

Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)电子结构及光学性质的研究

陈 茜^{1,2} 谢 泉^{1,2}

(¹ 贵州大学理学院, 贵州 贵阳 550025; ² 贵州大学 新型光电子材料与技术研究所, 贵州 贵阳 550025)

摘要 采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法系统计算了 Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)的能带结构、态密度和光学性质。计算结果表明, Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)为 p 型半导体, Cu 的 d 态电子在价带中起了主导作用, Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)的价带主要由 Cu 的 d 态, Si 的 3p 态电子构成; 静态介电常量为 35.85, 折射率为 5.99。通过加入 Cu 原子有效调制了 Mg₂Si 的电子结构, 计算结果为 Mg₂Si 光电材料的设计与应用提供了理论依据。

关键词 光学材料; Mg_{2-x}Cu_xSi; 光学性质; 电子结构; 第一性原理

中图分类号 O474; O481.1; O472⁺.3 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS200929s2.0015

Study on the Electronic Structure and Optical Properties of Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)

Chen Qian^{1,2} Xie Quan^{1,2}

¹ College of Science, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China

² Institute of New Type Optoelectronic Materials and Technology, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China

Abstract The energy band structure, density of states and optical properties of Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25) have been calculated systemically by first principle pseudopotential method based on density functional theory (DFT). The calculated results show that Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25) is a p-type semiconductor. The major contribution to the valence bands is made by the d states of Cu. The valence bands of Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25) are composed of Cu d and Si 3p. The static dielectric constant is 35.85, and the refractive index is 5.99. The electronic structure of Mg₂Si can be modulated effectively by adding Cu atoms. The results offer theoretical basis for the design and application of optoelectronic materials of Mg₂Si.

Key words optical materials; Mg_{2-x}Cu_xSi; optical properties; electronic structure; first principle

1 引 言

Mg₂Si 是由元素 Si, Mg 组成, 其地层蕴藏量大, 无毒无污染, 是一种新型环境半导体材料^[1], 并且可以在 Si 基片上外延生长, 和传统的 Si 工艺兼容, 因此在光电子器件、电子器件和能量器件领域具有重要的应用前景。

关于半导体材料及其掺杂的研究一直是材料研究的热点问题。在实验方面, 文献[2~5]分别研究了 ZnO, GaN, Mg₂Si 化合物的制备及掺杂对其性能的影响。而理论计算方面, 目前采用的计算方法主要为基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方

法^[6~10]。前期, 已对 Mg₂Si 及掺 Ag, Al 的电子结构及其光学性质进行了计算^[11,12], 本文将对 Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)的能带结构、态密度、介电函数、吸收系数、折射率、反射率、光电导率和能量损失函数进行全面计算, 为该材料在光电领域的进一步开发应用提供理论依据和实验指导。

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

Mg₂Si 具有反萤石晶体结构, 空间群为 Fm3m (No. 225), 面心立方 (fcc) 晶格, 晶格常数为 $a =$

基金项目: 国家自然科学基金(60766002)、科技部国际合作重点项目(2008DFA52210)、贵州省优秀科技教育人才省长专项基金(黔省专合字(2005)365号)、贵州省委组织部高层人才科研特助项目、贵州省信息产业厅项目(0831)和贵阳市科学技术局大学生创业科技项目(6-5)资助课题。

作者简介: 陈 茜(1981—), 女, 博士研究生, 讲师, 主要从事电子功能材料方面的研究。

E-mail: chenzhangqianer@163.com

导师简介: 谢 泉(1964—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事电子功能材料方面的研究。E-mail: qxie@gzu.edu.cn

0.635 nm^[13]。硅原子形成边长为 a 的面心立方结构,镁原子在其内部形成边长为 $a/2$ 的简立方结构,每个晶胞内含有 8 个镁原子和 4 个硅原子,如图 1 所示。掺杂时,选取 Mg_2Si 原胞为本体,建立 $1 \times 2 \times 1$ 超胞,用 Cu 原子取代其中一个 Mg 原子。

