

Al 掺杂浓度对 CrSi₂ 电子结构及光学性质的影响

闫万珺^{1,2} 周士芸¹ 谢 泉² 郭本华¹ 张春红¹ 张忠政¹

¹ 安顺学院物理与电子科学系, 贵州 安顺 561000
² 贵州大学理学院新型光电子材料与技术研究所, 贵州 贵阳 550025

摘要 采用基于第一性原理的赝势平面波方法, 对不同 Al 掺杂浓度 CrSi₂ 的几何结构、能带结构、态密度和光学性质进行了计算和比较。几何结构和电子结构的计算表明: Al 掺杂使得 CrSi₂ 的晶格常数 a 和 b 增大, c 变化不大, 晶格体积增大; Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 仍然是间接带隙半导体, 掺杂使得费米面向价带移动, 且随着掺杂量的增大而更深入地嵌入价带中, 费米能级附近的电子态密度主要由 Cr 的 3d 态电子贡献。光学性质计算表明, 随着掺杂量的增大, Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的静态介电常数、第一介电峰、折射率 n_0 逐渐增大, 平均反射效应减弱, 表明 Al 掺杂有效增强了 CrSi₂ 对光的吸收, 能够提高其光电转换效率。计算结果为 CrSi₂ 光电材料的应用和设计提供了理论指导。

关键词 光学材料; CrSi₂; 电子结构; 光学性质; 掺杂; 第一性原理

中图分类号 O474; O481.1; O472+.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201232.0516003

Effect of Al Doping Concentration on Electronic and Optical Properties of CrSi₂

Yan Wanjun^{1,2} Zhou Shiyun¹ Xie Quan² Guo Benhua¹
Zhang Chunhong¹ Zhang Zhongzheng¹

¹ Physics and Electronic Science Department, Anshun University, Anshun, Guizhou 561000, China
² Institute of New-Type Optoelectronic Materials and Technology, College of Science, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China

Abstract By using pseudo-potential plane-wave method of the first principle based on the density function theory, geometrical structure, electronic structure and optical properties of Al-doped CrSi₂ are calculated and analyzed. The calculated results on geometrical structure and electronic structure show that the lattice constant a and b increase while c has little change, the volume of lattice expands, the band structure is still indirect and the Fermi energy moves into the valence band deeper and deeper with Al increase from 0 to 0.3333, the density of electronic states near the Fermi energy level is mainly composed of Cr-3d. Optical properties calculation indicates that after doping Al, static dielectric constant, the first peak of $\epsilon_2(\omega)$ and refractive index n_0 increase, the average reflective effect decreases, the light absorption of CrSi₂ effectively enhances, and then improves the photoelectric conversion efficiency after doping Al. These results offer theoretical guide for design and application of optoelectronic material of CrSi₂.

Key words optical materials; CrSi₂; electronic structure; optical properties; doping; first principle

OCIS codes 160.4670; 160.4760; 160.6990; 160.6000

1 引 言

过渡金属硅化物(TMS), 因其在大规模集成电路

中的广泛应用而引起材料界学者的极大兴趣。对于具有半导体特性的过渡金属硅化物, 人们所关注的是

收稿日期: 2011-10-12; **收到修改稿日期**: 2011-12-05

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)、贵州省科技厅自然科学基金(黔科合J字[2010]2001)、贵州省科技攻关项目(黔科合GY字(2011)3015)和贵州省科技创新人才团队建设专项资金(黔科合人才团队(2011)4002)资助课题。

作者简介: 闫万珺(1978—), 女, 博士研究生, 副教授, 主要从事电子功能材料方面的研究。E-mail: yanwanjun7817@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 (通信联系人)

如何在硅衬底上外延生长获得高质量硅化物薄膜以及它们在电学和光学方面的应用。目前,只有 4 种过渡金属硅化物: β -FeSi₂, MnSi_{1.73}, ReSi₂ 和 CrSi₂ 具有半导体性质,其中铬硅化合物 CrSi₂ 由于具有高电导率、高温稳定性和抗氧化性等特性而得到广泛的研究^[1,2]。与其他过渡金属硅化物半导体材料相比, CrSi₂ 与硅衬底之间具有最小的晶格错配度[在 CrSi₂(0001)//Si(111)方向,小于 0.3%]^[3~5],这非常有利于 CrSi₂ 薄膜在硅基上外延生长,使得在硅表面外延生长过渡金属硅化物得到硅/硅异质结成为可能^[4,5],为 CrSi₂ 作为光源、红外探测器、光纤互连等硅基光电子器件的开发提供了广泛的应用前景,它有望被作为新型的微电子材料和光电材料得到实际应用^[6~11]。

电子结构(能带结构和电子态密度)是分析光电子材料光电性能的重要依据。掺杂能够改变晶体中原子的位置和晶胞的体积,达到调制材料的电子结构并改变其光电性能的目的,是改善光电材料的电性能及光学性质的重要方法。因此,通过掺入不同种类或不同含量的杂质,以期得到电子结构和光学性质更理想的光电子材料一直是各种光电子材料研究的热点。

CrSi₂ 作为一种潜在的性能较好的热电材料和光电材料已被科研人员广泛研究,主要集中在材料的制备、在硅基上的外延生长以及本征 CrSi₂ 电子结构的计算^[12,13]。本课题组曾采用第一性原理对本征 CrSi₂、应力作用下 CrSi₂ 的电子结构及光学性质进行了研究^[14,15]。对于掺杂 CrSi₂ 的光电或热电性质研究,早期只有 Nishida 等^[10]从实验上对 Mn 掺杂 CrSi₂ 的半导体性质进行过研究及 Hohl 等^[11]对 V 掺杂 CrSi₂ 多晶的热电性质进行过报道;近年来仅有潘志军等^[16,17]测量了 V 掺杂和 Al 掺杂 CrSi₂ 单晶在不同温度下的电阻率和塞贝克系数以及本课题组采用第一性原理对单个 Mn 原子、V 原子掺杂 CrSi₂ 的电子结构及光学性质的研究^[18,19]。到目前为止,Al 掺杂 CrSi₂ 对其光学性质的影响尚未见报道。CrSi₂ 作为新型的半导体光电子材料,有必要深入研究不同的杂质或杂质含量对其电子结构的影响,这有助于理解杂质对其电子结构的调制方式,从而揭示杂质对其光学性质的影响机制。鉴于此,本文在早期对 CrSi₂ 本体和单个 Mn 原子或 V 原子掺杂 CrSi₂ 研究的基础上,采用基于密度泛函理论的第一性原理法,对不同 Al 含量(摩尔分数 $x = 8.33\%$, 16.67% , 25% , 33.33%)的 CrSi₂ 的几何

