

高压下 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 的光学和力学性能

邓丽娟, 冯国英*, 张弘, 杨火木, 杨超, 戴深宇

四川大学电子信息学院, 激光微纳工程研究所, 四川 成都 610065

摘要 ZnSe 是 II-VI 族重要的半导体材料, 在常温常压下是闪锌矿结构, 在高压下会发生相变转变为岩盐矿结构。将过渡金属离子掺杂在 ZnSe 晶体中可以有效获得中红外区域的激光增益介质和光电材料。主要研究了高压对 Cr^{2+} 掺杂 ZnSe 半导体材料性质的影响。基于密度泛函理论的第一性原理, 计算了掺杂剂 (Cr^{2+}) 的引入对 ZnSe 相变压强的影响, 以及高压环境下 ZnSe 和 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体的电子结构、光学性能和力学性能的变化。 Cr^{2+} 掺杂降低了 ZnSe 从闪锌矿到岩盐矿结构的相变压强, 并且掺杂浓度越高, 相变压强越低。分析了 ZnSe 和 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 的电子结构和光学性能, 高压下晶体由半导体性质转变为金属性质。环境压力和高压下计算得到的弹性常数均满足稳定性条件, 验证了晶体结构的机械稳定性。同时, 高压下晶体较大的体积模量、剪切模量和杨氏模量说明岩盐矿结构具有更大的硬度和更高的稳定性。

关键词 材料; $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$; 高压; 相变; 金属性

中图分类号 O521+.2

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.1003002

Optical and Mechanical Properties of $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ Under High Pressure

Deng Lijuan, Feng Guoying*, Zhang Hong, Yang Huomu, Yang Chao, Dai Shenyu

*Institute of Laser and Micro/Nano Engineering, College of Electronics and Information Engineering,
Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China*

Abstract ZnSe is an important semiconductor material of II-VI group. It exhibits a zinc blende (ZB) structure at room temperature and pressure, and the phase transition into a rock salt (RS) structure occurs under high pressure. Doping transition metal ions (TM^{2+}) into the ZnSe crystal can effectively produce laser gain media and photoelectric materials in the mid-infrared region, which exhibit important research significance. This study mainly deals with the effect of high pressure on the properties of the Cr^{2+} -doped ZnSe semiconductors. Further, the effect of dopant (Cr^{2+}) on the phase transition pressure of ZnSe and the changes of electronic structures, optical properties, and mechanical properties of ZnSe and $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ are calculated under high pressure using the first-principles calculations based on the density functional theory. The introduction of the dopant (Cr^{2+}) reduces the phase transition pressure of ZnSe from ZB structure to RS structure, and this trend continues with a further increase in the doping concentration. The electronic structures and optical properties of ZnSe and $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ are evaluated under high pressure, and ZnSe is found to shift from exhibiting semiconductor properties to exhibiting metal properties under high pressure. The calculated elastic constants of the crystals satisfy the stability conditions under both ambient and high pressure. Meanwhile, the large bulk modulus, shear modulus, and Young's modulus of the crystal under high pressure indicate that the RS structure exhibits considerable hardness and stability and is remarkably resistant to deformation under external influences.

Key words materials; $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$; high pressure; phase transition; metallicity

OCIS codes 160.4670; 160.6990; 160.3380; 160.4760

1 引言

压力是决定材料性质的一个基本热力学变量,

它可以影响材料的微观结构、原子间静电相互作用、电子轨道和化学键合等^[1]。一些特殊材料, 比如超导材料^[2]、超硬材料^[3]、能源材料^[4]和特种化学材

收稿日期: 2019-02-01; 修回日期: 2019-05-28; 录用日期: 2019-06-13

基金项目: 国家自然科学基金(11574221, 61505129)

* E-mail: guoing_feng@scu.edu.cn

料^[5],都可以通过高压手段获得。而静压系统的发展对高压实验提供了更多的发展空间,例如金刚石压砧已经实现了超过1 TPa的静压^[6]。在实验技术发展的同时,理论计算对于研究材料在高压方面的性质具有很大影响。近年来,国内外研究人员在理论上研究了各种材料在高压环境的性质:Hamdi等^[7]利用 ABINIT 软件包计算了 ZnSe 的振动、热弹性性能及相变压强与压强的关系;Bilge 等^[8]使用 VASP(Vienna *Ab-initio* Simulation Package)软件包计算了 ZnS 的相变、力学性能与压强的关系;Peng 等^[9]利用 CASTEP (Cambrige Serial Total Energy Package)软件包,采用平面波赝势,对高压下 CdO 的晶体结构、相变和弹性性能进行了第一性原理计算;随后,ZrSiO₄ 高压相的晶格参数、弹性常数和稳定性^[10]以及 MoSi₂ 的高压弹性各向异性、声速和热力学特性^[11]也被预测出。2017年,Zhang 等^[12]基于第一性原理研究了 Y₂O₃ 在高压下的结构、力学和热力学特性。这些材料在高压下的理论预测和计算为实验开展提供了一定的理论和数据支撑。

