

P 掺杂对二维 SiC 光电特性调制的机理

闫万珺^{1,2,*}, 张春红^{1,2}, 覃信茂^{1,2}, 张忠政^{1,2}, 周士芸^{1,2}

¹安顺学院电子与信息工程学院, 贵州 安顺 561000;

²安顺学院航空电子电气与信息网络工程中心, 贵州 安顺 561000

摘要 基于第一性原理, 对不同 P 原子掺杂浓度的二维 SiC 的几何结构、电子结构和光学性质进行了研究。结果表明: 随着 P 掺杂浓度的增加, P 掺杂二维 SiC 的晶格常数变小, 带隙减小; 价带主要由 C-2p, Si-3p 和 P-3p 态电子杂化构成, 导带主要由 Si-3p 态电子构成。P 削弱了 C—Si 键的共价性, 增加了离子性。P 掺杂扩大了二维 SiC 的光吸收范围, 吸收系数和折射率随掺杂浓度的增加而增大, 表明 P 掺杂能有效提高二维 SiC 对可见光和红外光的吸收。

关键词 材料; 二维 SiC; P 掺杂; 光电特性; 第一性原理

中图分类号 O474

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.091603

Modulation Mechanism of P-Doping on Photoelectric Properties of Two-Dimensional SiC

Yan Wanjun^{1,2,*}, Zhang Chunhong^{1,2}, Qin Xinmao^{1,2}, Zhang Zhongzheng^{1,2}, Zhou Shiyun^{1,2}

¹School of Electronic and Information Engineering, Anshun University, Anshun, Guizhou 561000, China;

²Engineering Center of Avionics Electrical and Information Network, Anshun University, Anshun, Guizhou 561000, China

Abstract The geometrical structures, electronic structures and optical properties of the two-dimensional (2D) SiC doped with P with different concentrations are investigated by the first principle method. The results show that, the lattice constant and the bandgap of 2D SiC doped with P gradually decrease with the increase of P doping concentration. The valence band is mainly composed of the hybridization of the electrons of C-2p, Si-3p and P-3p states, while the conduction band is mainly composed of the electrons of Si-3p state. The P doping weakens the covalency and increases the ionic property for the C—Si bond. The P doping expands the optical absorption range of 2D SiC, and makes the absorption coefficient and the refractive index increase with the increase of doping concentration, which indicates that P doping can effectively improve the absorption for both the visible and infrared light.

Key words materials; 2D SiC; P doping; photoelectric properties; first principle

OCIS codes 160.2100; 160.4236; 160.4760

1 引言

碳化硅(SiC)具有禁带宽度大、抗辐射能力强、电子饱和和漂移速度高、击穿场强高等特点,作为一种适用于光电器件、高温电子器件和高频大功率器件的第三代半导体材料,是航空航天、军事、石油勘探、

核能开发等领域电子器件的优选材料之一。随着信息技术的快速发展,传统微电子器件已不能适应现代电子器件发展的需要,发展新型纳米电子器件已迫在眉睫。自石墨烯被成功制备以来^[1],科学界掀起了研究二维(2D)材料的一股热潮。单层二硫化钼(MoS₂)^[2-3]、单层氮化硼(h-BN)^[2,4]、二维黑

收稿日期: 2018-02-11; 修回日期: 2018-04-04; 录用日期: 2018-04-09

基金项目: 贵州省科学技术基金(黔科合J字[2015]2001)、安顺学院博士基金(Asxybsjj201503)、安顺学院创新人才团队(2015PT02)

* E-mail: yanwanjun7817@163.com

磷^[5-6]、二维氧化锌(ZnO)^[7]以及二维 SiC^[2,8]等均成为研究热点。

将 Si 原子置换石墨烯中 C 原子,可以获得二维 SiC。材料设计的主要方法是基于第一性原理,该方法不但可以有效预测材料的结构与性质,还能为研究补充难以获得的参数。基于第一性原理的理论研究已经预测了二维 SiC 具有类石墨烯的蜂窝状结构,且能够稳定存在,是具有 2.52~2.87 eV 直接带隙的半导体材料^[9-10]。在实验制备超薄 SiC 方面,Chabi 等^[11]通过催化碳热还原方法及超声波预处理过程,成功制备了平均厚度为 2~3 nm 的超薄 SiC 结构,包含 7~10 个原子厚度的 SiC 层。超薄 SiC 展现出很多新的电子和光学性质,在纳米电子器件的应用领域具有极大潜力。

掺杂是实现二维半导体能带工程的重要手段之一,在半导体材料中掺入不同杂质可以改变其电性,调控半导体材料的光、电、磁性质,实现高效率发光器件、太阳能电池、自旋电子器件等新型光电子器件的应用^[12-16]。二维 SiC 是具有直接带隙的半导体材料,其带隙宽度为 2.52~2.87 eV,对应于可见光中 433~493 nm(紫光~蓝光)的波长,要实现二维 SiC 半导体材料的广泛应用,必须解决掺杂问题,然而,目前关于二维 SiC 的掺杂研究鲜有报道。P 在元素周期表中位于 Si 的右侧,是常用的掺杂元素之一。研究表明,P 掺杂能够在 4H-SiC 的禁带中引入杂质能级,提高电导率^[17],能够增强 Ca₂Si 半导体材料的光利用率^[18],能够提高二氧化钛(TiO₂)对可见光的吸收能力,增强 TiO₂ 的光催化活性^[19],能提高石墨烯的氧化还原反应以及电催化性能^[20]等。史茹倩等^[17]的研究表明,P 原子掺杂 SiC 时更容易取代 Si 原子的位置。因此,本文利用第一性原理方法,对不同浓度的 P 替位 Si 的几何结构、电子结构和光学性质进行了计算,并根据计算结果分析了 P 掺杂对二维 SiC 光电性能影响的机理,为 P 掺杂二维 SiC 的应用提供了一定的理论依据。