结构、电子结构和光学性质进行了全面的计算和分析。该方法已成功应用于多种材料的光电子特性研究^[20~27]。

2 理论模型与计算方法

半导体化合物 CrSi₂ 具有 C40 的六方晶体结构,空间群为 D_{6h}^1 -P6222,晶格常数 $a=b=0.4428$ nm, $c=0.6368$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$,每个晶胞中含有 3 个 Cr 原子和 6 个 Si 原子^[3]。计算时采用 $2\times 1\times 1$ 的超晶胞,用 1 到 4 个 Al 原子分别取代 Si 原子,使掺杂的摩尔分数依次为 8.33%, 16.67%, 25%, 33.33%。当两个以上的 Al 原子替代 CrSi₂ 超晶胞中的 Si 原子时,可能存在多种不等价的置换位置,掺杂位置不同,将会对晶体的能带结构产生影响。通过计算发现,相同掺杂浓度下,不等价的置换位置对能带结构产生的影响小于掺杂浓度不同带来的影响。图 1 为本文所选取的掺杂位置,图中数字 1~4 表示 Al 原子依次置换 Si 原子的顺序。

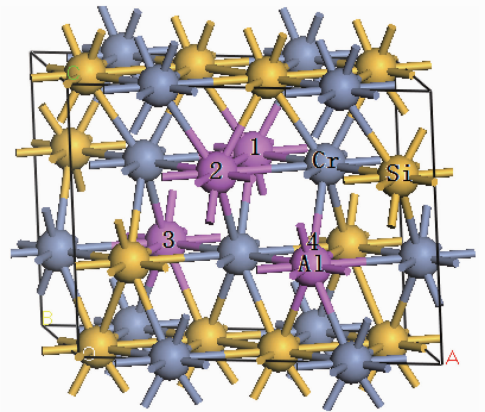


图 1 CrSi₂ 掺 Al 的 $2\times 1\times 1$ 的超晶胞结构图

Fig. 1 Supercell ($2\times 1\times 1$) of CrSi₂ doped with Al

本文采用基于第一性原理的赝势平面波方法进行计算,主要的计算工作由 CASTEP^[28] 软件包完成。首先将掺杂后的体系用 BFGS 算法^[29~32](由 Broyden, Fletcher, Goldfarb 和 Shannon 提出的对固定外应力的晶胞进行结构优化的算法)进行几何结构优化,得到体系的稳定结构。在晶格参数和原子位置都优化的情况下,再计算相应的能带结构、电子态密度和光学性质。计算中采用广义梯度近似(GGA)的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[33] 泛函来处理电子间的交换关联能;为减少使用平面波基矢数目,采用超软赝势^[34]处理离子实与电子间的相互作用。选取 Si 的 $3s^2 3p^2$, Cr 的 $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 和 Al 的 $3s^2 3p^1$ 组态电子作为价电子,其余轨道电子

作为芯电子进行计算。在总能量和电荷密度的计算中,平面波的截断能量设置为 300 eV,自洽计算收敛精度设置为每个原子 1 meV,布里渊区的积分采用了 $3 \times 5 \times 3$ 的 Monkhorst Pack 形式^[35] 高对称 k 点方法。

3 结果与讨论

3.1 几何结构

表 1 为未掺杂 CrSi₂ 的实验和优化的晶格常数以及 Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ ($x=0, 0.0833, 0.1667, 0.25,$

表 1 未掺杂 CrSi₂ 和 Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ ($x=0, 0.0833, 0.1667, 0.25, 0.3333$) 的晶格常数

Table 1 Lattice constants of undoped CrSi₂ and Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ ($x=0, 0.0833, 0.1667, 0.25, 0.3333$)

Sample	a /nm	b /nm	c /nm	V /nm ³
Undoped CrSi ₂ (experimental)	0.8856	0.4428	0.6368	0.2163
Undoped CrSi ₂ (calculated)	0.8853	0.4427	0.6385	0.2167
Cr(Si _{1-x} Al _x) ₂ ($x=0.0833$)	0.8917	0.4455	0.6374	0.2196
Cr(Si _{1-x} Al _x) ₂ ($x=0.1667$)	0.8982	0.4485	0.6364	0.2226
Cr(Si _{1-x} Al _x) ₂ ($x=0.2500$)	0.9027	0.4518	0.6376	0.2257
Cr(Si _{1-x} Al _x) ₂ ($x=0.3333$)	0.9072	0.4552	0.6390	0.2289

3.2 电子结构

3.2.1 电子态密度

图 2 为使用平衡晶格常数计算得到的 CrSi₂ 及 Si、Cr 各亚层电子的能态密度和分波态密度。

从图 2(a)可知,在能量为 $-14.4 \sim -6.8$ eV 的范围内,CrSi₂ 的能态密度主要由 Cr 的 d 层电子的分波态密度和 Si 的 s 层电子的分波态密度构成,在能量

0.3333) 的优化晶格常数。从表 1 可以看出,计算得到的未掺杂 CrSi₂ 的晶格常数与实验值非常接近,平衡晶格体积比实验值大 0.18%。随着 Al 原子含量的增加,晶格常数 a 和 b 逐渐增大,而晶格常数 c 的变化不大,晶格体积也随掺杂量 x 的增大而增大。引起这种变化的主要原因是 Al 的共价半径为 0.118 nm,而 Si 的共价半径为 0.111 nm,Al 的共价半径比 Si 的共价半径大,当用 Al 置换 Si 时,就会引起晶胞体积增大。

