

第一性原理计算 V-Al 共掺杂 CrSi₂ 的光电特性

闫万珺^{1,2} 张忠政¹ 郭笑天^{1,2} 桂 放¹ 谢 泉² 周士芸¹ 杨 娇¹

¹ 安顺学院电子与信息工程学院, 航空电子电气与信息网络工程中心, 功能材料与资源化学特色重点实验室, 贵州 安顺 561000
² 贵州大学电子信息学院, 新型光电子材料与技术研究, 贵州 贵阳 550025

摘要 采用第一性原理赝势平面波方法, 对 V-Al 共掺杂 CrSi₂ 的几何结构、电子结构和光学性质进行了理论计算, 并与未掺杂、V、Al 单掺杂 CrSi₂ 的光电性能进行了比较。结果表明: V-Al 共掺杂会增大 CrSi₂ 的晶格常数 a 和 b , 体积相应增大。V-Al: CrSi₂ 是 p 型间接带隙半导体, 带隙宽度为 0.256 eV, 介于 V、Al 单掺杂 CrSi₂ 之间; 费米能级附近的电子态密度主要由 Cr-3d、V-3d、Si-3p、Al-3p 轨道杂化构成。与未掺杂的 CrSi₂ 相比, V-Al: CrSi₂ 的静态介电常数和折射率增大, $\epsilon_i(\omega)$ 在低能区有一个新的跃迁峰。在光子能量为 5 eV 附近, $\epsilon_i(\omega)$ 的跃迁峰强度大幅减弱, 吸收系数和光电导率明显降低, 吸收边略有红移, 平均反射效应减弱。V 的掺入会削弱 Al 单掺杂的电子跃迁, V-Al 共掺杂可以对 CrSi₂ 的能带结构和光学性质进行更精细的调节。

关键词 材料; V-Al 共掺杂 CrSi₂; 电子结构; 光学性质; 第一性原理

中图分类号 O474; O472+.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.0416002

First Principles Calculation on the Photoelectric Properties of V-Al co-Doped CrSi₂

Yan Wanjun^{1,2} Zhang Zhongzheng¹ Guo Xiaotian^{1,2} Gui Fang¹
Xie Quan² Zhou Shiyun¹ Yang Jiao¹

¹ College of Electronic and Information Engineering, Key Laboratory of Functional Materials and Resources Chemical, Engineering Center of Avionics Electrical and Information Network, Anshun University, Anshun, Guizhou 561000, China

² Institutes of New Type Optoelectronic Materials and Technology, College of Electronic and Information, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China

Abstract Based on the first principles pseudo-potential plane-wave method, geometrical structure, electronic structure, and optical properties of V-Al co-doped CrSi₂ are calculated. The photoelectric properties of un-doped CrSi₂, and co-doped with V and Al, and single-doped with V or Al are compared in detail. The results show that: co-doped with V and Al, the lattice constant a , b , and the volume of CrSi₂ is increased. V-Al: CrSi₂ is a p-type indirect semiconductor, and the energy gap is 0.256 eV, which is between the gap value of CrSi₂ with single-doping V or Al. The density of states near the Fermi energy is mainly composed of Cr-3d, V-3d, Si-3p and Al-3p orbital hybridization. Compared with pure CrSi₂, the static dielectric constant and the refractive index of CrSi₂ are increased with co-doping of V and Al. A new transition peak of $\epsilon_i(\omega)$ is appeared at the lower energy region. Near 5 eV, the transition peak intensity of $\epsilon_i(\omega)$, the absorption coefficient, and the photoconductivity is decreased, respectively. The absorption edge generates a red shift, and the average reflection effect is decreased. Doping with V will weaken the electron transition in Al single-doped CrSi₂. V-Al co-doped can critically regulate the band structure and the optical properties of CrSi₂.

Key words materials; V-Al co-doped CrSi₂; electronic structure; optical properties; first principles

OCIS codes 160.4670; 160.4760; 160.6000

收稿日期: 2013-09-22; **收到修改稿日期**: 2013-11-05

基金项目: 国家自然科学基金(61264004)、贵州省科技厅自然科学基金(20102001)、贵州省教育厅科研项目(2012056, 2011278)

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, 博士, 教授, 主要从事电子功能材料方面的研究。E-mail: qxie@gzu.edu.cn