ZnSe 半导体材料具有较宽的带隙,在可见-红外波长范围内的透过性能良好,是制备光电器件的理想材料。自 ZnSe 晶体^[13] 的高压相变被发现以来,ZnSe 晶体的相变已成为实验^[14-15] 和理论^[16-17] 研究的重点之一。一些外部因素,如离子掺杂^[18]、环境压力^[19]、晶体温度^[20] 等会影响 ZnSe 晶体的发光特性。过渡金属离子(TM²⁺)掺杂的 ZnSe 晶体^[21-22] 具有光学声子截断能量低、发射截面大、吸收和发射带宽等一系列完美的特性,可以制备应用于中红外区域的激光增益介质和光电材料。

通常,ZnSe 晶体在室温和大气压下能保持稳定的闪锌矿结构,但在高压下则会发生相变,转变为岩盐矿结构。笔者在之前的研究中对闪锌矿结构的 ZnSe 和 Cr²⁺:ZnSe 在高压下的光学性质进行了详

细分析^[23],但尚未对高压相变后岩盐矿结构的 ZnSe 和 Cr²⁺:ZnSe 的各种性质进行研究。基于密度泛函理论的第一性原理,本文首先通过计算 Cr²⁺:ZnSe 的缺陷形成能来证实掺杂的可行性;其次,计算了 ZnSe 和 Cr²⁺:ZnSe 在高压下的相变压强;然后,在大气压和高压下研究了 ZnSe 和 Cr²⁺:ZnSe 的电子结构,并预测了高压对其光学性质的影响;最后,用满足稳定性条件的弹性常数验证了结构的力学稳定性,其他参数的计算则反映了高压对材料力学性质的影响。

2 计算方法

基于密度泛函理论的第一性原理,使用 VASP 软件包,采用缀加投影波赝势,以及广义梯度近似(GGA)的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)交换关联函数进行计算。图 1 是 ZnSe 晶体的最小立方结构,闪锌矿结构和岩盐矿结构中均有 4 个 Zn 原子和 4 个 Se 原子。对 ZnSe 的最小立方结构进行 2×1×1、2×2×1、2×2×2 倍的扩胞,分别获得 16 个、32 个和 64 个原子的超晶胞模型。使用 64 个原子的 ZnSe 超晶胞来代表 ZnSe 晶体。计算中使用的所有 ZnSe 超晶胞都是三维周期性的,每个 Zn 原子的原子环境是相同的,即 Zn 原子的位置在三维上是等效的。因此,Cr²⁺:ZnSe 的模型通过将 1 个 Cr 原子随机替代 1 个 Zn 原子来实现。64 个、32 个和 16 个原子的 ZnSe 超晶胞均有一个 Zn 原子被 Cr 原子替换,这样就建立了掺杂浓度(质量分数,下同)分别为 3.13%、6.25% 和 12.5% 的 Cr²⁺:ZnSe 晶体模型,分别表示为 Cr²⁺:ZnSe-3.13%、Cr²⁺:ZnSe-6.25% 和 Cr²⁺:ZnSe-12.5%。在整个计算过程中,使用的平面波截断能量是 450 eV,每个原子上的总能量和力分别收敛到小于 1×10⁻⁷ eV 和 1×10⁻⁷ eV·m⁻¹,Monkhorst-Pack 类型的 k 点网格是 4×4×4。

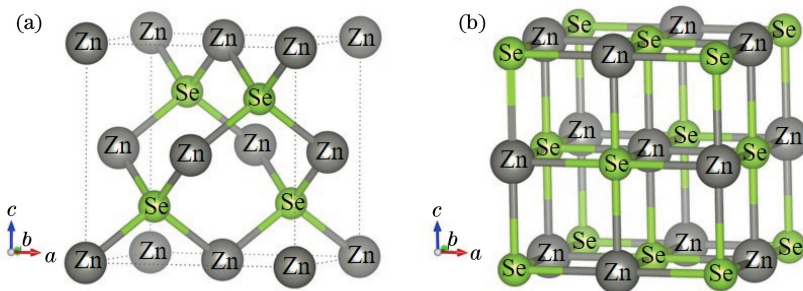


图 1 ZnSe 晶体的最小立方结构。(a)闪锌矿结构;(b)岩盐矿结构

Fig. 1 Smallest cubic structures of ZnSe crystal. (a) Zinc blende structure; (b) rock salt structure

表 1 是优化后的 ZnSe 和 Cr²⁺:ZnSe 立方晶胞的晶格常数 a 、 b 、 c 的值,在优化过程中所有原子都收敛到了它们的平衡位置。由于 Cr 原子的引入,不同掺杂浓度 Cr²⁺:ZnSe 的晶格常数都发生了轻微

