

# HgS 能带结构和电子态密度的第一性原理研究

董玉静, 高延利

(信阳师范学院华锐学院理工系, 信阳 464000)

**摘要:** 本文采用第一性原理方法研究 HgS 的电子结构。HgS 的直接带隙大小 1.00 eV, 同时基于电子能带结构对 HgS 的电子总态密度和分波态密度进行了计算和分析。研究发现 HgS 的价带主要由 Hg 原子的 5d 与 S 原子的 3s、3p 态电子构成; 导带主要是 Hg 原子的 5p 态与 S 原子的 3p 电子构成。计算结果符合实验结果。

**关键词:** 硫化汞; 能带结构; 电子态密度; 分波态密度

**中图分类号:** O521.21

**文献标识码:** A

## First principles study of HgS band structure and electronic state density

Dongyujing<sup>1</sup>, gaoyanli<sup>2</sup>

(The technique department of xinyang normal universityhuarui college, Xinyang 464000)

**Abstract:** The electronic structure of HgS by first principle method in this paper. The direct band gap size of 1 eV HgS. Based on the electronic band structure of HgS electronic density of States and partial density of states are calculated and analyzed. The study found that the valence band of HgS is mainly composed of Hg atom 5d and S atom 3s, 3p electronic states constitution; the conduction band is mainly 3p electronic 5p states of Hg and S. The calculated results accord with the experimental results.

**Key words:** HgS; band structure; density of States; partial density of states

## 0 引言

II-VI族半导体纳米材料由于在电子、生物、涂料和制药等行业具有广阔的应用前景而引起人们的广泛关注<sup>[1-7]</sup>其中, 硫化汞纳米材料以其突出的光电性能而备受关注。此外由于 Hg 系硫化物在压力的作用下结构会从闪锌矿转变成 NaCl 型结构而金属化这一性质, 使其成了最近几十年实验和理论研究的热点问题。在 2003 年刘金库和吴庆生<sup>[8]</sup>在室温下以人工活性膜为模板控制合成硫化汞纳米晶体, 通过 X 射线衍射图样测出 HgS 属于立方闪锌矿结构, 晶格常数为  $a=b=c=0.56519\text{nm}$ 。2010 年秦德志和张丽<sup>[9]</sup>也对 HgS 的制备和光学性质进行了研究, 也得到 HgS 纳米晶体的晶格参数为  $a=b=c=0.5816\text{nm}$ ., 而郝爱民<sup>[10]</sup>研究了高压下的性质, 重点介绍了其在不同压强下的电子结构变化。此外很多国外学者也对 HgS 研究最多是量子点量子阱<sup>[11]</sup>和光学性质等<sup>[12-14]</sup>进行了研究和探讨。同时, 研究 5d 电子在 Hg 的硫化物性质不同于 Zn 和 Cd 的硫化物性质方面所起的作用也成了人们关注的一个热点问题。

本文采用基于密度泛函理论(DFT)的平面波超软赝势法, 对闪锌矿型 HgS 的能带结构、态密度和光学性质进行了计算, 并与其他文献报道结果进行了对比, 从而为实验分析及应用提供了相关数据。

**作者简介:** 董玉静 (1984-), 女, 讲师, 有机材料光电性质研究. E-mail: dongyujing-001@163.com

## 1 计算方法和理论模型

本文计算采用的是 Accelrys 公司的 Materials Studio 中的 CASTEP 模块进行计算。此模块基于密度泛函方法的从头算量子力学程序：利用平面波赝势方法，将离子势用赝势替代，电子波函数用平面波基矢组展开，电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)进行校正，它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法<sup>[15]</sup>。本文计算的交换关联能采用广义梯度近似(GGA)，计算中平面波截断能  $E_{\text{cut}}$  取为 380eV。自洽场运算中，自洽精度设为每个原子能量收敛至 5.0-6.0eV，作用在每个原子上的力不超过 0.01eV，内应力不大于 0.02GPa。在模型的结构优化中，采用了 BFGS 算法，布里渊区积分采用  $4 \times 4 \times 4$  进行分格。在用超软赝势描述价电子与芯态关系时，Hg 的结构为  $5d^{10}6s^2$ ，价电子取  $5d^{10}$  和  $6s^2$ ，S 的结构为  $3s^23p^4$ ，价电子取  $3s^2$  和  $3p^4$ 。

在通常条件下，HgS 有两种不同的晶体结构。一种是具有六角晶系结构的朱砂相 ( $\alpha$ -HgS)，空间群 P3121，呈红色；另一种是具有闪锌矿结构的亚稳相 ( $\beta$ -HgS)，呈黑色。本文重点介绍了闪锌矿  $\beta$ -HgS 的电子结构和光学性质。