大于 -6.8 eV 时,CrSi₂ 的能态密度主要由 Cr 的 d 层电子的分波态密度和 Si 的 p 层电子的分波态密度构成。由图 2(b)、(c)可知,CrSi₂ 中 Cr 的能态密度主要由 Cr 的 d 层电子的分波态密度构成,而 Si 的能态密度在 $-14.4 \sim -6.8$ eV 的能量范围时,主要由 Si 的 s 层电子的分波态密度构成,在能量大于 -6.8 eV 时,主要由 Si 的 p 层电子分波态密度构成。

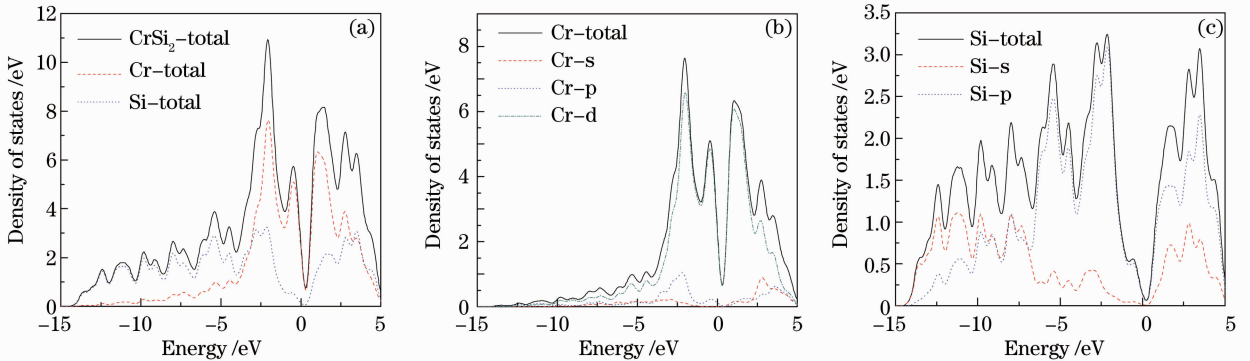


图 2 CrSi₂ 的能态密度和 Si、Cr 各亚层电子的分波态密度

Fig. 2 Density of energy states of CrSi₂ and partial density of states of sublevel electrons in Si, Cr

图 3 为用 1~4 个 Al 原子置换 Si 原子后所得到的 Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的能态密度。从图中可以看出,Al 置换 CrSi₂ 中的部分 Si 原子后,由于 Al 和 Si 原子核外电子排布的相似性,对 CrSi₂ 的电子态密度影响不是很大,价带顶和导带底仍主要由 Cr-d 态决定,Al 的 s 层电子和 p 层电子分别与 Si 的 s 层电子和 p 层电子混合,共同构成 Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的能态密

度。随着掺杂量增加,Cr-d 态占主导地位的价带和导带均向高能方向移动,价带顶和导带底也随之向高能方向移动,在 $x \leq 0.1667$ 时,价带顶上升得比导带底快,因此带隙呈减小趋势,而在 $x > 0.1667$ 时,价带顶上升得比导带底慢,因此带隙呈增大趋势。

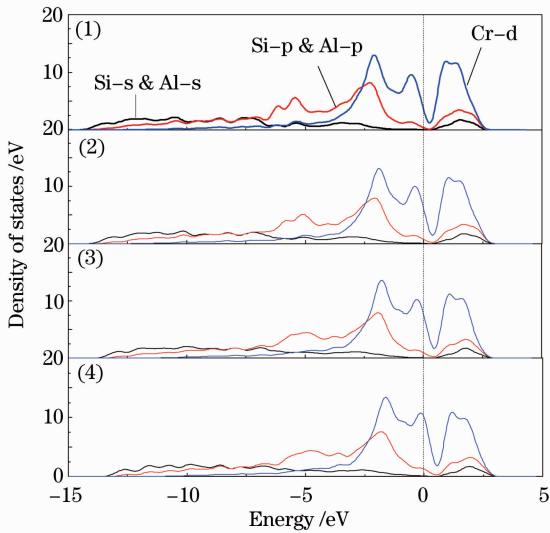


图 3 $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的态密度

Fig. 3 Density of energy states of $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

3.2.2 能带结构

图 4 为使用平衡晶格常数计算得到的简约布里渊区中沿高对称 k 点方向计算得到的 CrSi_2 和 $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的能带结构。未掺杂的 CrSi_2 的能带在价带的 L 点得到最大值 0 eV ，而在导带的 M 点取

得最小值 0.381 eV ，因此 CrSi_2 在价带的 L 点到导带的 M 点表现出间接带隙半导体的性质，带隙宽度 $E_g = 0.381 \text{ eV}$ 。与文献[36,37]的计算结果及文献[38,39]的实验结果完全吻合。

对于掺杂 $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的能带结构[图 4(b)~(e)],由图可知,掺入 Al 后, CrSi_2 的能带结构由非简并半导体转化成了简并半导体,电子的能带简并度明显增大,费米面附近的能带结构变得复杂。空穴载流子的浓度和有效质量同时增大,Al 置换 Si 导致费米面向下移入价带中,随着 Al 含量的增加,费米面更深地嵌入价带中,导致空穴载流子的浓度和有效质量再度变化。在 Al 的掺杂量逐渐增大的过程中, $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 仍然是 p 型半导体,控制其光电传输行为的是空穴载流子。这是由于 Al 的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, Si 的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, Al 比 Si 少了一个价电子,费米面处原本应该被占据的能带,现在变成了空带,导致费米面向下偏移。费米面的偏移会改变费米面处的能带结构、载流子的有效质量以及浓度,因此,掺杂是改变和控制 $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的光电传输性能的有效手段。