变化,Cr 原子和 Se 原子之间的键长随掺杂浓度增加也出现了变短的现象,而晶格常数和 Cr-Se 键长的这些变化必然会改变晶体的电子结构和光学性质。

表 1 结构优化后的 ZnSe 和 Cr²⁺:ZnSe 立方超胞的晶格常数以及 Cr-Se 键长

Table 1 Lattice constants and Cr-Se bond lengths of ZnSe and Cr²⁺:ZnSe cubic supercells after structural optimization

Structure	Crystal	$a / (10^{-10} \text{ m})$	$b / (10^{-10} \text{ m})$	$c / (10^{-10} \text{ m})$	Cr-Se bond length / (10^{-10} m)
	ZnSe	11.482	11.482	11.482	
Zinc blende structure	Cr ²⁺ :ZnSe-3.13%	11.472	11.472	11.472	2.392
	Cr ²⁺ :ZnSe-6.25%	11.466	11.466	5.732	2.389
	Cr ²⁺ :ZnSe-12.5%	11.458	5.722	5.722	2.388
	ZnSe	10.745	10.745	10.745	
Rock salt structure	Cr ²⁺ :ZnSe-3.13%	10.740	10.740	10.740	2.508
	Cr ²⁺ :ZnSe-6.25%	10.751	10.751	5.333	2.502
	Cr ²⁺ :ZnSe-12.5%	10.834	5.309	5.309	2.485

3 分析与讨论

掺杂晶体的形成能(E_{form})可以用来评估掺杂的稳定性和可行性,Cr²⁺:ZnSe 形成能的计算公式为^[24-25]

$$E_{\text{form}} = E_{\text{doped}} - E_{\text{pure}} + \mu_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Cr}}, \quad (1)$$

式中: E_{doped} 为掺杂了 Cr 原子的晶胞的能量; E_{pure} 为 ZnSe 晶胞的能量; μ_{Zn} 和 μ_{Cr} 分别为 Zn 原子和 Cr 原子的化学势。Se 原子的化学势 μ_{Se} 与其他原子的关系为^[26]

$$\begin{cases} \mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{Se}} = \mu_{\text{ZnSe}} \\ \mu_{\text{Cr}} + \mu_{\text{Se}} = \mu_{\text{CrSe}} \end{cases}, \quad (2)$$

式中: μ_{ZnSe} 为 ZnSe 晶体的势能; μ_{CrSe} 为 CrSe 晶体的势能。

原子的化学势取决于材料的生长环境和满足的边界条件^[25],但是 $\mu_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Cr}} = \mu_{\text{ZnSe}} - \mu_{\text{CrSe}}$ 为常数。计算得到的 Cr²⁺:ZnSe-3.13%、Cr²⁺:ZnSe-6.25%和 Cr²⁺:ZnSe-12.5%的形成能分别为 1.10, 1.11, 1.08 eV,说明了 Cr 掺杂 ZnSe 晶体可以通过实验制备^[24]。

在平衡状态下,材料的吉布斯自由能($G=U+PV+TS$)最低,其中 G 为吉布斯自由能, U 为系统的热力学能, P 为压强, V 为体积, T 为温度, S 为熵。在 0 K 下,最稳定相结构的焓值($H=U+PV$)最低,其中 H 为焓。通过对闪锌矿和岩盐矿结构焓值的计算来探究 ZnSe 和 Cr²⁺:ZnSe 的相变压强^[23],相变压强的计算结果如表 2 所示,纯 ZnSe 从闪锌矿结构到岩盐矿结构的相变压强为 14.09 GPa,

随着 Cr²⁺ 的引入,ZnSe-3.13%、Cr²⁺:ZnSe-6.25%和 Cr²⁺:ZnSe-12.5%的相变压强分别降低到 11.85, 10.63, 9.07 GPa。掺杂剂 Cr²⁺ 的引入降低了闪锌矿结构的相变压强,并且相变压强随着掺杂浓度的增加而降低。这种现象主要是由 Cr 的引入对晶体晶格常数的影响造成的。对于闪锌矿结构,Cr²⁺ 掺杂浓度越大,晶格常数 a 越小;而对于岩盐矿结构,掺杂浓度越大,晶格常数 a 越大。高压通过改变材料的体积效应来有效地改变物质的结构及性能,因此,对于掺杂浓度越大的晶体,从闪锌矿结构转变到岩盐矿结构需要的压强就越小。

表 2 ZnSe 和不同掺杂浓度 Cr²⁺:ZnSe 的相变压强

Table 2 Phase transition pressures of ZnSe and Cr²⁺:ZnSe with different doping concentrations

Crystal	Phase transition pressure /GPa
ZnSe	14.09
Cr ²⁺ :ZnSe-3.13%	11.85
Cr ²⁺ :ZnSe-6.25%	10.63
Cr ²⁺ :ZnSe-12.5%	9.07