2 计算方法和模型

利用基于密度泛函理论的 CASTEP 程序包^[21]完成计算。计算中采用广义梯度近似(GGA)的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函^[22]来处理电子间的交换关联能,采用超软赝势^[23]处理离子实与电子间的相互作用。选取 C 的 2s²2p²,Si 的 3s²3p²,P 的 3s²3p³ 组态电子作为价电子,其余轨道电子作为

芯电子进行计算。选取的平面波截断能为 410 eV,布里渊区的积分采用 Monkhorst Pack 形式^[24] 6×6×1 高对称 *k* 点方法。采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)方案^[25-28]对 P 掺杂 SiC 超胞进行几何结构优化(固定 *c* 轴),再对优化后的结构进行电子结构和光学性质的计算。

计算用的单层 SiC 5×5×1 超晶胞由 25 个 Si 原子和 25 个 C 原子分别沿 SiC 单胞基矢 *a*、*b* 两个方向扩展 5 个单位得到,Si 原子和 C 原子各自以六边形对称排列。为了避免层间的相互作用,设置层间真空层厚度为 15×10⁻¹⁰ m。对于不同浓度的 P 掺杂,分别用 1~4 个 P 原子替换单层 SiC 中 1~4 个 Si 原子来构成替位式掺杂模型,并标记为 1P-doped、2P-doped、3P-doped、4P-doped,掺杂模型如图 1 所示。P1、P2、P3、P4 分别表示 P 依次替位 Si 的位置。

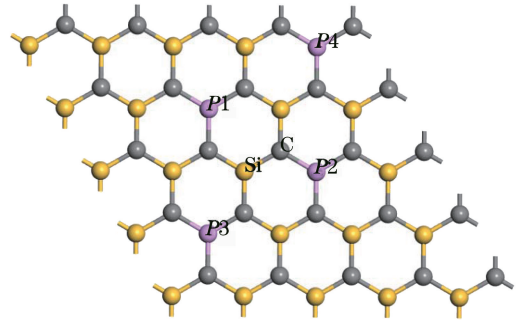


图 1 P 掺杂二维 SiC 的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of P-doped 2D SiC

为了检验 P 替位 Si 后体系的稳定性,计算了掺杂体系的生成吉布斯自由能,其计算公式^[29]为

$$\delta_G = E_{\text{tot}} - \chi_{\text{Si}}\mu_{\text{Si}} - \chi_{\text{C}}\mu_{\text{C}} - \chi_{\text{P}}\mu_{\text{P}}, \quad (1)$$

式中 E_{tot} 为杂质体系每个原子的结合能; χ_i 为掺杂体系中原子 *i* 的摩尔分数($i = \text{Si}, \text{C}, \text{P}$),且满足 $\chi_{\text{Si}} + \chi_{\text{C}} + \chi_{\text{P}} = 1$; μ_i 为原子的化学势($i = \text{Si}, \text{C}, \text{P}$),其中 Si 的化学势是金刚石结构中每个 Si 原子的结合能,C 的化学势是石墨烯中每个 C 原子的结合能,P 的化学势是黑磷中每个 P 原子的结合能。不同浓度 P 掺杂二维 SiC 的生成吉布斯自由能从 0.26 eV·atom⁻¹ 逐渐增大到 0.32 eV·atom⁻¹。可见 P 掺杂二维 SiC 的体系表现出良好的稳定性。

3 计算结果与讨论

3.1 几何结构

表 1 所示为优化后二维 SiC 和不同浓度 P 掺杂后二维 SiC 的晶格常数,其中 Δa 和 Δb 分别为掺杂

前后二维 SiC 的晶格常数之差, a_0 和 b_0 分别为未掺杂二维 SiC 的晶格常数。

从表 1 可知, P 取代 Si 后, 二维 SiC 的晶格常数变小, 并且随着掺杂浓度的增加, 晶格常数逐渐变小, 原因是 P 原子的共价半径 (1.06×10^{-10} m) 比 Si 原子的共价半径 (1.11×10^{-10} m) 小, 且 P 掺入后形

表 1 二维 SiC 优化后的晶格常数

Table 1 Lattice constants of 2D SiC after optimization

Sample	Lattice constant / (10^{-10} m)		$\Delta a/a_0/\%$	$\Delta b/b_0/\%$	Bond length near P / (10^{-10} m)	
	a	b			C—Si	C—P
2D SiC	15.52	15.55	-	-	1.78	-
1P-doped	15.42	15.42	-0.64	-0.84	1.80	1.73
2P-doped	15.40	15.40	-0.77	-0.96	1.80	1.72
3P-doped	15.38	15.37	-0.90	-1.16	1.80	1.72
4P-doped	15.35	15.36	-1.10	-1.22	1.80	1.72