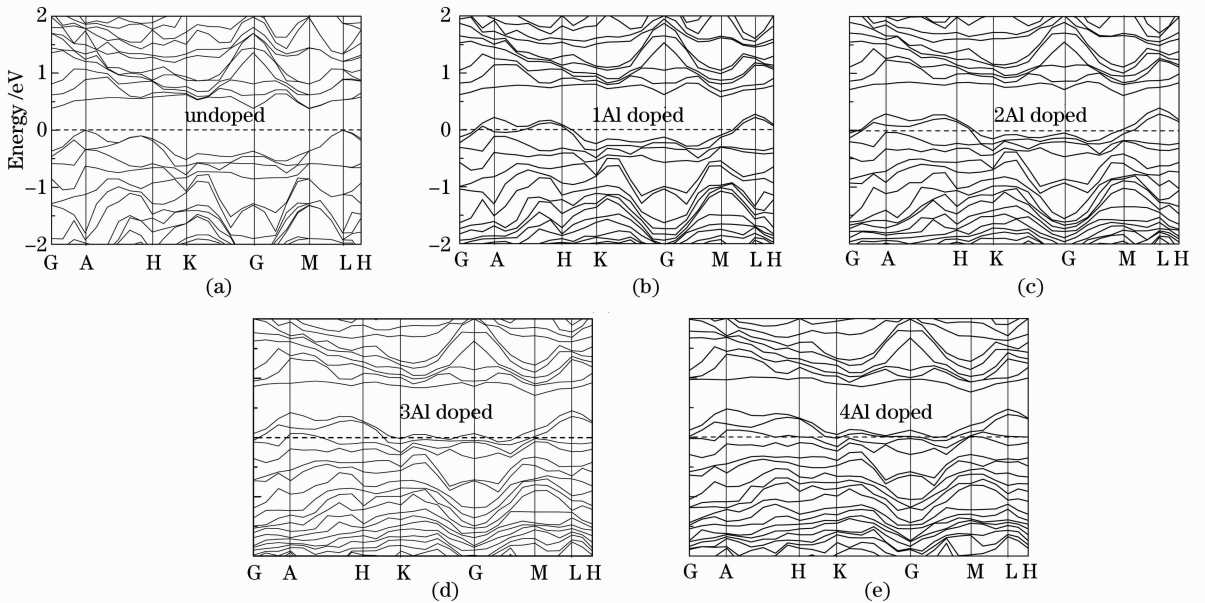


图 4 CrSi_2 和 $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 在费米面附近的能带结构

Fig. 4 Energy-band structure of CrSi_2 and $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ near the Fermi surface

表 2 为 $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的价带顶(VBM)和导带底(CBM)在高对称点的特征能量值,从表 2 可以看出, $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的带隙值从未掺杂时的 0.381 eV

先减小到 $\text{Cr}(\text{Si}_{0.833}\text{Al}_{0.167})_2$ 的 0.221 eV ,然后又逐渐增大到 $\text{Cr}(\text{Si}_{0.667}\text{Al}_{0.333})_2$ 的 0.282 eV 。

表 2 Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 在高对称 K 点处价带顶 VBM 和导带底 CBM 的特征能量值及带隙值

 Table 2 Energy eigenvalues of VBM and CBM for Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ at high symmetric K point and band gap value

		G	A	H	K	M	L	E _g /eV
CrSi ₂	VBM /eV	-0.3669	-0.0012	-0.1498	-0.5118	-0.3658	0.0	0.381
	CBM /eV	0.3813	0.5342	0.5806	0.6242	0.3812	0.5341	
Cr(Si _{1-x} Al _x) ₂ x=0.0833	VBM /eV	-0.1257	0.2200	0.0941	-0.2400	-0.0928	0.2778	0.302
	CBM /eV	0.6168	0.7465	0.776	0.8035	0.5798	0.7136	
Cr(Si _{1-x} Al _x) ₂ x=0.1667	VBM /eV	-0.0500	0.2869	0.1796	-0.1524	0.0177	0.3872	0.221
	CBM /eV	0.7148	0.8108	0.8370	0.8131	0.6084	0.7532	
Cr(Si _{1-x} Al _x) ₂ x=0.2500	VBM /eV	0.0623	0.4163	0.2682	-0.0267	0.1301	0.4488	0.258
	CBM /eV	0.8615	0.9135	0.9256	0.8709	0.7063	0.8315	
Cr(Si _{1-x} Al _x) ₂ x=0.3333	VBM /eV	0.1186	0.4817	0.3190	0.0449	0.1990	0.4717	0.282
	CBM /eV	0.9728	0.9658	1.0015	0.8972	0.7636	0.9328	

3.3 光学性质

要研究 Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的光学跃迁特性,必须对它的 光学性质进行研究。在线性响应范围内,固体宏观光学响应函数通常可以由光的复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 或复折射率 $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ 来描述,体系在较小波矢下对光场的线性响应由复介电常数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 决定,它可以通过占据态和未占据态的动量跃迁矩阵元计算得到。根据直接跃迁几率的定义和克拉默-克勒尼希色散关系可

以推导出晶体的各种宏观光学常数如复介电函数、吸收系数、反射率和复光电导率等,具体推导过程不再赘述^[40,41]。

3.3.1 复介电函数

介电常数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 对任何材料来说都是非常重要的,它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他各种光谱信息。图 5 为计算得到的未掺杂 CrSi₂ 和 Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的介电函数的实部和虚部。