为了探究高压相变对 ZnSe 和 Cr²⁺:ZnSe 电子结构的影响,首先计算并绘制了常压和高压环境下 ZnSe 和 Cr²⁺:ZnSe-3.13% 晶体在布里渊区高对称点 G 、 F 、 Q 、 Z 、 G 处的能带结构,如图 2 所示。在 0 GPa 下,ZnSe 晶体的稳定结构是闪锌矿结构,能带结构呈现出半导体特性;在 15 GPa 的高压下,ZnSe 晶体岩盐矿结构的价带与导带出现了交叠,能带结构表现出类似金属的性质。对比图 2(b)、(d)可知,Cr 的掺杂加剧了价带和导带的重叠,说明 Cr 的引入会增加岩盐矿结构的金属性。

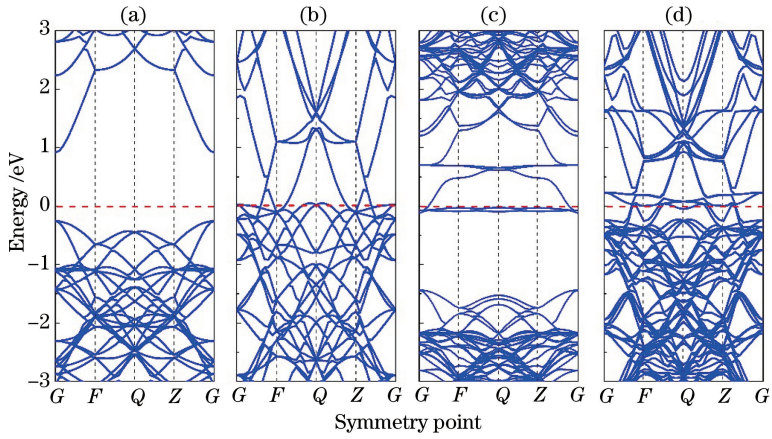


图 2 ZnSe 和 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}-3.13\%$ 的能带结构。(a) 0 GPa 时闪锌矿 ZnSe 的能带结构;(b) 15 GPa 时岩盐矿 ZnSe 的能带结构;(c) 0 GPa 时闪锌矿 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}-3.13\%$ 的能带结构;(d) 15 GPa 时岩盐矿 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}-3.13\%$ 的能带结构

Fig. 2 Band structures of pure ZnSe and $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}-3.13\%$. (a) Band structure of ZnSe with zinc blende structure calculated at 0 GPa; (b) band structure of ZnSe with rock salt structure calculated at 15 GPa; (c) band structure of $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}-3.13\%$ with zinc blende structure calculated at 0 GPa; (d) band structure of $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}-3.13\%$ with rock salt structure calculated at 15 GPa

随后,计算了 ZnSe 和 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}-3.13\%$ 分别在 0 GPa 和 15 GPa 下的态密度,结果如图 3 所示。图 3(a)中 ZnSe 闪锌矿结构的价带边缘主要由 Se-p 贡献,导带边缘主要由 Zn-s 贡献,带隙约为 1.17 eV,因此 ZnSe 闪锌矿结构具有半导体特性。这与之前 GGA 计算的结果接近,但低于 2.67 eV 的实验值,这种在带隙计算中的低估是由密度泛函方法本身的缺陷造成的。当 Zn 原子被 Cr 原子取代后,带隙中出现杂质带(IBs),如图 3(c)所示,IBs 是由 Cr-d 轨道产生的。Cr-d 轨道的态密度如图 4(a)所示,当 Cr 原子取代 ZnSe 晶体中的 Zn 原子作为杂质时,过渡金属的原子环境是四面体对称的。四面体晶场将 Cr^{2+} 的五重简并能级 ^5D 分裂成三重态 $^5\text{T}_2$ (d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx})和双重态 ^5E (d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$),双重态 ^5E 是基态。 $^5\text{T}_2$ 和 ^5E 能级间的跃迁在红外光谱范围,这也是 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 材料在红外波段吸收和发光的原因。在 15 GPa 的高压下,ZnSe 和 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}-3.13\%$ 呈岩盐矿结构,且稳定存在,这种情况下的态密度如图 3(b)、(d)所示。图 3(b)中 ZnSe 的价带顶越过了费米面,导带与价带发生交叠,呈现出金属性。Cr 原子在 ZnSe 岩盐矿结构中的原子环境是八面体对称的,受八面体晶场的影响,Cr-d 轨道能级同样分裂为两组简并能级,即三重态 $^5\text{T}_2$ 和双重态 ^5E ,如图 4(b)所示,此时的三重态 $^5\text{T}_2$ 是基态。高压相变后,ZnSe 和 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}-3.13\%$ 晶体由半导体性质转变为金属性,同时 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体中 Cr^{2+} 的原子环境变化导致 d 轨道能级分裂。