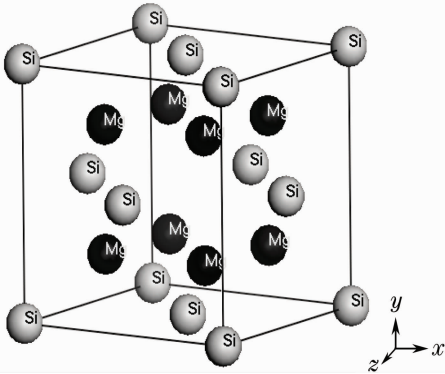


图 1 Mg_2Si 的晶体结构示意图

Fig. 1 Crystal structure of Mg_2Si

2.2 计算方法

采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法进行计算。所有的计算由 CASTEP 软件包 (Cambridge serial total energy package)^[14] 完成。首先采用 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) 算法^[15] 对超胞进行几何结构优化,将价电子波函数用平面波基矢进行展开,并设定平面波的截断能量为 380 eV,迭代过程中的收敛精度为 1×10^{-6} eV,选取广义梯度近似来处理交换关联能部分,交换关联势采用 RPBE (Revised Perdew-Burke-Ernzerhof Functionals)^[16] 给出的公式,采用模守恒赝势 (Norm-conserving pseudopotentials)^[17] 来处理离子实与电子间的相互作用;在总能量的计算中,布里渊区积分采用了 $7 \times 2 \times 7$ 的 Monkhorst-Pack 形式^[18] 的高对称特殊 k 点方法,总能量收敛达到 1 meV/atom。参与计算的价态电子:Si 为 $3s^2 3p^2$,Mg 为 $3s^2$,Cu 为 $3d^{10} 4s^1$ 。

3 计算结果与讨论

3.1 能带结构

图 2 为 Mg_2Si 费米面附近的能带结构^[11]。 Mg_2Si 的能带在价带的 Γ 点得到最大值 0,而在导带的 X 点取得最小值 0.2994 eV,因此 Mg_2Si 具有 $\Gamma_v - X_c$ 带隙为 0.2994 eV 的间接带隙,与文献[7]中 0.277 eV 是一致的。图 3 为 $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x = 0.25$) 费米面附近的能带结构,可以看出, $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x = 0.25$) 的费米面向价带偏移,费米面插在价带的中间,转变为 p 型半导体,与文献[1]是一致

的。这是因为 Cu 原子会从 Mg_2Si 晶体中夺取一个电子,形成 $3d^{10} 4s^2$ 较稳定的价电子排布,同时在晶体中形成一个空穴。

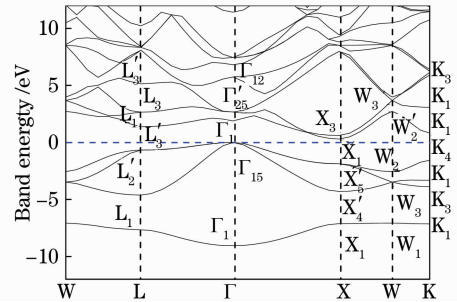


图 2 Mg_2Si 的能带结构

Fig. 2 Calculated energy band structure of Mg_2Si

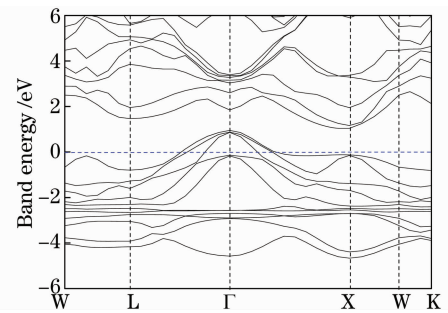


图 3 $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x = 0.25$) 的能带结构

Fig. 3 Calculated energy band structure of $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x = 0.25$)

3.2 电子态密度

图 4 为 Mg_2Si 的总态密度及 Mg, Si 各亚层电子的态密度^[11],可以看出,在 $-10 \sim -5$ eV 的能量范围, Mg_2Si 的态密度主要由 Si 的 3s 态电子构成, Mg 的 3s, 3p 态电子也有所贡献, Si 的 3p 态电子贡献很小;在 $-5 \text{ eV} \sim 0$ 的能量范围, Mg_2Si 的态密度主要由 Si 的 3p 态电子构成, Mg 的 3s, 3p 态电子也有所贡献, Si 的 3s 态电子贡献较小;在 $0 \sim 20$ eV 的能量范围, Mg_2Si 的态密度主要由 Mg 的 3p 态电子构成, Mg 的 3s, Si 的 3p 态电子也有所贡献, Si 的 3s 态电子贡献较小。因此, Mg_2Si 价带主要由 Si 的 3p 以及 Mg 的 3s, 3p 态电子构成;导带主要由 Mg 的 3s, 3p 以及 Si 的 3p 态电子构成。

