4s 电子贡献,还包含极少量的 Zn 原子的 4s 电子的贡献。在 Se 的分态密度图中,该价带峰形较尖锐,且略高于其他峰,表明 Se 原子的 4s 电子在此处的定域性较强,由于它与其他两个价带之间的相互作用较弱,因而对 ZnSe 的整体性质影响不大。由图 2 可知,下价带主要是由 Zn 原子的 3d 电子贡献,还包括少量 Se 原子的 4p 态,此处峰形特别尖锐,明显高出其他峰一大截,表明对应于下价带的本征态主要是由 Zn 原子的 3d 轨道组成,该价带上的电子局域性非常强,有效质量相对较大。

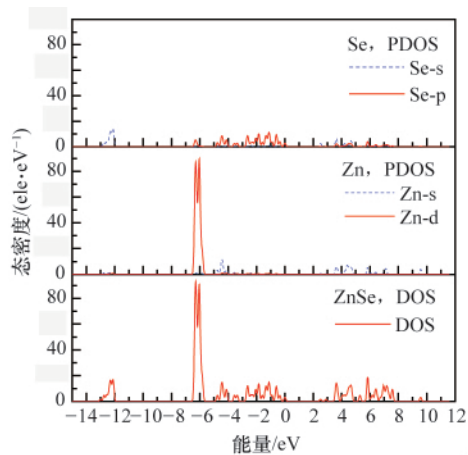


图 2 ZnSe 的分态密度和总态密度分布

Fig. 2 Partial density of states and total density of states of sphalerite ZnSe

结合图 3 中的 ZnSe 的 DOS 及 Zn 原子和 Se 原子的 PDOS(上价带与导带部分)可以看出,上价带主要是由 Se 原子的 4p 电子形成,包含少量的 Zn 原子的 4s 电子,两者在-4.92~-3.96eV 能量区间存在较强的相互作用,出现了较强的杂化现象。ZnSe 的导带主要来自于 Zn 原子的 4s 电子及 Se 原子最外层电子的贡献,对 Se 原子而言,在导带的低能区,4s

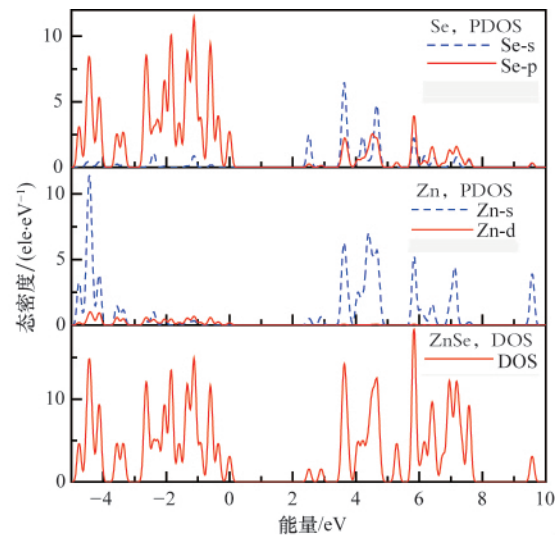


图 3 ZnSe 的分态密度和总态密度分布(上价带与导带部分)

Fig. 3 Partial density of states and total density of states of sphalerite ZnSe (for the part of the top valence band and conduction band)

电子表现得较为突出,在导带的高能区,4p 电子相比之下所做的贡献多一些。因此,ZnSe 的带隙宽度主要取决于上价带中 Se 原子的 4p 电子的最高能量和导带中 Se、Zn 原子的 4s 电子的最低能量。

### 2.3 Mulliken 布居分析

布居(population)<sup>[30-31]</sup>是指电子在各原子轨道上的分布,布居分析可以了解分子中原子的成键、电荷分布和转移等。

表 1 为 ZnSe 的 Zn 原子和 Se 原子的电子布居,由表可知,Zn 原子在优化前的价电子构型为 3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>,优化后的价电子构型为 3d<sup>9.98</sup>4s<sup>0.77</sup>,优化后,定域在 Zn 原子的电子数为 11.86,失去电荷 0.14e。Se 原子在优化前的价电子构型为 4s<sup>2</sup>4p<sup>4</sup>,优化后的价电子构型为 4s<sup>1.58</sup>4p<sup>4.55</sup>,优化后,定域在 Se 原子的电子数为 6.14,得到电荷 0.14e。由此可以看出,Zn 原子失去电子,为电子的给与体,Se 原子得到电子,为电子受主。Zn 原子与 Se 原子之间的距离很近,其键长约为 0.245nm。Zn 给出了大部分 4s 轨道的电子,虽然 Zn 原子的 3d 轨道上的电子定域性强,但仍然有部分电子与 Se 原子的 4p 轨道成键,从而使得 Zn 原子因失去部分电子而带有 0.14e 的正电荷,Se 原子因得到部分电子而带有 0.14e 的负电荷。从总体上看,Zn 原子与 Se 原子之间形成的是包含弱离子键的共价成分较高的共价键,其化学式为 Zn<sup>0.14</sup>Se<sup>-0.14</sup>。

表 1 Zn 原子和 Se 原子的 Mulliken 布居分析

Table 1 Mulliken population analysis of Zn and Se atoms

原子种类	s 轨道电子	p 轨道电子	d 轨道电子	f 轨道电子	总电子	电荷/e
Zn	0.77	1.11	9.98	0.00	11.86	0.14
Se	1.58	4.55	0.00	0.00	6.14	-0.14