1 引 言

铬硅化合物 CrSi_2 由对环境无污染的 Cr 元素和 Si 元素构成,是一种新型环境友好半导体光电子材料。 CrSi_2 与硅衬底之间的晶格错配度在 $\text{CrSi}_2(0001)/\text{Si}(111)$ 方向小于 0.3% ^[1-2],这使得在硅表面外延生长 CrSi_2 并获得 Si/CrSi_2 异质结成为可能。因此, CrSi_2 有望在硅基光电子器件领域得到广泛应用^[3]。对光电子材料而言,如何调控其能带结构和光学特性已成为当前材料科学和凝聚态物理领域所关注的重要问题。杂质元素的掺入会对晶体中原子的位置和晶胞体积产生影响,进而影响材料的电子结构并改变其光电性能。因此,掺杂是调制及改善材料光电性能的重要方法。在掺杂 CrSi_2 的电学性质方面,Nishida 等^[4] 和 Hohl 等^[5] 分别对 Mn 和 V 掺杂 CrSi_2 的半导体性质进行过实验研究。近年来,Pan 等对 V^[6] 和 Al^[7] 分别掺杂 CrSi_2 的热电性质进行了报道。本课题组对单个 Mn、V 原子及不同浓度的 Al 原子掺杂 CrSi_2 的光电特性进行了研究^[5-7]。目前,尚未见到同时掺入两种不同原子对 CrSi_2 光电特性影响的报道。为了比较共掺杂与

单掺杂的异同,本文采用第一性原理赝势平面波方法,对 V-Al 共掺杂 CrSi_2 和相同掺杂浓度下 V、Al 单掺杂 CrSi_2 的电子结构和光学性质进行了全面的研究,这对揭示不同掺杂方式对其光电性质的调制机理有重要的意义。第一性原理法是目前多种材料光电特性计算的常用方法^[5-15]。

2 模型与方法

采用的计算模型为 CrSi_2 ($a=b=0.4428\text{ nm}$, $c=0.6368\text{ nm}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ ^[1]) $2\times 2\times 1$ 的超晶胞,即将原胞的 a 和 b 方向各扩展一倍, c 方向保持不变,获得总原子数为 36 个的 CrSi_2 超晶胞。根据所选用 CrSi_2 超晶胞的对称性,共有三种不等价的 V-Al 共掺杂 CrSi_2 模型,分别用 V-Al 1, V-Al 2, V-Al 3 表示。分别用 2 个 V 原子或 Al 原子置换 2 个 Cr 或 Si 原子(选取对称位置上的原子进行置换),得到 V、Al 单掺杂 CrSi_2 模型。V、Al 单掺杂 CrSi_2 和 V-Al 共掺杂 CrSi_2 超晶胞的模型如图 1 所示。

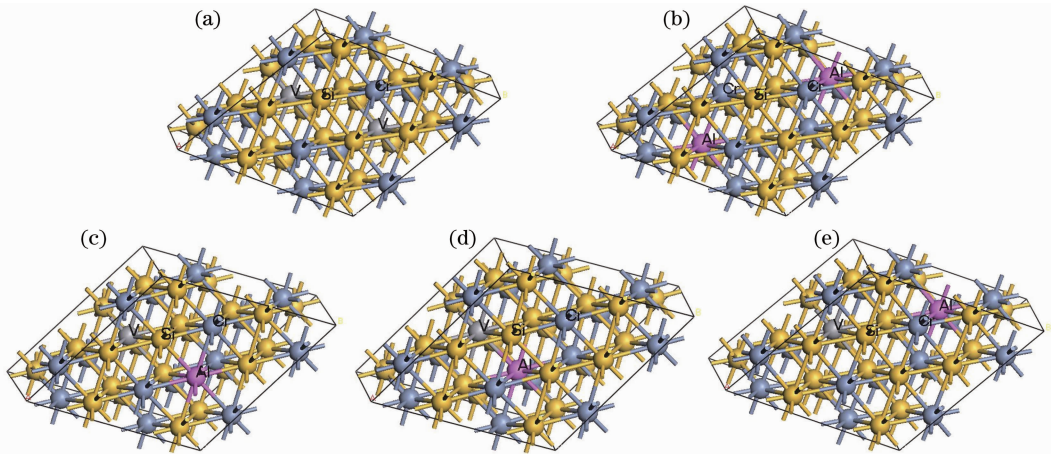


图 1 单掺杂和共掺杂的五种超晶胞结构图。(a) 2V 掺杂模型;(b) 2Al 掺杂模型;(c) V-Al 1 掺杂模型;掺杂模型;(d) V-Al 2(e) V-Al 3 掺杂模型

Fig. 1 Five kinds of supercell ($2\times 2\times 1$) of single doped and co-doped CrSi_2 . (a) 2V-doped; (b) 2Al-doped; (c) V-Al 1; (d) V-Al 2; (e) V-Al 3