## 2 计算结果和讨论

### 2.1 几何结构优化

在常压下 HgS 是闪锌矿结构，空间群是  $F\bar{4}3m$ 。在本文中采用数据库中的结构为基础利用从头算法对其结构进行优化，经过计算，获得了闪锌矿型 HgS 基态晶格结构，使得整个体系的总能量最小，优化后得到的晶胞参数  $a=b=c=0.6023\text{nm}$ ，与文献[8]的  $a=b=c=0.56519\text{nm}$  和文献[9]  $a=b=c=0.5816\text{nm}$  中的采实验结果的误差分别是 6.0%和 3.4%，与 T.Ohmiya 在 1974<sup>[16]</sup>年给出的结构  $0.58514\text{nm}$  的误差是 2.8%。其角度分别是  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ，其中 Hg 和 S 的键长是  $0.2608\text{nm}$ 。说明计算结果是可信的。图 1 是闪锌矿型 HgS 晶体结构图。

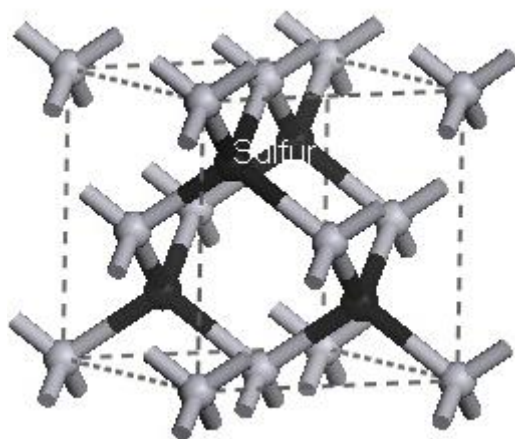


图1 HgS的晶体结构示意图  
Fig.1 Crystal structure of HgS

### 2.2 能带结构

在几何结构优化后，闪锌矿型 HgS 沿布里渊区高对称点方向的能带结构计算结果如图 2 所示。可以看出，闪锌矿型 HgS 属于准直接带隙半导体，最小带隙在 G 点处，计算得到最小带隙为 1.0 eV，与文献[12]计算结果 1.43 eV 比较接近，这是由于计算方法本身在求解

Kohn-Sham 方程时没有考虑体系的激发态,使得价带及其以上的能级位置偏低,但是并不影响计算结果对能带结构和电子结构的分析<sup>[17]</sup>。

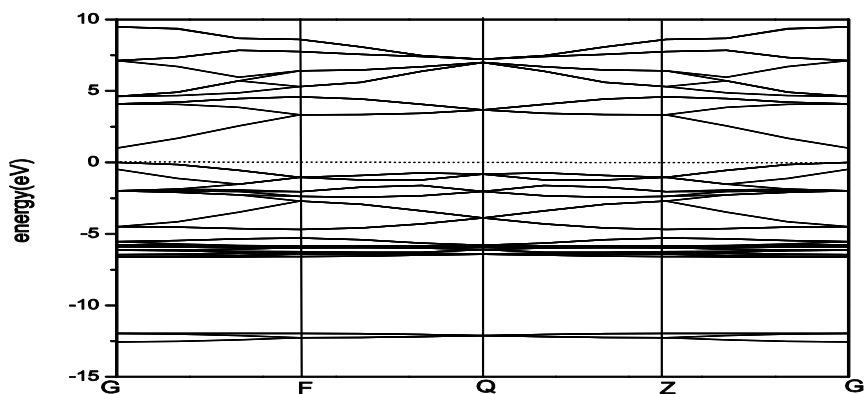


图2 HgS费米面附近的能带结构

Fig.2 The calculated band structure near the Fermi surface of HgS

图3给出了闪锌矿型 HgS 总态密度和 Hg 原子、S 原子各亚层电子的分态密度,从图中分析可知,总的态密度主要分三个区域。在-12.63eV~-11.259eV 的能量范围内, HgS 的低能价带主要是 S 的 3s 态电子构成的;在-6.963eV~0.2697eV 的能量范围内, HgS 的次低能价带主要是 Hg 的 5d 态电子构成的, S 的 3p 态电子有少量贡献; HgS 的高价带主要是 S 的 3p 与 Hg 的 5p 态电子构成;由此可以看出在高价带,虽然按照电子排布顺序可知 Hg 原子的 p 电子能级比 s 电子的能级低,但是他们都属于电子壳层排满状态,在对价带的影响是 p 电子的贡献要大于 s 电子。在 0~8.6943eV 能量范围内, HgS 的导带主要是 Hg 的 5p 态与 S 的 3s 电子构成。因此, HgS 的价带主要由 Hg 的 5d 与 S 的 3s、3p 态电子构成;导带主要是 Hg 的 5p 态与 S 的 3p 电子构成。