3.2 电子结构

图 2 给出了未掺杂情况下二维 SiC 费米面附近的能带结构和分波态密度(PDOS)。

由图 2 可知, 本征二维 SiC 是直接带隙为 2.60 eV 的半导体材料, 价带顶主要由 C-2p 层电子

成的 C—P 键的键长比 C—Si 键的键长短 0.06×10^{-10} m。此外, 由于 P 原子的掺杂位置不同及浓度变化, a 轴和 b 轴收缩的程度略有不同。杂质原子 P 的引入没有改变二维 SiC 的平面结构, 但晶格常数和原子位置发生了变化, 这会给二维 SiC 的电子结构带来影响。

和 Si-3p 层电子构成, 导带底主要由 Si-3p 层电子构成, 与已有的理论研究结果 2.50 eV^[30] 和 2.55 eV^[31] 相符。

图 3 所示为不同浓度的 P 替位 Si 后二维 SiC 在费米面附近的能带结构。

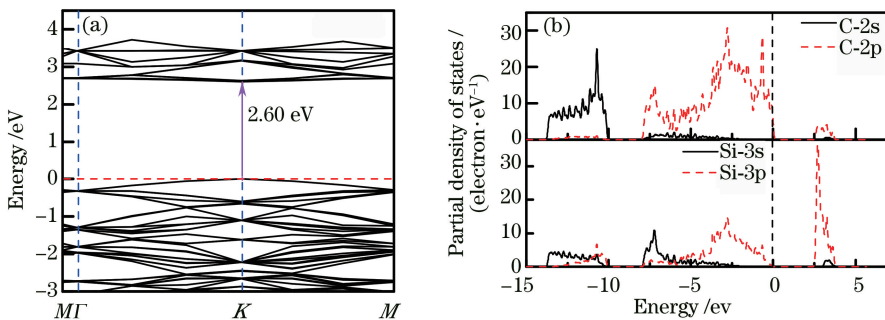


图 2 二维 SiC 费米面附近的电子结构。(a)能带结构;(b)分波态密度

Fig. 2 Electron structure near Fermi plane of 2D SiC. (a) Band structure; (b) partial density of states

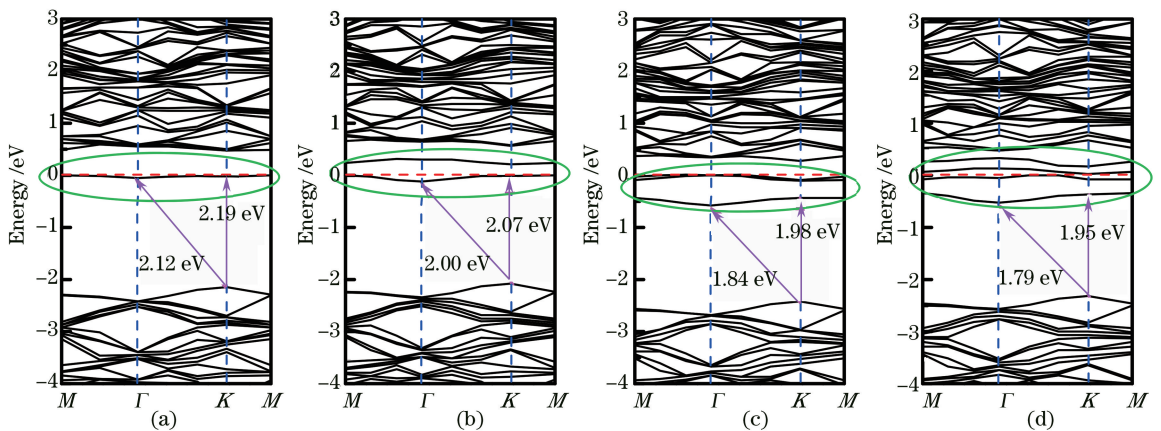


图 3 P 掺杂二维 SiC 在费米面附近的能带结构。(a)掺杂 1P;(b)掺杂 2P;(c)掺杂 3P;(d)掺杂 4P

Fig. 3 Band structure near Fermi plane of P-doped 2D SiC. (a) 1P-doped; (b) 2P-doped; (c) 3P-doped; (d) 4P-doped

图 3 显示 P 替位 Si 后,在导带底附近提供了电子,形成了 n 型掺杂,占据态整体向下移动了约 2 eV。P 掺入后,在价带顶和导带底之间出现了新的杂质能级(图 3 中绿色圈内的能级),且新能级条数与掺入的 P 原子个数完全对应。价带顶仍然位于布里渊区的 k 点,它到杂质能级底的带隙宽度随掺入原子浓度的增加而减小,带隙减小意味着电子发生带间跃迁的几率增加,二维 SiC 对可见光的吸收范围扩大。随着 P 掺入浓度的增大,可供电子占