图 5 为 $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x = 0.25$) 的总态密度及 Mg, Si 和 Cu 各亚层电子的态密度。与未掺杂 Mg_2Si 能带结构(图 2)和态密度(图 4)进行比较,发现 $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x = 0.25$) 中 Mg 的 3s, 3p 及 Si 的 3s, 3p 态电子的态密度都有所减小,并且费米能级进入价带,费米面插在价带的中间,在 $-5 \text{ eV} \sim 0$ 的能量范围内, Cu 的 d 态电子贡献很大,占主导地位。

对于 Mg_2Si , 费米能级附近的价带主要由 Si 的 3p 以及 Mg 的 3s, 3p 态电子构成; 对于 $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x=0.25$), 费米能级附近的价带主要由 Si 的 3p 及

Cu 的 d 态电子共同构成, 而 Mg 的 3s, 3p 态电子贡献相对就减小了。

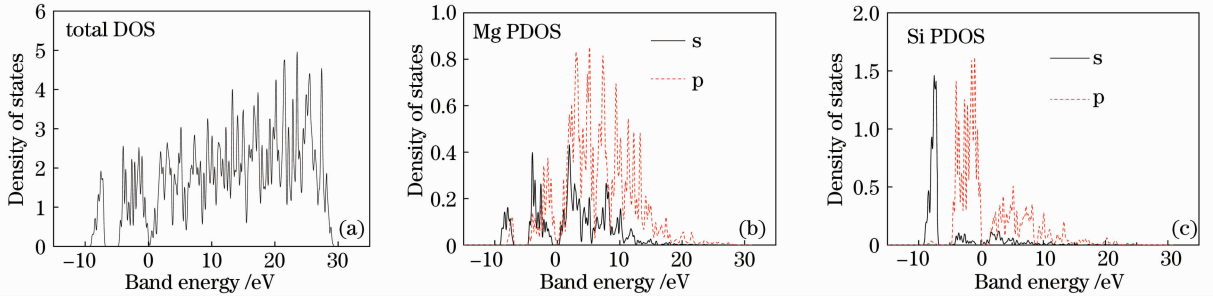


图 4 Mg_2Si 的总态密度(a)、Mg(b)和 Si(c)的部分态密度

Fig. 4 Calculated total (a), partial density of states of Mg(b) and Si(c) of Mg_2Si

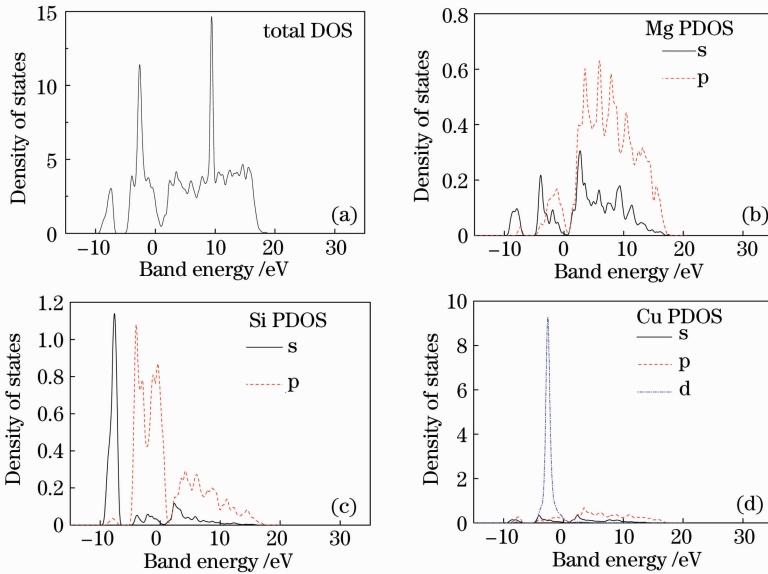


图 5 $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x=0.25$) 的总态密度(a), Mg(b), Si(c)和 Cu(d)的部分态密度

Fig. 5 Calculated total (a), partial density of states of Mg(b), Si(c) and Cu(d) of $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x=0.25$)