本文采用 CASTEP^[16] 软件包进行计算,采用 GGA-PBE 泛函^[17]描述交换关联能,用平面波展开价电子波函数,用超软赝势^[18]处理离子实与电子间的相互作用。经收敛性测试,平面波的截断能设定为 300 eV ,采用 $3\times 5\times 3$ 的 k 点网格,总能量收敛精度为 1 meV/atom 。将五种掺杂模型进行几何结构优化,找出共掺杂结构中最稳定的模型,然后对其进行光电性质计算,并与未掺杂和单掺杂 CrSi_2 的

光电特性进行对比分析。

3 计算结果及分析

3.1 几何结构

表 1 为未掺杂 CrSi_2 和掺杂 CrSi_2 的晶格常数及系统总能量。由表 1 可知,经几何优化 CrSi_2 的晶格常数与实验值相符。V、Al 单掺杂和 V-Al 共掺杂后,晶格常数 a 和 b 增大, c 略减,晶格体积相

应增大。查元素周期表可知, Cr、V、Si 和 Al 原子的共价半径分别为 0.118、0.122、0.111、0.118 nm, 由于 V 和 Al 的共价半径均比 Cr 和 Si 的大, 分别或同

时用 V、Al 原子置换 Cr、Si 原子后, 原子间距增大, 体系的晶格常数和体积相应增大。

表 1 未掺杂 CrSi₂ 和掺杂 CrSi₂ 的晶格常数和总能量

Table 1 Un-doped and doped lattice constants and total energy of CrSi₂

Sample	<i>a</i> / nm	<i>b</i> / nm	<i>c</i> / nm	<i>V</i> / nm ³	Energy / eV
Un-doped CrSi ₂ (experimental)	0.8856	0.8856	0.6368	0.4326	—
Un-doped CrSi ₂ (calculated)	0.8853	0.8854	0.6385	0.4334	-32199.362
2V-doped CrSi ₂	0.8928	0.8912	0.6363	0.4382	-31217.716
V-Al 1	0.8925	0.8929	0.6370	0.4394	-31657.414
V-Al 2	0.8931	0.8912	0.6364	0.4386	-31657.374
V-Al 3	0.8929	0.8912	0.6368	0.4386	-31657.464
2Al-doped CrSi ₂	0.8933	0.8918	0.6367	0.4391	-32097.058

从表 1 可以看出, 三种不同位置共掺杂 CrSi₂ 的体系均是稳定的。掺杂位置对系统总能量的影响较小, 最大能量差仅为 0.09 eV, 三种共掺杂情况下结构最稳定的是 V-Al 3。此外, 经测试计算, 共掺杂时掺杂位置的不同对电子结构的影响小于单掺杂对电子结构的影响。因此, 以下对共掺杂光电性质的计算和分析均采用 V-Al 3 模型。

3.2 电子结构

为了便于比较掺杂前后的变化, 计算能带结构时, 第一布里渊区中高对称 *k* 点选择了同一设置, 费米能级 E_F 设为能量零点。图 2 为未掺杂 CrSi₂ 和 V-Al 3 在费米能级附近的能带结构和电子分波态密度。从图 2(a) 可知, 未掺杂 CrSi₂ 在价带顶的 *L*

点到导带底的 *M* 点之间表现为间接带隙半导体, 禁带宽度为 $E_g = 0.38$ eV, 与已有的计算^[19-20] 和实验^[21-22] 结果相吻合; 价带顶和导带底的电子态密度主要由 Cr-3d 层电子和少量 Si-3p 层电子贡献。CrSi₂ 的晶胞中, 一个 Cr 原子与 6 个 Si 原子配位, 形成了 CrSi₆ 的八面体结构。由晶体场理论, Cr-3d 轨道分裂为能量较高且二度简并的 e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) 态和能量较低且三度简并的 t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) 态。在 CrSi₂ 的八面体晶场中, Cr-3d 轨道与 Si-3p 轨道交叠耦合, 使 Cr-3d 轨道分裂成 e_g 态和 t_{2g} 态两部分, 这两部分分别与 Si-3p 发生轨道杂化形成 CrSi₂ 的导带和价带。