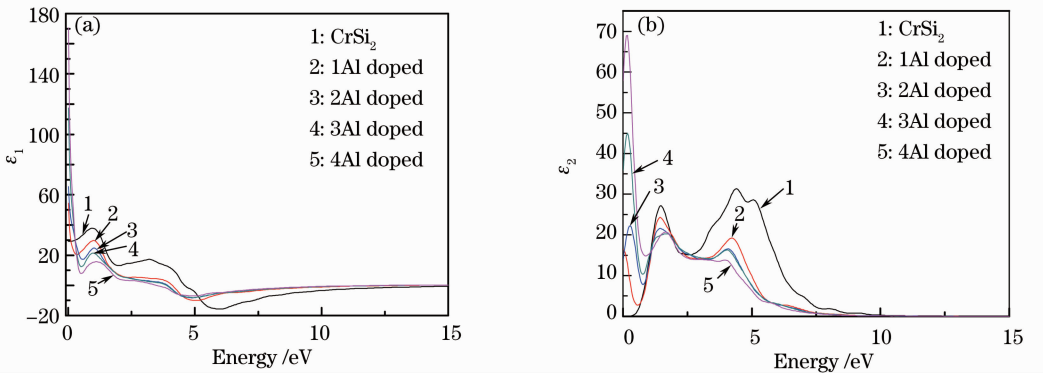

 图 5 CrSi₂ 和 Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的介电函数的实部(a)和虚部(b)

 Fig. 5 (a) Real part ϵ_1 and (b) imaginary part ϵ_2 of dielectric function of CrSi₂ and Cr(Si_{1-x}Al_x)₂

由图 5(a)可知,未掺杂 CrSi₂ 的静态介电常数 $\epsilon_1(0)=29$,随着 Al 掺杂量的增加,Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的静态介电常数逐渐增大, $\epsilon_1(0)$ 的取值依次为 54,65,117,170,在 $E<0.28$ eV 和 $E>5.2$ eV 的能量范围,Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的 ϵ_1 值比未掺杂的 CrSi₂ 的大,随掺杂量的增加 ϵ_1 值逐渐增大。而在 0.28 eV $<E<5.2$ eV 的能量范围,Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的 ϵ_1 值比未掺杂的 CrSi₂ 的小,并且 ϵ_1 的值随掺杂量的增加而减小。当 $E>5.2$ eV 后,Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的 ϵ_1 值逐渐接近 CrSi₂ 的值。

由图 5(b)可知,对于未掺杂的 CrSi₂,在 $E<0.38$ eV 的能量范围 $\epsilon_2=0$ 。 $\epsilon_2(\omega)$ 有 3 个明显的介

电峰,对应的能量分别为:1.48,4.41,5.11 eV。位于能量为 1.48 eV 的第一介电峰来自 Si-p 和 Cr-d 层电子杂化后到导带的跃迁,能量为 4.41 eV 和 5.11 eV 的介电峰来自价带中部 Si-p 态到导带 Cr-d 态的电子跃迁。Al 掺入后, $\epsilon_2(\omega)$ 的第一跃迁峰明显向低能方向移动了,在能量 $E=0$ 处也有电子的跃迁,且第一介电峰值随掺杂量的增加显著增大。结合能态密度图和能带结构图可以看出,掺杂引入的 Al 原子 3p 层电子与 Si 的 3p 层电子相混合,大部分处于费米能级附近,因此,掺杂后产生的电子跃迁是由 Si-p 态和 Al-p 态混合态与 Cr-d 态杂化后到导带的跃迁产生的。对应于 Al 含量分别为 $x=$

0.0833, 0.1667, 0.25, 0.3333 的 $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的光学跃迁分别发生在能量为 0.087, 0.272, 0.16, 0.16 eV。在 $E < 1.09$ eV 的能量范围, $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的光跃迁强度远大于未掺杂的 CrSi_2 , 且光跃迁强度随 Al 掺杂量的增加而增大; 在 $E > 1.09$ eV 的能量范围, $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的光跃迁强度小于未掺杂的 CrSi_2 , 且随掺杂量的增大而减弱, 说明 Al 掺杂能够增强电子在 $E < 1.09$ eV 低能端的光学跃迁。

3.3.2 复折射率

由公式 $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ 和 $\epsilon_2 = 2nk$, 可以从复介电函数得到 CrSi_2 的复折射率。图 6 为 CrSi_2 和 $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的折射率 n 和消光系数 k 。由图 6 可知, 未掺杂的 CrSi_2 的折射率 $n_0 = 5.391$, 与 Bellani

等^[39]的实验结果 $n_0 = 5.7$ 相符较好, 同时该结果也与图 5 中静态介电常数 $\epsilon_1(0) = 29$ 的计算结果是完全对应的[由 $n_0^2 = \epsilon_1(0)$ 得 $n_0 = 5.39$]。折射率 n 在 $E = 1.05$ eV 处取得最大值; 在 $3.37 \sim 4.22$ eV 的能量范围出现一个变化平缓的峰; 在 $E > 4.22$ eV 后随能量的增加 n 快速减小; 在能量约为 $10 \sim 18$ eV 的范围内 n 趋于零, 这与反射谱(图 8)中该能量范围的反射率趋近于 1 是对应的, 表明 CrSi_2 在这一能量范围呈现出金属反射特性。消光系数 k 在 $E < 0.16$ eV 和 $E > 18$ eV 的范围内都是为零的; 在 $E = 5.45$ eV 处取得最大值; 在 $E > 5.45$ eV 后随能量的增加 k 逐渐减小, 在能量约为 18 eV 处 k 减小到零。

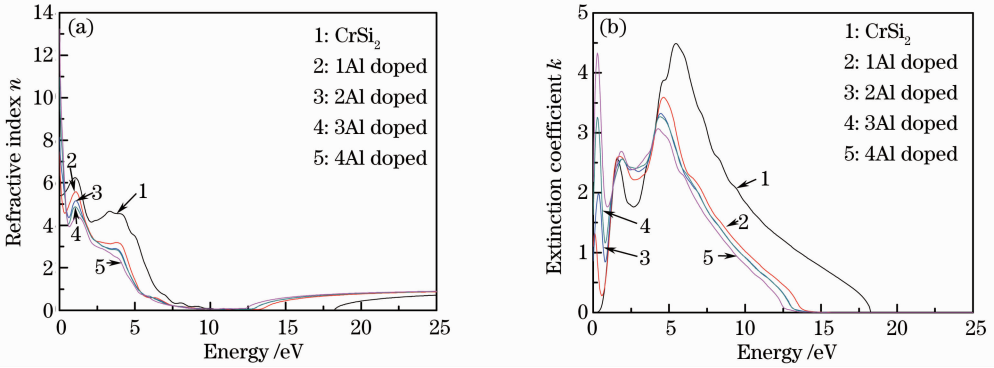


图 6 CrSi_2 和 $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的复折射率

Fig. 6 Complex refractive index of CrSi_2 and $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