据的能级数量也相应增多,载流子浓度增大,二维 SiC 的导电性增强。

图 4 所示为不同浓度的 P 替位 Si 后二维 SiC 在费米面附近的分波态密度图。由于掺杂原子对近邻 Si 原子和 C 原子的电子态密度影响较大,为了便于对比,根据所掺入 P 原子的个数,选取了与掺杂原子近邻的 Si 原子和 C 原子的分波态密度进行分析,选取的 Si 原子和 C 原子数与掺入原子个数相同。

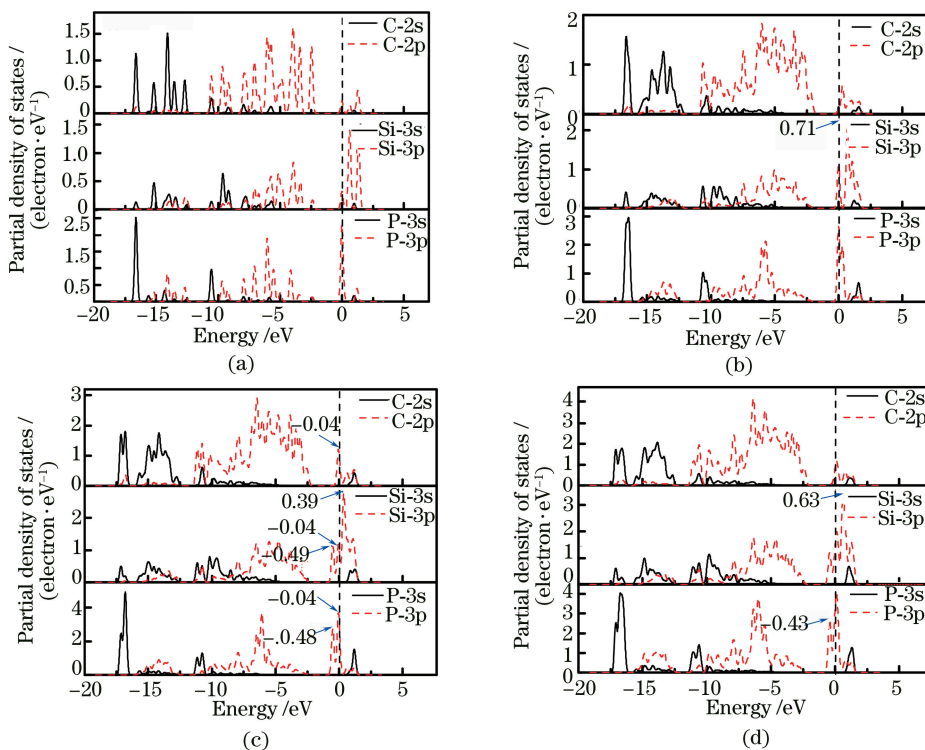


图 4 P 掺杂二维 SiC 在费米面附近的分波态密度图。(a)掺杂 1P;(b)掺杂 2P;(c)掺杂 3P;(d)掺杂 4P

Fig. 4 Partial density of states near Fermi plane of P-doped 2D SiC. (a) 1P-doped; (b) 2P-doped; (c) 3P-doped; (d) 4P-doped

从图 4 可知,P 原子替位 Si 原子后,P-3s 态在 -17 eV 和 -10 eV 附近出现两个峰,对应 P 原子的内层轨道,局域性强,不参与成键。P-3p 态在 -6 eV 附近出现较大峰值,与 C-2p 态和 Si-3p 态电子发生杂化构成价带,电子密度增大。P-3p 态在费米面处出现了一个最大的峰,与 Si-3p 态电子发生杂化,构成了图 3 中费米面附近出现的杂质能级,即施主能级,由于 P 原子的价电子数比 Si 多 1 个,用 P 原子替换 Si 原子后,P 提供了电子,形成了 n 型掺杂。随着 P 掺杂浓度的增加,P-3p 态电子在费米面附近的峰值也相应增加,与 Si-3p 态电子的杂化程度增大,在费米面及费米面下方的杂质能级主要由 P-3p 和 Si-3p 电子杂化构成,在费米面上方的杂质

能级主要由 Si-3p 态电子构成。P 掺杂后二维 SiC 的价带主要由 C-2p、Si-3p 和 P-3p 态电子杂化构成,导带主要由 Si-3p 态电子构成。

3.3 差分电荷密度和 Mulliken 布居分析

通过差分电荷密度的计算和分析,可以得到在成键和成键电子耦合过程中的电荷移动以及成键极化方向等性质。差分电荷密度的计算公式为

$$\Delta\rho = \rho_{\text{ABSC}} - \rho_{\text{ABnSC}}, \quad (2)$$

式中 ρ_{ABSC} 为成键后的电荷密度, ρ_{ABnSC} 为成键前的电荷密度。图 5 给出了 P 原子替换二维 SiC 中的 Si 原子后的差分电荷密度图,其中白色区域代表失去电子,黑色区域代表得到电子。

C、Si、P 原子的电负性分别为 2.55, 1.90,

$2.19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。从图 5 中可以看出,在远离掺杂原子的位置,由于 C 原子的电负性大于 Si 原子,C 原子容易得到电子而 Si 原子容易失去电子,因此,在 C 原子周围出现三个黑色较大斑点,意味着该区域