3.3 光学性质

3.3.1 复介电函数

介电函数作为沟通带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁, 反映了固体能带结构及其它各种光谱信息。图 6 和图 7 分别给出了 $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x=0.25$) 和 Mg_2Si ^[11] 介电函数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 随入射光子能量变化的曲线图。可以看出, $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x=0.25$) 在 0~2 eV 能量范围及 12 eV 的尖峰数增加, 但是在 2~5 eV 能量范围内的峰值有所降低。从图 6 还可得到, Mg_2Si 的静态介电常量 $\epsilon_1(0)=18.89$, 与文献 [19] 中 18.8 是一致的。 $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x=0.25$) 的 $\epsilon_1(0)=35.85$, 静态介电常量明显增大, 计算结果表明掺杂对 Mg_2Si 光学参数的影响是显著的。

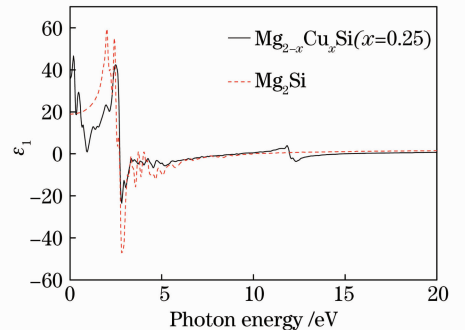


图 6 $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x=0.25$) 和 Mg_2Si 介电函数的实部 ϵ_1

Fig. 6 Calculated ϵ_1 of $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x=0.25$) and Mg_2Si

3.3.2 复折射率

由复折射率和复介电函数之间的关系式 $\epsilon_1 = n^2 - k^2, \epsilon_2 = 2nk$ 可以得到 $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x=0.25$)

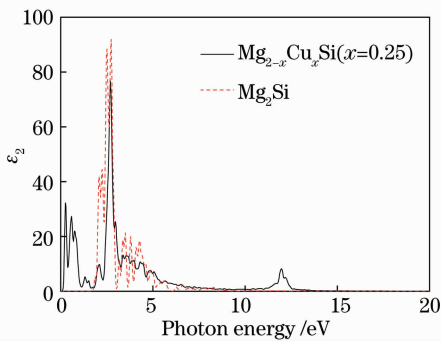


图 7 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 和 Mg_2Si 介电函数的虚部 ϵ_2

Fig. 7 Calculated ϵ_2 of $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ and Mg_2Si and $Mg_2Si^{[11]}$ 的复折射率。图 8 和图 9 分别为 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 和 Mg_2Si 的折射率 n 和消光系数 k 随入射光子能量变化的曲线图。由图 8 可知, Mg_2Si 与文献[20]中的结果符合得较好, 折射率 $n_0=4.3460$, n 的主要峰值出现在能量为 $1.8650\sim 2.4833$ eV 范围内, 最大峰值处对应的光子能量为 2.0105 和 2.4469 eV, 光子能量大于 2.4833 eV 后折射率随光子能量的增加逐渐减小; 图 9 中 k 的主要峰值出现在能量为 $1.8650\sim 2.8834$ eV 范围内,

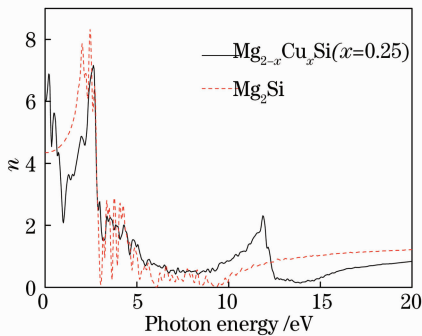


图 8 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 和 Mg_2Si 的折射率 n

Fig. 8 Calculated refractive index n of $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x=0.25$) and Mg_2Si

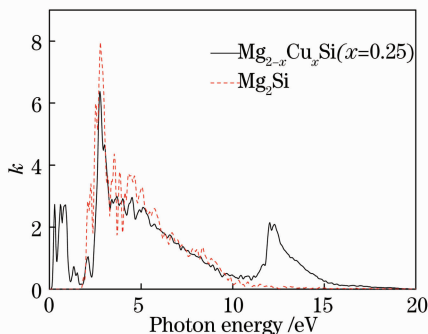


图 9 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 和 Mg_2Si 的消光系数 k

Fig. 9 Calculated extinction coefficient k of $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x=0.25$) and Mg_2Si