### 3 结论

本文采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波赝势方法对 ZnSe 晶体的电子结构进行了研究, 计算得到了闪锌矿结构的 ZnSe 的晶格常数、能带结构、态密度以及电子布居。计算结果表明, 闪锌矿结构的 ZnSe 是一种直接带隙半导体材料, 导带底和价带顶都位于布里渊区中心  $G$  点处。由能带结构及态密度分析可知, 下价带主要由 Zn 原子的 3d 电子贡献, 其局域性强, 有效质量大; 上价带主要由 Se 原子的 4p 电子形成; 而导带主要来自于 Zn 原子的 4s 电子以及 Se 原子最外层电子。通过布居分析得到, Zn 原子与 Se 原子之间形成的是包含弱离子键的共价键, 净电荷值分别为  $0.14e$  和  $-0.14e$ 。

#### 参考文献 (References)

- [1] 谌达宇, 王建宝. 光生电压谱方法对 ZnSe/GaAs 异质结导带偏移的研究[J]. 复旦学报: 自然科学版, 1997, 36(3): 295-300.  
Chen Dayu, Wang Jianbao. *Journal of Fudan University: Natural Science Edition*, 1997, 36(3): 295-300.
- [2] Nakamura S. A bright future for blue/green LEDs[J]. *Circuits and Devices Magazine*, 1995, 11(3): 19-23.
- [3] Akimoto K, Miyajima T, Mori Y. Electroluminescence from a ZnSe p-n Junction Fabricated by Ion Implantation[J]. *Jpn J Appl Phys, Part 2*, 1989, 28(4): 528-530.
- [4] Migita M, Taike A, Yamamoto H. ZnSe p-n junctions produced by metalorganic molecular-beam epitaxy [J]. *Journal of Applied Physics*, 1990, 68(2): 880-882.
- [5] Cardona M. Fundamental reflectivity spectrum of semiconductors with Zinc-Blende structure [J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, 32(10): 2151-2155.
- [6] Pejova B, Grozdanov I. Three-dimensional confinement effects in semiconductor zinc selenide quantum dots deposited in thin-film form[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 90(1): 35-46.
- [7] Wang W Z, Geng Y, Yan P, et al. A novel mild route to nanocrystalline selenides at room temperature [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(16): 4062-4063.
- [8] Brus L E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1983, 79(11): 5566-5571.
- [9] Nirmal M, Brus L. Luminescence photophysics semiconductor nanocrystals [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1999, 32(5): 407-414.
- [10] Burda C, Link S, Mohamed M, et al. The relaxation pathways of CdSe nanoparticles monitored with femtosecond Time-Resolution from the visible to the IR assignment of the transient features by carrier quenching [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(49): 12286-12292.
- [11] Murase N, Gao M Y. Preparation and photoluminescence of water dispersible ZnSe nanocrystals[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(30): 3898-3902.
- [12] 顾庆天, 魏景谦, 吕孟凯, 等. 高质量 ZnSe 单晶的研究 [J]. 人工晶体学报, 1998, 27(3): 2387-241.  
Gu Qingtian, Wei Jingqian, Lu Mengkai, et al. *Journal of synthetic crystals*, 1998, 27(3): 237-241.
- [13] Manuel C, Ruprecht H. Optical properties of some compound semiconductors in the 36-150-eV region [J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 1970, 1(6): 2605-2612.
- [14] Fazio A, Caldas M J, Zunger A. Many-electron multiplet effects in the spectra of 3d impurities in heteropolar semiconductors [J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 1984, 30(6): 3430-3455.
- [15] Bevilacqua G, Martinelli L, E E Vogel. Jahn-Teller effect and the luminescence spectra of  $V^{2+}$  in ZnS and ZnSe [J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.66.155338.
- [16] Karazhanov S Z, Ravindran P, Kjekshus A, et al. Electronic structure and optical properties of  $Zn_x$  ( $x=O, S, Se, Te$ ): A density functional study [J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.155104.
- [17] 姜燕, 杨盛谊, 张秀龙, 等. 基于 ZnSe 的有机-无机异质结电致发光器件[J]. 物理学报, 2006, 55(9): 4860-4864.  
Jiang Yan, Yang Shengyi, Zhang Xiulong, et al. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(9): 4860-4864.
- [18] Malik M A, Revaprasadu N, O'Brien P. Air-stable single-source precursors for the synthesis of chalcogenide semiconductor nanoparticles [J]. *Chem Mater*, 2001, 13(3): 913-920.
- [19] Hwang C S, Cho I H. Characterization of the ZnSe/ZnS core shell quantum dots synthesized at various temperature conditions and the water soluble ZnSe/ZnS quantum dot [J]. *Bull Kor Chem Soc*, 2005, 26(11): 1776-1782.
- [20] Dalpian G M, Chelikowsky J R. Self-Purification in semiconductor nanocrystals [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.96.226802.
- [21] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. *Phys Rev*, 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [22] Segall M D, Lindan P J D, M J Probert, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2002, doi: 10.1088/0953-8984/14/11/301.
- [23] Kohn W, Sham L J Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Phys Rev*, 1965, 140(4A): 1133-1138.
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [25] Monkhorst, H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys Rev B*, 1976, 13(12): 5188-5192.
- [26] Pack J D, Monkhorst H J. "Special points for Brillouin-zone integrations"-A reply[J]. *Phys Rev B*, 1977, 16(4): 1748-1749.
- [27] Zakharov O, Rubio A, Blase X, et al. Quasiparticle band structures of six II-VI compounds: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, and First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method [J]. *J Phys: Condens Matter*, 1997, doi: 10.1088/0953-8984/9/4/002.
- [29] Stampfl C, Van-de-Walle C G. Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation[J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(8): 5521-5535.
- [30] Mulliken R S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I[J]. *J Chem Phys*, 1955, 23(10): 1833-1840.
- [31] Segall M D, Shah R, C J Pickard, et al. Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials [J]. *Phys Rev B*, 1996, 54(23): 16317-16320.

(责任编辑 朱宇)