的电荷聚集,而 Si 原子周围出现的是三个白色较小斑点,意味着该区域的电荷损失。P 原子取代 Si 原子后,在 P 原子周围出现三个较明显的白色区域,说明该区域有较多的电荷损失。

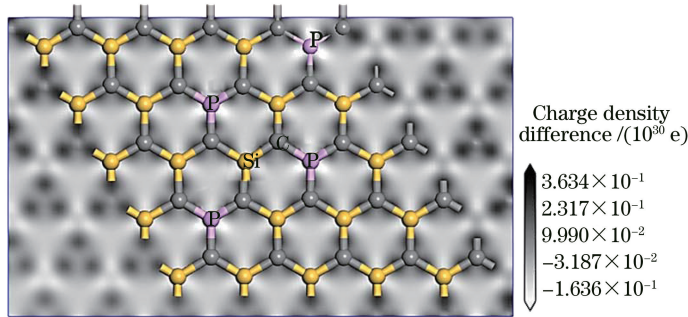


图 5 P 原子掺杂二维 SiC 的差分电荷密度

Fig. 5 Electron density difference of P-doped 2D SiC

为了分析 P 原子掺入后电子的转移和分布情况,表 2 给出了不同个数的 P 原子掺杂后二维 SiC 的 Mulliken 原子布居和键的布居数,原子布居和键的布居数均为每个原子或键的平均值,其中 e 表示

电子电荷。P 原子取代 Si 原子后,由于与 P 原子相连的 C 原子的原子轨道和键的布居数变化比其他 C 原子大,表 2 中用 C_p 和 C_p-Si 表示与 P 原子相连的 C 原子和 C—Si 键。

表 2 P 掺杂二维 SiC 中 Mulliken 原子布居和键布居数分析

Table 2 Analysis of Mulliken atomic population and bond population of P-doped 2D SiC

Sample	Atom	Electron occupancy /e			Mulliken charge	Atom bond	Bond population
		s orbital	p orbital	Total			
2D SiC	C	1.47	3.99	5.46	-1.46	C—Si	0.93
	Si	0.91	1.63	2.54	1.46		
1P doped	C	1.47	3.99	5.46	-1.46	C—Si	0.93
	C_p	1.43	3.88	5.31	-1.31	C_p-Si	0.90
	Si	0.91	1.63	2.54	1.46	C—P	0.91
	P	1.18	2.72	3.90	1.10		
2P doped	C	1.47	3.99	5.46	-1.46	C—Si	0.93
	C_p	1.43	3.88	5.31	-1.31	C_p-Si	0.90
	Si	0.90	1.64	2.54	1.46	C—P	0.92
	P	1.17	2.73	3.90	1.10		
3P doped	C	1.46	4.00	5.47	-1.47	C—Si	0.93
	C_p	1.43	3.90	5.32	-1.32	C_p-Si	0.89
	Si	0.90	1.65	2.55	1.46	C—P	0.92
	P	1.16	2.73	3.89	1.11		
4P doped	C	1.46	4.00	5.47	-1.47	C—Si	0.93
	C_p	1.43	3.90	5.32	-1.32	C_p-Si	0.89
	Si	0.89	1.65	2.55	1.46	C—P	0.93
	P	1.16	2.73	3.89	1.11		

P 原子的价电子数为 $5e$, 1 个 P 原子取代 Si 原子后,从表 2 可以看出,P 原子失去的电荷为 $1.10e$,这是由于 C 的电负性大于 P 原子。与 P 原子相连的 C 原子平均获得的电荷为 $1.32e$ 。Si 原子的电负性最小,与 C 原子结合时,平均每个 Si 原子失去的电荷为 $1.46e$,C 原子获得的电荷为 $1.46e$ 。可见,P

取代 Si 后削弱了 C 获得电子的能力。从键的 Mulliken 布居上来看,远离掺杂原子的 C—Si 键不受掺杂原子的影响,而与 P 原子相邻的 C_p-Si 键的布居数小于其他 C—Si 键的,说明 P 的掺入削弱了 C—Si 键的共价性,增加了离子性。C—P 键的布居为 0.91,说明 C—P 键中共价键成分多于离子键。

随着 P 掺杂浓度的增加,平均每个 P 原子失去的电荷数略有增加,与之相连的 C_p 原子获得的电荷数也略有增加,C—P 键的布居数略有增大,而 C_p —Si 键的布居数略有减小。

3.4 光学性质

为了分析 P 掺杂对二维 SiC 光学性质的影响,计算了不同浓度 P 掺杂下二维 SiC 的复介电函数、吸收系数和复折射率。图 6 所示为本征和 P 掺杂二维 SiC 的介电函数实部和虚部。

从图 6(a)可知,本征二维 SiC 的静态介电函数 $\epsilon_1(0)$ 的值为 1.60,随着 P 原子的掺入, $\epsilon_1(0)$ 的值逐