能量大于 2.8834 eV 后消光系数随光子能量的增加而减小, 在光子能量达到 12 eV 时消光系数 k 几乎为零。同时, 消光系数在带边表现出强烈的吸收特征。而 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 的折射率和消光系数总的变化趋势与 Mg_2Si 是相似的, 均随着光子能量的增加而逐渐减小, 但在 $0\sim 2$ eV 能量范围的尖峰数有所增加, 并且在光子能量为 12 eV 左右还有一个峰值, 其最大峰值也有所降低。计算中 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 的折射率 $n_0=5.99$ 。

3.3.3 吸收谱

吸收系数表示光波在介质中单位传播距离光强度衰减的百分比。由式 $\alpha = 2\bar{\omega}\kappa/c = 4\pi\kappa/\lambda_0$ 可以得到 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 和 $Mg_2Si^{[11]}$ 的吸收系数, 如图 10 所示。由图 10 可知, Mg_2Si 在能量低于 1.8650 eV 范围吸收系数为零, 能量大于约 20 eV 的范围吸收系数接近零。当光子能量大于 1.8650 eV 后吸收系数开始增大, 在能量为 2.7743 eV 处达到最大峰值 356474.5 cm^{-1} , 能量大于 2.7743 eV 后吸收系数随着光子能量的增加逐渐减小, 在能量约为 10 eV 时, 吸收系数迅速减小, 直至趋于零。 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 吸收系数的变化趋势与 Mg_2Si 类似, 在 $2\sim 10$ eV 吻合得比较好, 但在 $0\sim 2$ eV 以及 12 eV 的位置增加了尖峰数, 特别是光子能量约为 12 eV 的时候, 吸收系数达到了 4×10^5 cm^{-1} 。

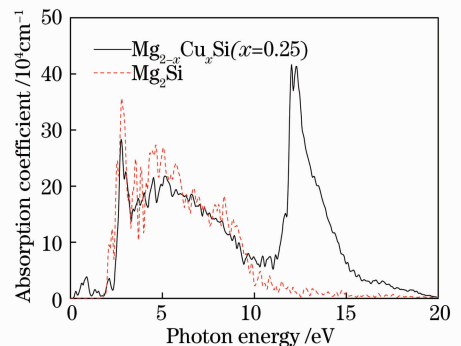


图 10 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 和 Mg_2Si 的吸收系数

Fig. 10 Calculated absorption coefficient of $Mg_{2-x}Cu_xSi$ ($x=0.25$) and Mg_2Si

3.3.4 反射谱

光由空气直接垂直入射到具有复折射率的介质中, 即 $n_1=1, n_2=n+ik$, 可得到反射率与复折射率的关系 $R(\omega) = [(n-1)^2 + k^2]/[(n+1)^2 + k^2]$ 。图 11 为 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 和 $Mg_2Si^{[11]}$ 的反射率随入射光子能量变化的曲线图, 可以看出未掺杂 Mg_2Si 反射谱带间跃迁主要发生在 $3\sim 10$ eV 的能

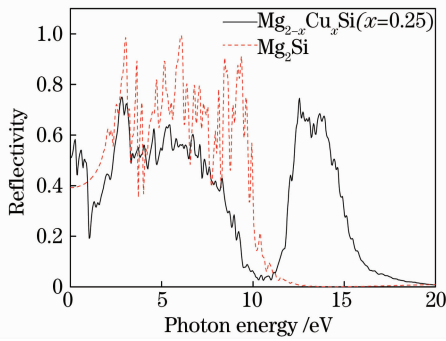


图 11 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 和 Mg_2Si 的反射谱
Fig. 11 Calculated reflection spectra of $Mg_{2-x}Cu_xSi$
($x=0.25$) and Mg_2Si

量区域, 反射率平均可达 80%, 这是由于在这一能量范围内 Mg_2Si 呈现出金属反射特性, 入射的光大部分被反射了。而 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 反射谱的分布范围更广, 特别是在 $0\sim 2\text{ eV}$ 以及 $12\sim 14\text{ eV}$ 的光子能量范围, 也有较强的反射峰。

3.3.5 能量损失函数

根据 $L(\omega) = \text{Im} \frac{-1}{\epsilon(\omega)} = \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]}$ 可以

进一步得到材料电子的能量损失函数, 它描述了电子通过均匀的电介质时能量的损失情况。图 12 为 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 和 Mg_2Si 的电子能量损失函数随入射光子能量变化的曲线图。由图 12 可知, Mg_2Si 最大的能量损失峰大约在 9.9760 eV 处, 而 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 最大的能量损失峰大约在 14.9599 eV 处。