随着 Al 掺杂量的增加, 折射率 n_0 的值从 $x = 0$ 时的 5.39 逐渐增大到 $x = 0.3333$ 时的 13.24, 在 $E < 0.32$ eV 和 $E > 12$ eV 的范围内, $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的折射率大于 CrSi_2 的折射率, n 随掺杂量的增大而增大; 在 0.32 eV $< E < 12$ eV 的能量范围, $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的折射率小于 CrSi_2 的折射率, n 随掺杂量的增大而减小。消光系数 k 在 $E < 4.02$ eV 的能量范围出现了较强的峰值, k 随掺杂量的增大而增大; 在 $E > 4.02$ eV 的能量范围, k 随掺杂量的增大而增减小, 在 $E = 13$ eV 附近 k 减小到零。

3.3.3 吸收系数

根据吸收系数和介电函数的关系

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{nc} \epsilon_2(\omega), \quad (1)$$

可以得到 CrSi_2 和 $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的吸收系数, 计算结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, 未掺杂的 CrSi_2 在 $E < 0.32$ eV 和 $E > 18$ eV 的能量范围, 吸收系数为零。 $E > 0.32$ eV 后吸收系数随光子能量的增大逐渐增大, 在入射光子能量为 $E = 6.03$ eV 处, 吸收系数取得最大值 $4.14 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 随后吸收系数随光子

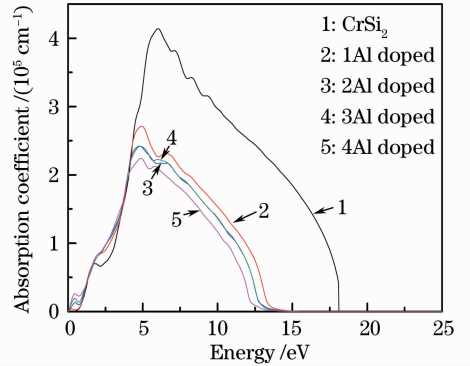


图 7 CrSi_2 和 $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的吸收谱

Fig. 7 Absorption spectra of CrSi_2 and $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

能量的增大逐渐减小, 在 $E = 18$ eV 处减小到零。

随着 Al 的掺入, $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的吸收系数在能量为 $0 \sim 4.02$ eV 的能量范围内大于 CrSi_2 的吸收系数, α 随掺杂量的增大而增大; 在 $E > 4.02$ eV 的范围内, $\text{Cr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的吸收系数小于 CrSi_2 的吸收系数, α 随掺杂量的增大而减小; 在 $E = 5$ eV 附近取得最大值依次为 $2.71 \times 10^5, 2.42 \times 10^5, 2.41 \times 10^5, 2.22 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$; 在 $E > 5$ eV 后 α 随能量的增

大而减小,在 $E=18$ eV 附近减小到零,与计算得到的消光系数结果是吻合的。

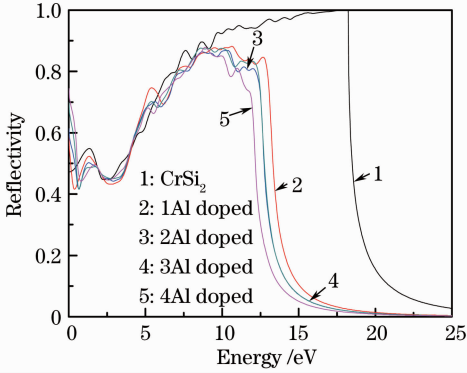


图 8 CrSi₂ 和 Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的反射谱

Fig. 8 Reflection spectra of CrSi₂ and Cr(Si_{1-x}Al_x)₂

3.3.4 反射谱

根据反射率与复折射率的关系

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (2)$$

可以计算得到反射谱。图 8 为 CrSi₂ 和 Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的反射谱。从图 7 可以看出,未掺杂的 CrSi₂ 的反射主要发生在能量为 10~18 eV 的区域,反射率大于 90%,这是由于在这一能量范围内 CrSi₂ 呈现出金属反射特性,入射的光大部分被反射了,对应折射率的值趋于零。掺入 Al 后,Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的反射主要发生在 9~12 eV 附近的能量范围,反射率小于 90%,平均反射效应减弱,且随着掺杂量的增大,金属反射特性逐渐下降,而对光的吸收和折射特性增强,这对光电子材料的应用是极为有利的。

3.3.5 光电导率

光电导率是光电子材料的一个重要参数,它描述了光照引起半导体电导率改变的现象。图 9 为 CrSi₂ 和 Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的复光电导率实部 $\sigma_1(\omega)$ 。从图 9 可知,光电导率与介电函数的虚部是对应的, $\sigma_1(\omega)$ 在 $E>0.38$ eV 后开始增大,在 $E=1.48$ eV 处达到第一个峰值,在 $E=4.41$ eV 和 $E=5.11$ eV 处分别达到第二、第三个峰值,且在 $E=5.11$ eV 处取得最大值。

Al 掺入后,在 $E<1.2$ eV 的能量范围,Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的光电导率随掺杂量的增加而增大,且大于 CrSi₂ 的光电导率;在 $E>1.2$ eV 后,随着掺杂量的增加,光电导率逐渐减小,均小于 CrSi₂ 的光电导率,Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的光电导率最大峰值发生在 4.0~4.3 eV 的范围,峰值出现的位置随掺杂量的增加而向低能方向偏移。