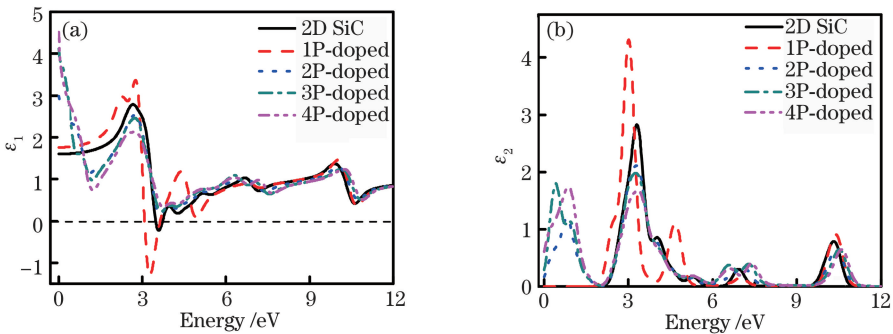


图 6 本征和 P 掺杂二维 SiC 的复介电函数。(a) 实部;(b) 虚部

Fig. 6 Complex dielectric functions of pure and P-doped 2D SiC. (a) Real part; (b) imaginary part

从图 6(b)可知,本征二维 SiC 的介电函数虚部 ϵ_2 的第一跃迁峰位于 3.31 eV 处,对应价带顶 C-2p 态到导带底 Si-3p 态的电子跃迁。1 个 P 原子掺入后, ϵ_2 的第一峰出现在 3.03 eV 处,对应来自价带顶 C-2p 态到导带 Si-3p 态的电子跃迁及价带中 C-2p 和 Si-3p 态到费米能级 P-3p 态的电子跃迁,带隙中因掺杂出现了新的能级,参与跃迁的电子数增多,故介电峰值比本征情况有显著的增大;在能量为 4.69, 7.02, 10.39 eV 处出现另外三个介电峰。随着 P 掺杂浓度的增加,在低能区域出现了新的第一介电峰,与能带结构中带隙减小相符。当 P 原子掺杂个数分别为 2, 3, 4 时,0 eV 处 ϵ_2 的值分别为 0.17, 0.29, 0.60,随着光子能量的增加, ϵ_2 的值逐渐增大,在能量为 0.84, 0.43, 0.90 eV 处分别出现了第一介电峰,在 3.33 eV 附近出现第二介电峰,峰值均小于本征二维 SiC 的第一峰值。其中,2P 掺杂的第一介电峰对应费米面处 P-3p 态到导带 Si-3p 态的电子跃迁;3P 掺杂的第一介电峰对应费米面下 P-3p 态到费米面处 Si-3p 态的电子跃迁及费米面处 C-2p, P-3p 态到导带 Si-3p 态的电子跃迁;4P 掺杂的第一介电峰对应费米面附近 C-2p, P-3p 态到导带 Si-3p 态的电子跃迁。可见,多个 P 原子掺杂增强了二维 SiC 在

渐增加,依次为 1.76, 2.98, 4.12, 4.51,与能带结构中带隙逐渐减小是相对应的。一般说来,宽带隙半导体的吸收系数较小,因此,其静态介电常数的值也相应较小^[32]。本征二维 SiC 的介电函数实部 ϵ_1 在能量为 3.49~3.73 eV 范围内为负值,在 3.59 eV 时达到最小值;当 1 个 P 原子掺杂时, ϵ_1 在能量为 3.09~3.64 eV 范围内为负值,在 3.27 eV 时达到最小值;当 2 个及其以上 P 原子掺杂时, ϵ_1 均为正值。当 $\epsilon_1 > 0$ 时,光通过晶体结构传播,当 $\epsilon_1 < 0$ 时,电磁波的传播逐渐衰减,当 $\epsilon_1 = 0$ 时,只有纵向极化波传播。

低能端的电子跃迁强度。

图 7 所示为本征和 P 掺杂二维 SiC 的吸收系数。

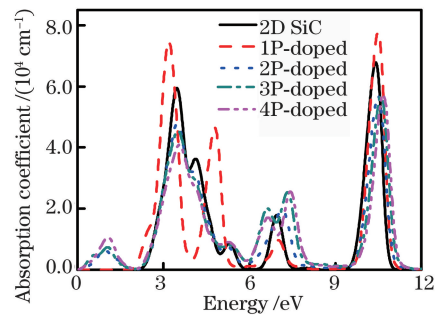


图 7 本征和 P 掺杂二维 SiC 的吸收系数

Fig. 7 Absorption coefficients of pure and P-doped 2D SiC

从图 7 可知,本征二维 SiC 在能量低于 1.77 eV 时吸收系数为零,说明二维 SiC 在这个能量范围内是透明的。在可见光区 1.77~3.26 eV(相应波长为 700~380 nm)范围内,3.47 eV 处达到最大值,是二维 SiC 的第二大吸收峰,对应着 99.84% 的透光率。最大吸收峰 $6.79 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 和第二大吸收峰 $5.94 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 分别位于 10.40 eV 和 3.47 eV 处,对应的波长分别为 119 nm 和 357 nm,即二维 SiC 对波长为 357 nm 的长波紫外线和波长为 119 nm 的真空

紫外线有较强的吸收。

1个P原子掺入后,二维SiC在能量低于1.45 eV时吸收系数为零,在能量为3.17,4.19,7.02,10.49 eV处分别出现了四个峰,第一吸收峰与本征二维SiC相比向低能方向偏移了0.3 eV。最大吸收峰($7.76 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)、第二大吸收峰($7.48 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)和第三大吸收峰分别位于10.49,3.17,4.79 eV处,对应的波长分别为118,392,259 nm,吸收峰值大于本征二维SiC,说明1个P原子掺杂增大了二维SiC对紫光、短波紫外线和真空紫外线的吸收系数。