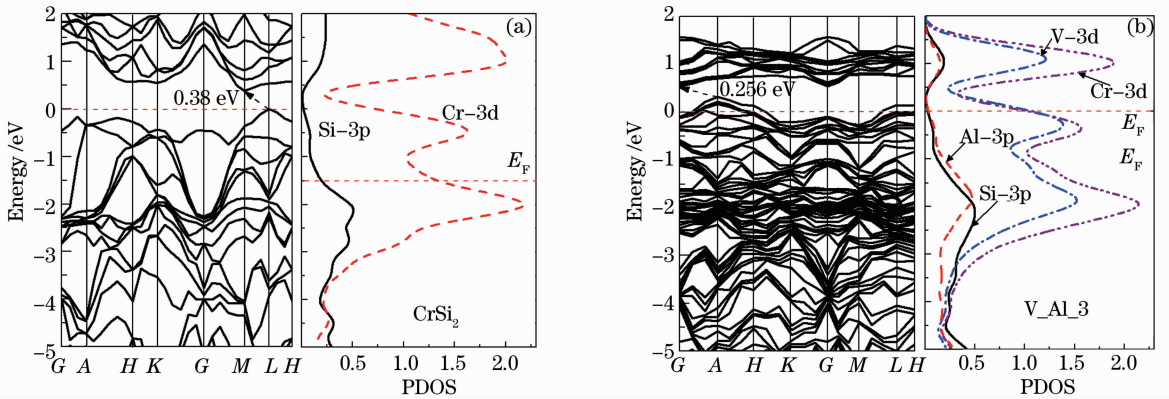


图 2 CrSi₂ 和 V-Al 3 费米能级附近的能带结构和分波态密度 (PDOS)

Fig. 2 Band structure and partial density of states (PDOS) of CrSi₂ and V Al-3 near the Fermi energy

由图 2(b) 可知, 掺杂 V、Al 后, 能带结构变得复杂, 导带明显变窄且有所平缓。价带顶在 A 点处取得最大值 0.315 eV, 导带底在 G 点处取得最小值 0.571 eV, 带隙宽度为 0.256 eV, 比未掺杂 CrSi₂ 的带隙减小了 0.124 eV; Cr-3d、V-3d 层电子与 Si-3p、Al-3p 层电子发生杂化, 使 Cr-3d 和 V-3d 轨道分裂成 e_g 态和 t_{2g} 态两部分。V-Al 3 的价带主要由 Cr-

3d、V-3d 的 t_{2g} 轨道与 Si-3p、Al-3p 层电子杂化形成, 导带主要由 Cr-3d、V-3d 的 e_g 轨道与 Si-3p、Al-3p 层电子杂化形成。由于参与计算的 V 的价电子为 $3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$, Cr 的价电子为 $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, V 的 3d 层比 Cr 的 3d 层少 2 个价电子, V 的 4s 层比 Cr 的 4s 层多 1 个价电子, Al 的价电子为 $3s^2 3p^1$, Si 的价电子为 $3s^2 3p^2$, Al 的 3p 层比 Si 的 3p 层少 1 个价

电子。因此,V-Al 共掺杂使得价电子数减少,空穴载流子增多,费米能级处原被占据的能带变成空带,使得费米能级向下移入价带中,V-Al 3 为 p 型半导体。此外,由于电子从价带(第 131 条能带及更低能带)到导带(第 132 条能带及更高能带)的转移需要跨越能隙,虽然掺杂后的费米能级穿过了能带,但是 CrSi₂ 并没有转变为金属,仍然表现出半导体性质。

为了比较共掺杂和单掺杂对 CrSi₂ 能带结构的影响,图 3 给出了 V-Al 共掺杂和 V、Al 单掺杂 CrSi₂ 费米能级附近的能带结构。从图 3 可以看出,在相同的掺杂浓度下,2V 掺杂 CrSi₂ 的带隙最小(0.168 eV),V-Al 共掺杂的情况次之(0.256 eV),而 2Al 单掺杂 CrSi₂ 的带隙最大(0.294 eV)。说明 V-Al 共掺杂可以获得介于单掺杂 V 原子或 Al 原子之间的带隙值,能够实现对 CrSi₂ 能带结构更精

细的调节。表 2 列出了三种掺杂情况下价带顶和导带底的高对称点的能量特征值。

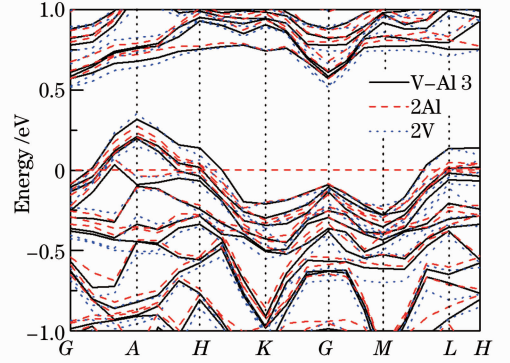


图 3 V-Al 共掺杂与 V、Al 单掺杂 CrSi₂ 费米能级附近的能带结构

Fig. 3 Band structures of V-Al co-doped and V, Al single-doped CrSi₂ near the Fermi energy