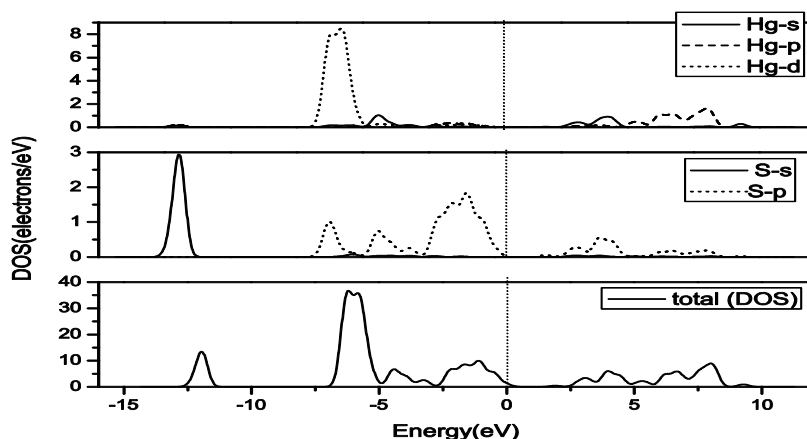


图3 HgS原子的电子总态密度和分波态密度

Fig.3 The density of States and partial density of states of HgS

### 3 总结

本文对 HgS 基于第一性原理的密度泛函方法,利用 Material Studio 软件进行了理论计算。重点研究了其能带结构和电子的总态密度和分波态密度。分析发现: HgS 属于准直接带隙半导体,在费米能附近,禁带宽度为 1.0eV。HgS 的价带主要由 Hg 的 5d 与 S 的 3s、3p 态电子贡献;导带主要是 Hg 的 5p 态与 S 的 3p 电子贡献,在导带区域, p 电子虽然排在电子较低能级,但是比 s (排在较高能级即较外壳层) 的贡献大。这些结果为研究硫化汞的导电性能及参杂性质的研究都提供了参考。

## 95 [参考文献]

- [1] Jiang X C , Xie Y, Qian Y T, et al. Simultaneous In Situ Formation of ZnS Nanowires in a Liquid Crystal Template by irradiation Chem. Mater., 2001, 13 (4) : 1213 -1218
- [2] Li Y. D., Ding Y., Liao H. W. et al. Room-temperature conversion route to nanocrystalline mercury chalcogenides HgE (E = S, Se, Te), [J] J. Phys. Chem. Solids, 1999, 60: 965-968
- 100 [3] 吴庆生, 郑能武等. 氯化铅纳米线的胶束模板诱导合成及其机理研究 [J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(6): 898-900
- [4] QING SHENG WU, NENGWU ZHENG, YA DONG LI, et al. Preparation of Nanosized Semiconductor CdS Particles by Emulsion Liquid Membrane with o-penanthroline as Mobile Carrier [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 172: 199-201
- 105 [5] Gao F , Lu Q Y, Liu X Y, et al. Controlled synthesis of semiconductor PbS nanocrystals and nanowires inside mesoporous silica SBA-15 phase [J] Nano Lett., 2001, 1(12): 743-748
- [6] Zhu, J. J., Liu, S. W., Palchik, O. et al., A novel sonochemical method for the preparation of nanophase sulfides: synthesis of HgS and PbS nanoparticles, [J] J. Solid State Chem., 2000, 153: 342-348
- [7] Zeng J. H., Yang J., Qian Y. T., A novel morphology controllable preparation method to HgS [J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36(1-2): 343-348
- 110 [8] 刘金库, 吴庆生等, 人工活性膜为模板控制合成硫化汞纳米晶 [J]. 高等学校化学学报, 2003, 24 (12) , 2147-2150
- [9] 秦德志, 张丽等, 纳米 HgS/聚苯乙烯复合材料的制备及其光学性质研究 [J] 湖北大学学报 (自然科学版) , 2010, 32(1)
- 115 [10] Hao A M, et al. A study of the electrical properties of HgS under high pressure, [J] Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, 19: 425222 .
- [11] E. Lifshitz, H. Porteanu, A. Glozman, Optically Detected Magnetic Resonance Study of Cds/Hgs/Cds Quantum Dot Quantum Wells [J] J. Phys. Chem. B. 1999, 103: 6870-6875
- [12] Wang H , Zhu J J , A Sonochemical Method for the Selective Synthesis of A -Hgs and B -Hgs Nanoparticles, [J] Ultrasonics Sonochemistry, 2004, 11: 293-300
- 120 [13] JACOB S. WAPLES, I KATHRYN L. NAGY, Dissolution of cinnabar (HgS) in the presence of natural organic matter, [J] Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(6), 1575-1588,
- [14] P. Sreekumari Nair, T. Radhakrishnan, Characterisation of Polystyrene Filled with HgS Nanoparticles, [J] Materials Letters 58 (2004) 361- 364
- 125 [15] M. T. Yin and M. L. Cohen, Microscopic Theory of the Phase Transformation and Lattice Dynamics of Si [J] Phys. Rev. Lett. 1980, 45, 1004 .
- [16] T. Ohmura. Thermal expansion and the phase transformation in mercury sulphide [J] J. Appl. Cryst. 1974. 7, 396-397
- [17] Stampfl C, VandeWalle 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
- 130