吸收系数(α)可用来表示 ZnSe 和 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体的光学性质。吸收系数的计算公式为

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1]^{1/2}, \quad (3)$$

式中: ω 为频率; c 为真空中的光速; ϵ_1 为介电函数的实部; ϵ_2 为介电函数的虚部。计算得到的 ZnSe 和 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}-3.13\%$ 的吸收系数如图 5 所示。图 5(a)是 ZnSe 在 0 GPa 和 15 GPa 下的吸收系数,插图是低能区的放大图,15 GPa 下 ZnSe 的吸收系数在低能区略微变大。在 15 GPa 下, $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}-3.13\%$ 的吸收系数在低能区出现明显增大的现象,如图 5(b)所示。晶体的吸收系数在低能区增大也是金属性的一个表现。由于 Cr^{2+} 的掺杂,常压下 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}-3.13\%$ 晶体在较低能区出现了附加吸收峰,吸收峰的中心位置在 1706 nm,位于中红外波段。而在高压下, $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}-3.13\%$ 晶体在可见-红外波段的吸收系数明显增大,进一步说明了 Cr 掺杂加剧了晶体的金属性。在高压下,相对于 ZnSe 岩盐矿晶体, $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体价带和导带之间的交叠加剧,这是高压下 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体在可见-红外波段的吸收比 ZnSe 明显增强的主要原因。

固体材料的力学性能和稳定性可以通过弹性常数进行表征。为了研究 ZnSe 和 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 的稳定性,本文计算了二阶弹性常数 C_{ij} (C_{ij} 是用 Voigt 符号表示的二阶四秩张量的第 i 行第 j 列的元素)。在立方晶体中,只有三个独立的弹性常数,即 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 。在常压下,机械稳定性的标准是弹性常