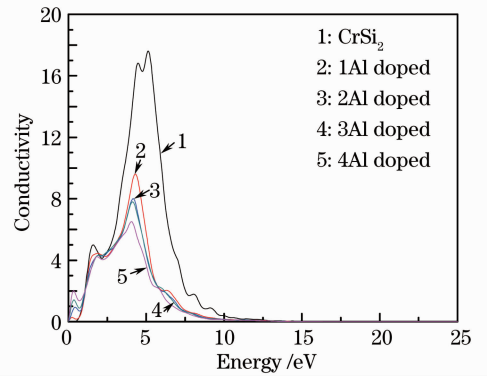


图 9 CrSi₂ 和 Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的光电导率

Fig. 9 Photo conductivity of CrSi₂ and Cr(Si_{1-x}Al_x)₂

3.3.6 能量损失函数

能量损失函数用于描述电子通过均匀的电介质时能量损失的情况,其峰值代表与等离子体振荡相关联的特性,相应的振荡频率称为等离子体频率。图 10 为 CrSi₂ 和 Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的能量损失函数。由图可知,随着 Al 掺杂量的增大,Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的能量损失函数峰值逐渐减小,曲线整体向低能方向偏移,且远大于 CrSi₂ 的能量损失函数峰值。

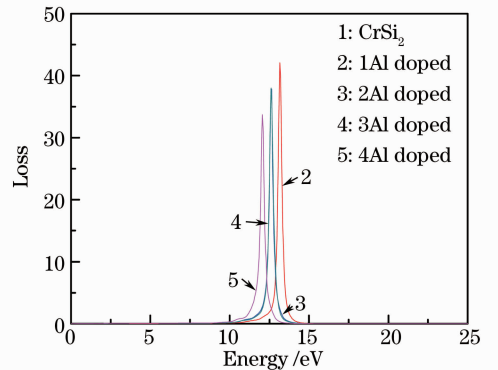


图 10 CrSi₂ 和 Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的能量损失函数

Fig. 10 Energy-loss function of CrSi₂ and Cr(Si_{1-x}Al_x)₂

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,对不同含量的 Al 原子置换掺杂 CrSi₂ 的几何结构、电子结构、复介电函数、复折射率、吸收系数、反射率和光电导率等光学性质进行了全面的计算和分析。随着 Al 含量的增加,Cr(Si_{1-x}Al_x)₂ 的晶格常数 a 和 b 增大, c 变化不大,晶格体积增大;掺杂使得费米面向价带偏移,且随着掺杂量的增大而更深入地嵌入价带中,在费米能级附近,占主导地位 Cr-3d 态构成的价带和导带均向高能方向移动,价带顶和导带底也随之向高能方向移动,带隙值出现先减小后增大的变化;随着掺杂量的增大,Cr

$(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的静态介电常数、第一介电峰、折射率 n_0 逐渐增大, 平均反射效应减弱, 说明 Al 掺杂有效减弱了 CrSi_2 对光的反射, 增强了对光的吸收和折射, 这将有助于提高 CrSi_2 的光电转换效率。