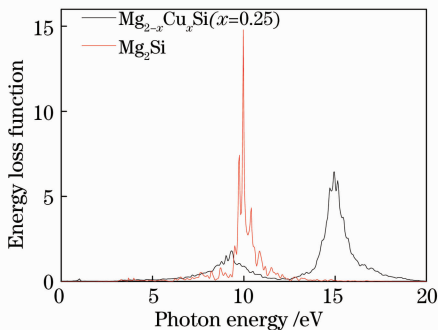


图 12 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 和 Mg_2Si 的能量损失函数
Fig. 12 Calculated energy loss function of $Mg_{2-x}Cu_xSi$
($x=0.25$) and Mg_2Si

3.3.6 光电导率

半导体的光电导是指光照引起半导体电导率改变的现象, 这种改变可以是电导率的增加, 也可以是电导率的下降。光电导效应是半导体各种光电子应用(如辐射的探测和测量, 太阳能光电能量转化等)的物理基础, 根据 $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) = -i\omega[\epsilon(\omega) - 1]/4\pi$ 可

得到 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 和 Mg_2Si 的复光电导率。图 13 给出了 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 和 Mg_2Si 的复光电导率的实部, 记为 $\sigma_1(\omega)$, 从图中可以看出, 光电导率与介电函数的虚部是相对应的, Mg_2Si 的光电导率在 1.8650 eV 开始增加, 到 2.7379 eV 达到最大值, 而 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 的变化趋势除了与 Mg_2Si 相似外, 在光子能量为 $0\sim 2\text{ eV}$ 以及 12 eV 左右尖峰数仍有所增加。

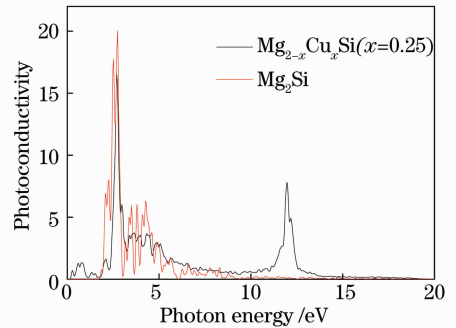


图 13 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 和 Mg_2Si 的光电导率
Fig. 13 Calculated photoconductivity of $Mg_{2-x}Cu_xSi$
($x=0.25$) and Mg_2Si

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法对 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 的能带结构、态密度和光学性质进行了理论计算, 并与 Mg_2Si 作比较。 Mg_2Si 具有 $\Gamma_v - X_c$ 带隙为 0.2994 eV 的间接带隙; 其价带主要由 Si 的 $3p$ 以及 Mg 的 $3s, 3p$ 态电子构成, 导带主要由 Mg 的 $3s, 3p$ 以及 Si 的 $3p$ 态电子构成; 静态介电常量 $\epsilon_1(0) = 18.89$, 折射率 $n_0 = 4.3460$ 。而对 $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 的计算结果表明: $Mg_{2-x}Cu_xSi(x=0.25)$ 的费米面向价带偏移, 费米面插在价带的中间, 转变为 p 型半导体; 费米能级附近的价带主要由 Si 的 $3p$ 及 Cu 的 d 态电子共同构成, 而 Mg 的 $3s, 3p$ 态电子贡献相对较小; 静态介电常量 $\epsilon_1(0) = 35.85$, 折射率 $n_0 = 5.99$ 。掺杂明显改变了 Mg_2Si 费米面的位置及费米面附近的能带结构, 改变了静态光学参数, 因此掺杂是调制材料电子结构、改变材料光电性能的有效手段。

参 考 文 献

- Jiang Hongyi, Zhang Lianmeng. Progress in research on Mg-Si based thermoelectric compounds [J]. *Materials Review*, 2002, **16**(3): 20~22
- 姜洪义, 张联盟. Mg-Si 基热电化合物的研究现状 [J]. *材料导报*, 2002, **16**(3): 20~22
- Peng Xingping, Yang Yinghu, Song Changan et al.. Preparation