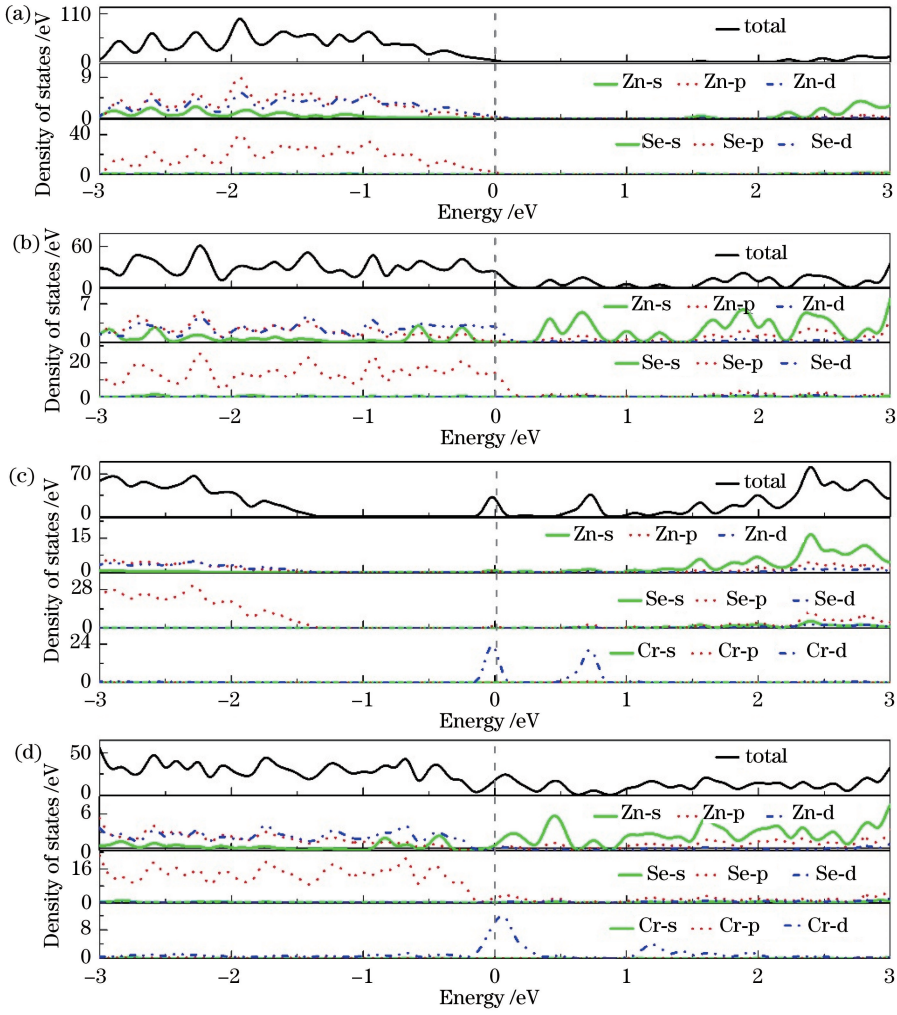


图 3 ZnSe 和 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe-3.13\%}$ 的态密度。0 GPa 下计算得到的 ZnSe。(a) 0 GPa 时闪锌矿 ZnSe 的态密度；(b) 15 GPa 时岩盐矿 ZnSe 的态密度；(c) 0 GPa 时闪锌矿 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe-3.13\%}$ 的态密度；(d) 15 GPa 时岩盐矿 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe-3.13\%}$ 的态密度
 Fig. 3 Densities of states of pure ZnSe and $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe-3.13\%}$. (a) Density of states of ZnSe with zinc blende structure calculated at 0 GPa; (b) density of states of ZnSe with rock salt structure calculated at 15 GPa; (c) density of states of $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe-3.13\%}$ with zinc blende structure calculated at 0 GPa; (d) density of states of $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe-3.13\%}$ with rock salt structure calculated at 15 GPa

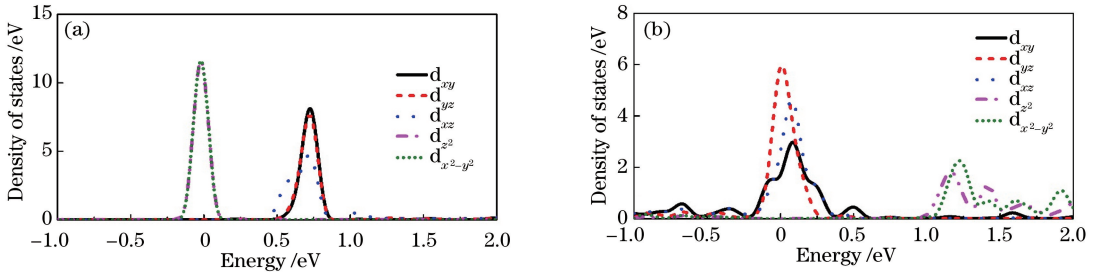


图 4 Cr-d 轨道的态密度。(a) 0 GPa(闪锌矿结构)；(b) 15 GPa(岩盐矿结构)
 Fig. 4 Density of state of Cr-d orbit. (a) 0 GPa (zinc blende structure); (b) 15 GPa (rock salt structure)

数必须满足 Born 稳定性标准,即

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \end{cases} \quad (4)$$

在高压情况下,弹性常数则需要满足新的机械稳定性条件^[27],即

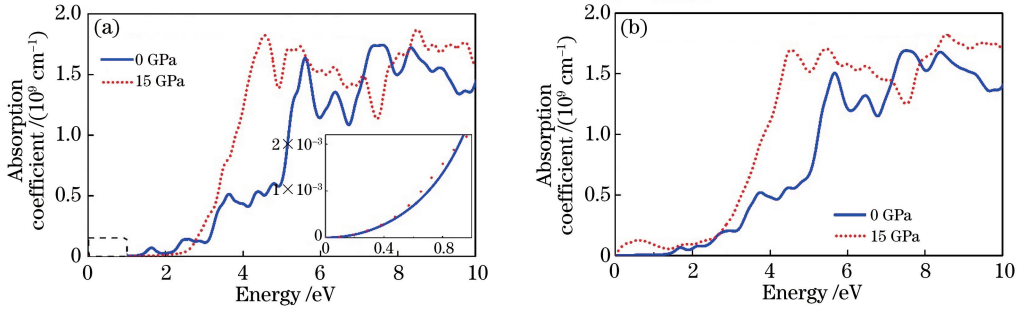


图 5 计算得到的 ZnSe 和 Cr²⁺:ZnSe-3.13% 的吸收系数。

(a) 0 GPa 和 15 GPa 下 ZnSe 的吸收系数(插图是低能区的放大图);(b) 0 GPa 和 15 GPa 下 Cr²⁺:ZnSe-3.13% 的吸收系数

Fig. 5 Calculated absorption coefficients of pure ZnSe and Cr²⁺:ZnSe-3.13%. (a) Absorption coefficients of ZnSe at 0 GPa and 15 GPa (illustration is amplified image in low energy region); (b) absorption coefficients of Cr²⁺:ZnSe-3.13% at 0 GPa and 15 GPa

$$\begin{cases} C_{11} + 2C_{12} + p > 0 \\ C_{44} - p > 0 \\ C_{11} - C_{12} - 2p > 0 \end{cases}, \quad (5)$$

式中: p 为外加高压。

另一个表征固体材料的力学性能和稳定性的重要参数是 Kleinman^[28] 引入的内部应变参数(ζ),该参数描述了由宏观应变引起的阳离子和阴离子晶格的相对位置,计算公式为^[29]

$$\zeta = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}}. \quad (6)$$

晶体的体积模量(B)是材料的宏观性质,反映了材料对外界压力的抵抗能力,计算公式为

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}. \quad (7)$$

晶体的剪切模量(G)根据希尔的平均值计算,用来评估晶体中的方向键合,其值越大表示定向键合越强。 G 的计算公式为

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R), \quad (8)$$

式中: G_V 和 G_R 是由 Voigt 和 Reuss 给出的剪切模

表 3 ZnSe 和 Cr²⁺:ZnSe-3.13% 在 0 GPa(闪锌矿结构)和 15 GPa(岩盐矿结构)的弹性常数

Table 3 Elastic constants of ZnSe and Cr²⁺:ZnSe-3.13% at 0 GPa (zinc blende structure) and 15 GPa (rock salt structure)