当掺杂的P原子个数为2及其以上时,在能量为0~2 eV的能量范围出现了新的吸收范围,对应波长大于620 nm的红光和红外光区,在1 eV附近出现第一吸收峰,且峰值大小随P原子的增加而增

大,说明P原子个数的增加增大了二维SiC对红光和红外线的吸收系数。在3.50 eV附近,多个P原子掺杂的二维SiC出现了第二个吸收峰,峰值比本征情况小,且随着P原子个数的增加峰值逐渐降低。在6~8 eV能量范围内,2P掺杂的二维SiC在7.17 eV处出现了第三个吸收峰,而3P和4P掺杂的二维SiC则分别在6.62 eV和7.41 eV处出现了第三和第四个吸收峰,对应波长为188 nm和168 nm,这些吸收峰值比本征和1P掺杂时大,说明多个P原子掺杂增大了二维SiC对短波紫外线的吸收系数。在10.50 eV附近,多个P原子掺杂的二维SiC出现了最大吸收峰,峰值约为 $5.70 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$,比本征和1P掺杂时小,说明多个P原子掺杂减小了二维SiC对真空紫外线的吸收系数。

图8所示为本征和P掺杂二维SiC的复折射率。

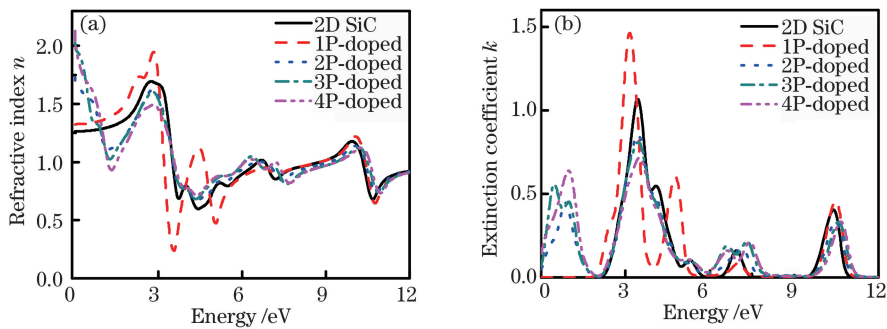


图8 本征和P掺杂二维SiC的光学性质。(a)折射率 n ;(b)消光系数 κ

Fig. 8 Optical properties of pure and P-doped 2D SiC. (a) Refractive index n ; (b) extinction coefficient κ

从图8(a)可知,本征二维SiC的折射率 n_0 为1.26,随着能量的增加,折射率逐渐增大,当能量为2.77 eV时达到最大峰值1.70;在能量为4.38 eV时折射率达到最小值0.59。随着P原子的掺入, n_0 的值逐渐增大,依次为1.33,1.73,2.03,2.13。1个P原子掺入后,二维SiC的折射率在能量为2.83,4.43,10.05 eV处出现三个明显的峰,其中在2.83 eV处峰值最大,为1.95。当P原子的掺杂个数达到2及其以上时,折射率最大值出现在能量为0处,2.77 eV附近的第二大峰值均低于本征二维SiC,且强度随掺杂量的增加而降低。

由图8(b)可知,本征二维SiC在能量小于1.77 eV时消光系数 κ 为0,在3.47 eV处出现最大峰,与吸收系数的计算结果完全符合。当1个P原子掺入后,消光系数 κ 在能量低于1.45 eV的范围内为0,在3.16 eV处有最大峰值1.46,比本征二维SiC的最大消光系数峰1.07大。当掺入的P原子个数为2及其以上时,在0~2 eV能量范围内出现

新的消光系数峰,且峰值随掺杂浓度的增加而增加,在3.45 eV附近出现第二峰,峰值比本征二维SiC小,且随掺杂浓度的增加而降低。掺杂情况下消光系数的变化与吸收系数的变化完全符合,即吸收系数和消光系数之间的关系得到了验证。

4 结 论

对不同浓度的P掺杂二维SiC的电子结构和光学性质进行了计算分析,发现P原子掺入后形成了n型掺杂,且带隙宽度随掺杂浓度的增加而逐渐减小,态密度也发生了变化。掺杂P可以增大二维SiC的静态介电常数,有效提高二维SiC对可见光和红外光的吸收率,扩大吸收范围。研究结果为二维SiC在光电子器件领域的应用开发提供了有益的理论指导。