- and study of properties of indium-doped ZnO films on Si substrates[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(11): 1459~1462
 朋兴平, 杨映虎, 宋长安等. In 掺杂 ZnO 薄膜的制备及其特性研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(11): 1459~1462
- 3 Tong Xinglin, Zheng Qiguang, Hu Shaoliu *et al.*. Pulsed laser two-beam deposition of Mg-doped GaN thin films[J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(3): 332~336
 童杏林, 郑启光, 胡少六等. 脉冲激光双光束沉积掺 Mg 的 GaN 薄膜的研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(3): 332~336
- 4 Fu Guangsheng, Sun Wei, Lü Xueqin *et al.*. Photoluminescence of ZnO films naturally doped and codoped with N and Al[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(4): 549~551
 傅广生, 孙 伟, 吕雪芹等. 自然掺杂及 N-Al 共掺杂 ZnO 薄膜的发光特性[J]. *中国激光*, 2006, **33**(4): 549~551
- 5 Jiang Hongyi. Study on the Solid-State Reaction Synthesis, Preparation and Thermoelectric Properties of Mg-Si Based Compounds [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2003. 11~14, 68~87
 姜洪义. Mg-Si 基化合物的固相反应合成、材料制备及热电性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2003. 11~14, 68~87
- 6 Xiong Zhihua, Rao Jianping, Jiang Fengyi. Density functional calculations of electronic structure and optical properties on Mg and Ni-doped CdS [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(12): 2225~2228
 熊志华, 饶建平, 江风益. CdS 掺 Mg 和 Ni 电子结构和光学性质的密度泛函理论研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(12): 2225~2228
- 7 Yoji Imai, Akio Watanabe, Masakazu Mukaida. Electronic structures of semiconducting alkaline-earth metal silicides[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2003, **358**(1-2): 257~263
- 8 Jun-ichi Tani, Hiroyasu Kido. Thermoelectric properties of Bi-doped Mg₂Si semiconductors[J]. *Physica B*, 2005, **364**: 218~224
- 9 Jun-ichi Tani, Hiroyasu Kido. First-principles and experimental studies of impurity doping into Mg₂Si[J]. *Intermetallics*, 2008, **16**(3): 418~423
- 10 Min Xinmin, Xing Xueling, Zhu Lei. Electronic structure and thermoelectric property of Mg₂Si and series of doping Sb, Te and Ag[J]. *J. Functional Materials*, 2004, **35**(21): 1154~1159
 闵新民, 邢学玲, 朱 磊. Mg₂Si 与掺杂系列的电子结构与热电性能研究[J]. *功能材料*, 2004, **35**(21): 1154~1159
- 11 Qian Chen, Quan Xie. First-principles calculations on the electronic structure and optical properties of Mg₂Si [J]. *Science in China*, 2008, **38**(7): 825~833
 陈 茜, 谢 泉. Mg₂Si 电子结构及光学性质的第一性原理计算[J]. *中国科学*, 2008, **38**(7): 825~833
- 12 Chen Qian, Xie Quan, Yang Chuanghua *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of Mg₂Si with doping[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(1): 229~235
 陈 茜, 谢 泉, 杨创华等. 掺杂 Mg₂Si 电子结构及光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2009, **29**(1): 229~235
- 13 John G. Barlock, Lucio F. Mondolfo. Structure of some aluminum-iron-magnesium-manganese-silicon alloys [J]. *Z. Metallkd.*, 1975, **66**(10): 605~611
- 14 M. D. Segall, J. D. Philip Lindan, M. J. Probert *et al.*. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *J. Phys-Condens. Mat.*, 2002, **14**(11): 2717~2744
- 15 Thomas H. Fischer, Jan Almlöf. General methods for geometry and wave function optimization [J]. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**(24): 9768~9774
- 16 B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals[J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**(11): 7413~7421
- 17 D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **43**(20): 1494~1497
- 18 James D. Pack, Hendrik J. Monkhorst. Special points for Brillouin-zone integrations—a reply [J]. *Phys. Rev. B*, 1977, **16**(4): 1748~1749
- 19 R. G. Morris, R. D. Redin, G. C. Danielson. Semiconducting properties of Mg₂Si single crystals [J]. *Phys. Rev.*, 1958, **109**(6): 1909~1915
- 20 W. J. Scouler. Optical properties of Mg₂Si, Mg₂Ge, and Mg₂Sn from 0.6 to 11.0 eV at 77°K[J]. *Phys. Rev.*, 1969, **178**(3): 1353~1357