Structure	Crystal	C ₁₁ /GPa	C ₁₂ /GPa	C ₄₄ /GPa	ζ	B /GPa	G /GPa	E /GPa
Zinc blende structure	ZnSe	80.98	45.87	37.61	0.68	57.57	27.70	71.61
	Cr ²⁺ :ZnSe-3.13%	80.39	45.57	37.22	0.68	57.18	27.44	70.97
Rock salt structure	ZnSe	115.65	48.03	37.88	0.55	70.57	36.20	92.74
	Cr ²⁺ :ZnSe-3.13%	111.52	48.56	39.71	0.57	69.55	36.18	92.50

4 结 论

基于密度泛函理论的第一性原理,本文计算了掺杂剂(Cr²⁺)的引入对 ZnSe 的高压相变压强、电子结构和光学性质的影响。Cr²⁺:ZnSe 晶体形成能的计算证实了掺杂结构的可靠性和可行性。通过不

量,即

$$G_V = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}), \quad (9)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}. \quad (10)$$

此外,本文还计算了杨氏模量(E),公式为

$$E = \frac{9BG}{3B + G}. \quad (11)$$

ZnSe 和 Cr²⁺:ZnSe-3.13% 的弹性常数和参数如表 3 所示。在 0 GPa 压强下,闪锌矿结构 ZnSe 和 Cr²⁺:ZnSe-3.13% 的弹性常数满足(4)式;在 15 GPa 高压下,岩盐矿结构 ZnSe 和 Cr²⁺:ZnSe 的弹性常数满足(5)式。这说明在本文中优化的晶体结构是弹性稳定的。晶体发生相变后,岩盐矿结构的体积模量变大,晶体的可压缩性变低。剪切模量是剪切变形抗力的度量,并且定向结合强时它的值较大,岩盐矿结构对剪切变形具有更大的抵抗力。此外,岩盐矿结构的杨氏模量也相对较高,这就意味着岩盐矿结构更加坚硬,高压相变后晶体的强度变大了。

同压强下焓值的计算,获得了相变压强,ZnSe 从闪锌矿结构到岩盐矿结构发生相变的压强是 14.09 GPa,Cr²⁺ 的掺杂会降低相变压强,并且掺杂浓度越高,相变压强越低。对 ZnSe 和 Cr²⁺:ZnSe 在高压下的电子结构进行分析后可知,ZnSe 在高压下由半导体性质转变为金属性质,同时 Cr²⁺ 的晶体

场也由四面体结构变成八面体结构, Cr-d 轨道原来分裂出的低能级转变为高能级。吸收系数的计算进一步在光学性质上体现了金属性的转变, 在高压环境下, ZnSe 晶体在低能区的吸收系数略微增大, 而 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体在可见-红外波段的吸收明显增强, 这也揭示了高压下晶体可表现出金属性, Cr^{2+} 掺杂加剧了晶体的金属性质。为了了解晶体材料在高压下的力学性能和稳定性, 本文还计算了 ZnSe 和 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 的弹性常数, 以及体积模量、剪切模量和杨氏模量。在环境压力和高压下计算得到的弹性常数均满足稳定性条件, 这也说明本文中优化的晶体结构是稳定的。高压下晶体具有较大的体积模量、剪切模量和杨氏模量, 说明岩盐矿结构的硬度更大, 稳定性更强, 更能抵抗外界因素带来的形变。希望本文的理论工作能对了解激光材料在极端环境下的发光性质提供参考。