参 考 文 献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.*

- Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Coleman J N, Lotya M, O' Neill A, *et al.* Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. *Science*, 2011, 331(6017): 568-571.
- [3] Zeng Z, Yin Z, Huang X, *et al.* Single-layer semiconducting nanosheets: High-yield preparation and device fabrication[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(47): 11093-11097.
- [4] Zhang Z H, Guo W L. Energy-gap modulation of BN ribbons by transverse electric fields: First-principles calculations[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(7): 075403.
- [5] Liu H, Neal A T, Zhu Z, *et al.* Phosphorene: An unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 4033-4041.
- [6] Li L K, Yu Y J, Ye G J, *et al.* Black phosphorus field-effect transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372-377.
- [7] Chen S J, Liu Y C, Shao C L, *et al.* Structural and optical properties of uniform ZnO nanosheets[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(5): 586-590.
- [8] Şahin H, Cahangirov S, Topsakal M, *et al.* Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations[J]. *Physical Review B*, 2009, 80(15): 155453.
- [9] Shi Z, Zhang Z, Kutana A, *et al.* Predicting two-dimensional silicon carbide monolayers[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(10): 9802-9809.
- [10] Yan W J, Xie Q, Qin X M, *et al.* First-principle analysis of photoelectric properties of silicon-carbon materials with graphene-like honeycomb structure[J]. *Computational Materials Science*, 2017, 126: 336-343.
- [11] Chabi S, Chang H, Xia Y, *et al.* From graphene to silicon carbide: Ultrathin silicon carbide flakes[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(7): 075602.
- [12] Cui H W, Zhang F C, Shao T T. First-principles study of electronic structure and optical properties of Sn-doped ZnO[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(7): 0716002.
崔红卫, 张富春, 邵婷婷. Sn 掺杂 ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理研究[J]. *光学学报*, 2016, 36(7): 0716002.
- [13] Ma W K, Wu J J, Zhang G F, *et al.* First-principle study of electronic structure and optical property of Cu/Co doped FeS₂[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(10): 1016001.
马万坤, 武佳佳, 张国范, 等. Cu/Co 掺杂 FeS₂ 电子结构及光学性质的第一性原理研究[J]. *光学学报*, 2016, 36(10): 1016001.
- [14] Li X, Fan M H, Yang Y F, *et al.* First-principles study on optical properties of N-Co co-doped anatase TiO₂[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(12): 121604.
李鑫, 范梦慧, 杨云飞, 等. N-Co 共掺锐钛矿相 TiO₂ 光学性质的第一性原理研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(12): 121604.
- [15] Zeng F J, Tan Y Q, Yu Y S, *et al.* Electronic structure and optical property of Ag-Ce co-doped anatase TiO₂[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(7): 071601.
曾凡菊, 谭永前, 余幼胜, 等. Ag-Ce 共掺杂锐钛矿型 TiO₂ 的电子结构与光学性质[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(7): 071601.
- [16] Zeng F J, Tan Y Q, Liang D M, *et al.* Study on first-principle of Ce/S co-doped anatase TiO₂[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(6): 061601.
曾凡菊, 谭永前, 梁冬梅, 等. Ce/S 共掺杂锐钛矿型 TiO₂ 的第一性原理研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(6): 061601.
- [17] Shi R Q, Wu Y, Liu H, *et al.* First-principles calculations of P doped 4H-SiC supercell[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(6): 1617-1624.
史茹倩, 吴一, 刘红, 等. P 掺杂 4H-SiC 超晶胞的第一性原理计算[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(6): 1617-1624.
- [18] Cen W F, Yang Y Y, Fan M H, *et al.* Electronic structure and optical properties of orthorhombic P-doped Ca₂Si calculated by the first-principles[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, 43(8): 0816003.
岑伟富, 杨吟野, 范梦慧, 等. P 掺杂正交相 Ca₂Si 电子结构及光学性质的第一性原理计算[J]. *光子学报*, 2014, 43(8): 0816003.
- [19] Zheng S K, Wu G H, Liu L. First-principles calculations of P-doped anatase TiO₂[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(4): 043102.
郑树凯, 吴国浩, 刘磊. P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的第一性原理计算[J]. *物理学报*, 2013, 62(4): 043102.
- [20] Chen Z R, Xu Y H, He Z R. The structure, spectrum and electrical properties of phosphorus-doped graphene[J]. *Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)*, 2016, 53(3): 587-590.

- 陈自然, 徐友辉, 何展荣. 磷掺杂石墨烯的结构、光谱及电学性质[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2016, 53(3): 587-590.
- [21] Segall M D, Lindan P J, Probert M A, *et al.* First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717.
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865.
- [23] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Physical Review B, 1990, 41(11): 7892.
- [24] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188.
- [25] Broyden C G. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms: The new algorithm[J]. Journal of the Institute for Mathematics and Applications, 1970, 6: 222.
- [26] Fletcher R. A new approach to variable metric algorithms[J]. The Computer Journal, 1970, 13(3): 317-322.
- [27] Goldfarb D. A family of variable metric methods derived by variational means[J]. Mathematics of Computation, 1970, 24(109): 23-26.
- [28] Shanno D F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization[J]. Mathematics of Computation, 1970, 24(111): 647-656.
- [29] Yu Z Z, Hu M L, Zhang C X, *et al.* Transport properties of hybrid zigzag graphene and boron nitride nanoribbons[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115: 10836-10841.
- [30] Zhou Y G, Yang P, Wang Z G, *et al.* Functionalized graphene nanoroads for quantum well device[J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(9): 093108.
- [31] Huda M N, Yan Y, Al-Jassim M M. On the existence of Si-C double bonded graphene-like layers[J]. Chemical Physics Letters, 2009, 479(4/6): 255-258.
- [32] Fang R C. Solid state spectroscopy[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2003: 55.
- 方容川. 固体光谱学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2003: 55.