参 考 文 献

- 1 S. P. Murarka. Silicides for VLSI Applications [M]. New York: Academic Press, 1983. 172~175
- 2 M. C. Bost, J. E. Mahan. Summary Abstract: Semiconducting silicides as potential materials for electro-optic very large scale integrated circuit Interconnect [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1986, **4**(6): 1336~1338
- 3 V. E. Borisenko. Semiconducting Silicides [M]. Berlin: Springer-Verlag New York, LLC, 2000
- 4 N. G. Galkin, T. A. Velichko, S. V. Skripka *et al.*. Semiconducting and structural properties of CrSi_2 A-type epitaxial films on Si (111) [J]. *Thin Solid Films*, 1996, **280**(1-2): 211~220
- 5 D. B. Migas, L. Miglio. Band-gap modifications of $\beta\text{-FeSi}_2$ with lattice distortions corresponding to the epitaxial relationships on Si(111) [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(16): 11063~11070
- 6 E. N. Nikitin. Thermoelectric properties of the silicon-chromium system [J]. *Sov. Phys. -Solid State*, 1961, **2**(11): 2389~2392
- 7 D. Shinoda, S. Asanabe, Y. Sasaki. Semiconducting properties of chromium disilicide [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1964, **19**(3): 269~272
- 8 T. Tokushima, I. Nishida, K. Sakata *et al.*. The CrSi_2 -CoSi thermomodule and its applications [J]. *J. Mater. Sci.*, 1969, **4**(11): 978~984
- 9 I. Nishida. The crystal growth and thermoelectric properties of chromium disilicide [J]. *J. Mater. Sci.*, 1972, **7**(10): 1119~1124
- 10 I. Nishida, T. Sakata. Semiconducting properties of pure and Mn-doped chromium disilicides [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1978, **39**(5): 499~505
- 11 H. Hohl, A. P. Ramirez, T. T. M. Palstra *et al.*. Thermoelectric and magnetic properties of $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{Si}_2$ solid solutions [J]. *J. Alloys Comp.*, 1997, **248**: 70~76
- 12 L. F. Mattheiss. Structural effects on the calculated semiconductor gap of CrSi_2 [J]. *Phys. Rev. B*, 1991, **43**(2): 1863~1866
- 13 D. Decker, E. Loos, Chr. Drobniewski *et al.*. Structure and properties of CrSi_2/Si multilayers [J]. *Microelectron. Engng.*, 2004, **76**(1-4): 331~335
- 14 S. Y. Zhou, Q. Xie, W. J. Yan *et al.*. First-principles study on the electronic structure and optical properties of CrSi_2 [J]. *Sci. China Ser G-Phys. Mech. Astron.*, 2009, **52**(1): 46~51
- 15 S. Y. Zhou, Q. Xie, W. J. Yan *et al.*. First-principles study on the electronic structure of stressed CrSi_2 [J]. *Sci. China Ser. G-Phys. Mech. Astron.*, 2009, **52**(1): 76~81
- 16 Z. J. Pan, L. T. Zhang, J. S. Wu. Effects of Al doping on the transport performances of CrSi_2 single crystals [J]. *Scripta Mater.*, 2007, **56**(3): 245~248
- 17 Z. J. Pan, L. T. Zhang, J. S. Wu. Effects of V-doping on the transport performances of CrSi_2 single crystals [J]. *Scripta Mater.*, 2007, **56**(4): 257~260
- 18 Zhou Shiyun, Xie Quan, Yan Wanjun *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of CrSi_2 with doping Mn [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(10): 2848~2853
周士芸, 谢 泉, 闫万珺 等. 锰掺杂二硅化铬电子结构和光学性质的第一性原理计算 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(10): 2848~2853
- 19 Zhou Shiyun, Xie Quan, Yan Wanjun *et al.*. First-principles calculation of the band structure of V-doped CrSi_2 [J]. *J. Yunnan University*, 2009, **31**(5): 484~488
周士芸, 谢 泉, 闫万珺 等. V 掺杂 CrSi_2 能带结构的第 1 性原理计算 [J]. *云南大学学报 (自然科学版)*, 2009, **31**(5): 484~488
- 20 Zhang Fuchun, Deng Zhouhu, Yan Junfeng *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of ZnO [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1203~1209
张富春, 邓周虎, 阎军锋 等. ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理计算 [J]. *光学学报*, 2006, **26**(8): 1203~1209
- 21 Zhang Fuchun, Zhang Zhiyong, Zhang Weihua *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of AZO ($\text{ZnO}:\text{Al}$) [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(4): 1025~1031
张富春, 张志勇, 张威虎 等. AZO ($\text{ZnO}:\text{Al}$) 电子结构与光学性质的第一性原理计算 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(4): 1025~1031
- 22 Xiang Dong, Liu Bo, Gu Mu *et al.*. Theoretical calculation of electronic structures and optical properties of YTaO_4 and LuTaO_4 [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(2): 448~453
向东, 刘 波, 顾 牡 等. YTaO_4 和 LuTaO_4 电子结构和光学性质的理论计算 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(2): 448~453
- 23 Yan Wanjun, Zhou Shiyun, Xie Quan *et al.*. First principles study of electronic structure and optical properties for co-doped $\beta\text{-FeSi}_2$ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(6): 0616003
闫万珺, 周士芸, 谢 泉 等. Co 掺杂 $\beta\text{-FeSi}_2$ 电子结构及光学性质的第一性原理研究 [J]. *光学学报*, 2011, **31**(6): 0616003
- 24 Chen Qian, Xie Quan, Yang Chuanghua *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of Mg_2Si with doping [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(1): 229~235
陈 茜, 谢 泉, 杨创华 等. 掺杂 Mg_2Si 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
- 25 Cai Jianqiu, Tao Xiangming, Luo Haijun *et al.*. Ab-initio investigation of anisotropic optical properties of Sr_2RuO_4 [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 222~227
蔡建秋, 陶向明, 罗海军 等. Sr_2RuO_4 各向异性光学性质的第一性原理研究 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(12): 222~227
- 26 Li Chunxia, Dang Suihu, Han Peide. Vacancies effects on electronic structure and optical properties of CdS [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 198~204
李春霞, 党随虎, 韩培德. 空位缺陷对 CdS 电子结构和光学性质的影响 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(5): 198~204
- 27 Li Chunxia, Dang Suihu, Zhang Keyan *et al.*. Influence of pressure effect on CdS electronic structure and optical properties [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(6): 0616004
李春霞, 党随虎, 张可言 等. 压力效应对 CdS 电子结构和光学性质的影响 [J]. *光学学报*, 2011, **31**(6): 0616004
- 28 M. D. Segall, J. D. Lindan Philip, M. J. Probert *et al.*. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *J. Phys. Cond. Matt.*, 2002, **14**(11): 2717~2744
- 29 C. G. Broyden. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms, the new algorithm [J]. *J. Inst. for Math. & Appl.*, 1970, **6**: 222~231
- 30 R. Fletcher. A new approach to variable metric algorithms [J]. *Comput. J.*, 1970, **13**(3): 317~322
- 31 D. Goldfarb. A family of variable metric methods derived by variational means [J]. *Math. Comput.*, 1970, **24**(109): 23~26
- 32 D. F. Shanno. Conditioning of quasi-newton methods for function minimization [J]. *Math. Comput.*, 1970, **24**(111): 647~656
- 33 J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**(18): 3865~3868
- 34 D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys. Rev. B*, 1990,

- 41(11): 7892~7895
- 35 H. J. Monkhorst, J. D. Pack. Special point s for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys. Rev. B*, 1976, **13**(12): 5188~5192
- 36 V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, A. E. Krivosheev *et al.*. Effect of stresses in electronic properties of chromium disilicide[J]. *Micro-Electr Engng.*, 2002, **64**(1-4): 219~223
- 37 A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, V. E. Borisenko. Electronic structure of stressed CrSi₂[J]. *Mater Sci. Engng. B*, 2003, **101**(1-3): 309~312
- 38 M. C. Bost, J. E. Mahan. An investigation of the optical constants and band gap of chromium disilicide[J]. *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**(3): 839~844
- 39 V. Bellani, G. Guizzetti, F. Marabelli *et al.*. Theory and experiment on the optical properties of CrSi₂[J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**(15): 9380~9389
- 40 Shen Xuechu. Semiconductor Spectra and Optical Properties [M]. Beijing: Science Press (The Second Edition), 1992. 76~94
沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 北京:科学出版社(第二版), 1992. 76~94
- 41 Fang Rongchuan. Solid-State Spectroscopy [M]. Hefei: China Science and Technology Press, 2001. 71~75
方容川. 固体光谱学[M]. 合肥:中国科学技术出版社, 2001. 71~75

栏目编辑: 韩 峰