参 考 文 献

- [1] Zhang L J, Wang Y C, Lv J, *et al.* Materials discovery at high pressures [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(4): 17005.
- [2] Drozdov A P, Erements M I, Troyan I A, *et al.* Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system [J]. *Nature*, 2015, 525(7567): 73-76.
- [3] Huang Q, Yu D L, Xu B, *et al.* Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability [J]. *Nature*, 2014, 510(7504): 250-253.
- [4] Spaulding D K, Weck G, Loubeyre P, *et al.* Pressure-induced chemistry in a nitrogen-hydrogen host-guest structure [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5739.
- [5] Pickard C J, Salamat A, Bojdys M J, *et al.* Carbon nitride frameworks and dense crystalline polymorphs [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(9): 094104.
- [6] Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L, Solopova N A, *et al.* Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond [J]. *Science Advances*, 2016, 2(7): e1600341.
- [7] Hamdi I, Aouissi M, Qteish A, *et al.* Pressure dependence of vibrational, thermal, and elastic properties of ZnSe: an *ab initio* study [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(17): 174114.
- [8] Bilge M, Kart S Ö, Kart H H, *et al.* B3-B1 phase transition and pressure dependence of elastic properties of ZnS [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 111(2/3): 559-564.
- [9] Peng F, Liu Q, Fu H Z, *et al.* First-principles calculations on phase transition and elasticity of CdO under pressure [J]. *Solid State Communications*, 2008, 148(1/2): 6-9.
- [10] Dutta R, Mandal N. Structure, elasticity and stability of reidite (ZrSiO_4) under hydrostatic pressure: a density functional study [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 135(2/3): 322-329.
- [11] Sun S P, Li X P, Wang H J, *et al.* Prediction on anisotropic elasticity, sound velocity, and thermodynamic properties of MoSi_2 under pressure [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 652: 106-115.
- [12] Zhang X, Gui W H, Zeng Q F. First-principles study of structural, mechanical, and thermodynamic properties of cubic Y_2O_3 under high pressure [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(3): 3346-3355.
- [13] Piermarini G J, Block S, Barnett J D, *et al.* Calibration of the pressure dependence of the R_1 ruby fluorescence line to 195 kbar [J]. *Journal of Applied Physics*, 1975, 46(6): 2774-2780.
- [14] Karzel H, Potzel W, Köfferlein M, *et al.* Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures [J]. *Physical Review B*, 1996, 53(17): 11425-11438.
- [15] Lin C M, Chuu D S, Yang T J, *et al.* Raman spectroscopy study of ZnSe and $\text{Zn}_{0.84}\text{Fe}_{0.16}\text{Se}$ at high pressures [J]. *Physical Review B*, 1997, 55(20): 13641-13646.
- [16] Smelyansky V I, Tse J S. Theoretical study on the high-pressure phase transformation in ZnSe [J]. *Physical Review B*, 1995, 52(7): 4658-4661.
- [17] Cui S X, Hu H Q, Feng W X, *et al.* Pressure-induced phase transition and metallization of solid ZnSe [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472(1/2): 294-298.
- [18] Nitsuk Y A, Vaksman Y F. Electrical properties of ZnSe crystals doped with transition elements [J]. *Semiconductors*, 2017, 51(6): 751-754.
- [19] Weinstein B A, Lindberg G P, Gross N. Structural and chemical disorder in semiconductors under pressure: evidence in II-VI's, role of photoactive defects, material predictions [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, 56(5S3): 05FA05.
- [20] Gafarov O, Watkins R, Bernard C, *et al.* Temperature dependence of spectroscopic and electrical properties of $\text{Cr}(\text{Fe}):\text{ZnSe}$ laser active materials [J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10082: 1008226.
- [21] Kong X Y, Ke C J, Hu C F, *et al.* 65 mJ $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ mid-infrared laser at room temperature [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(1): 0101011.

- 孔心怡, 柯常军, 胡呈峰, 等. 65 mJ 室温 $\text{Fe}^{2+} : \text{ZnSe}$ 中红外激光器 [J]. 中国激光, 2018, 45(1): 0101011.
- [22] Bu X B, Shi H X, Cheng Z C, *et al.* Tunable narrow-linewidth Cr:ZnSe laser pumped by thulium-doped fiber laser [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(2): 0201014.
卜祥宝, 师红星, 程昭晨, 等. 掺铥光纤激光器抽运的可调谐窄线宽 Cr:ZnSe 激光器 [J]. 中国激光, 2017, 44(2): 0201014.
- [23] Deng L J, Feng G Y, Dai S Y, *et al.* The phase transition and optical properties of Cr^{2+} -doped ZnSe under high pressure [J]. Results in Physics, 2019, 12: 776-783.
- [24] Pan H, Feng Y P, Wu Q Y, *et al.* Magnetic properties of carbon doped CdS: a first-principles and Monte Carlo study [J]. Physical Review B, 2008, 77(12): 125211.
- [25] Fan S W, Yao K L, Liu Z L. Half-metallic ferromagnetism in C-doped ZnS: density functional calculations [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(15): 152506.
- [26] Dai S Y, Feng G Y, Zhang Y Q, *et al.* The effects of the impurity distribution on the electrical and optical properties of $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ nanowires: first-principles study [J]. Results in Physics, 2018, 8: 628-632.
- [27] Grimvall G, Magyari-Köpe B, Ozoliņš V, *et al.* Lattice instabilities in metallic elements [J]. Reviews of Modern Physics, 2012, 84(2): 945.
- [28] Kleinman L. Deformation potentials in silicon. I. Uniaxial strain [J]. Physical Review, 1962, 128(6): 2614-2621.
- [29] Kanoun M B, Merad A E, Cibert J, *et al.* Properties of strained zinc-blende GaN: first-principles study [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 366(1/2): 86-93.