表 2 未掺杂 CrSi₂ 和掺杂 CrSi₂ 的价带顶和导带底的高对称 k 点的特征能量值

Table 2 Eigenvalues (eV) of VBM and CBM of un-doped and doped CrSi₂ at high symmetry k point and band gap values

		G	A	H	M	L	E _g /eV
Un-doped	VBM (eV)	-0.455	-0.315	-0.263	-0.358	0	0.379
	CBM (eV)	1.360	1.195	0.574	0.379	0.536	
2V	VBM (eV)	-0.118	0.350	0.096	-0.204	0.133	0.168
	CBM (eV)	0.518	0.639	0.749	0.741	0.709	
2Al	VBM (eV)	-0.082	0.276	0.042	-0.210	0.049	0.294
	CBM (eV)	0.570	0.718	0.773	0.789	0.812	
V-Al 3	VBM (eV)	-0.088	0.315	0.137	-0.219	0.134	0.256
	CBM (eV)	0.571	0.677	0.752	0.763	0.751	

3.3 光学性质

光学常数是用来表征固体宏观光学性质的物理量,其中,折射率 $n(\omega)$ 和消光系数 $\kappa(\omega)$ 是两个基本光学常数,复介电函数 $\epsilon[\epsilon_r(\omega), \epsilon_i(\omega)]$ 和复光电导率 $\sigma[\sigma_r(\omega), \sigma_i(\omega)]$ 都与 (n, κ) 有关,这些光学常数之间通过克喇末-克朗尼格(KK)变换联系。只需测量一次材料的反射光谱,所有光学常数都可通过 KK 变换得到^[23]。

从图 3 可知,V-Al 共掺杂和 V、Al 单掺杂 CrSi₂ 的能带结构非常相似。由于材料的光学性质由其能带结构决定,相似的能带结构必然有相似的光学性质。因此,以下光学性质的讨论主要以 V-Al 共掺杂 CrSi₂ 和未掺杂 CrSi₂ 的光学性质比较为主,而 V、Al 单掺杂对 CrSi₂ 光学性质的影响不再一一赘述,只比较单掺杂与共掺杂的异同。

3.2.1 复介电函数

介电函数反映了带间电子跃迁与电子结构的关系,体现了能带结构和光谱信息之间的关系,是非常

重要的光学常数。图 4 为 CrSi₂ 和掺杂 CrSi₂ 复介电函数的实部 $\epsilon_r(\omega)$ 和虚部 $\epsilon_i(\omega)$ 。

对比掺杂前后的介电函数实部 $\epsilon_r(\omega)$ 可知,V-Al 3 的静态介电常数 $\epsilon_r(0)$ 的值 43.03 比 CrSi₂ 的值 29.06 大。在 $E < 15$ eV 的范围内,CrSi₂ 的 $\epsilon_i(\omega)$ ($S_m = 0.2$) 在能量分别为 1.48、4.41、5.07 eV 处有三个明显介电峰。第一介电峰($E = 1.48$ eV)来自 Cr-3d 的 t_{2g} 轨道到 Cr-3d 的 e_g 轨道的 d-d 电子跃迁,其余两个介电峰来自价带中部到导带的跃迁。V-Al 掺入后,在能量为 0 处的电子跃迁来自 Cr-3d、V-3d 轨道的 t_{2g} 态到 e_g 态的 d-d 电子跃迁, $\epsilon_i(\omega)$ 在能量为 0.26 eV 附近出现了一个新的跃迁峰,对应于价带顶到导带底的电子跃迁,与计算所得能带结构吻合。在能量为 1.34 eV 处的第二跃迁峰与 CrSi₂ 的第一跃迁峰相比,略向低能方向偏移,且峰值降低,原位于 4.41 eV 和 5.07 eV 处的两个强峰退化为位于 2.93 eV 和 6.00 eV 处的两个弱峰。从图 2 可知,在费米能级附近,V-Al 3 的价带电子态密度主要由

V-3d 和 Cr-3d 的 t_{2g} 轨道与 Al-3p 和 Si-3p 轨道杂化形成, Cr-3d 和 V-3d 的电子态密度在 -2 eV 附近取得最大值, 对应于该能量范围 (-2.5 ~ -1.5 eV) 的能带结构变得非常复杂, 导致电子从该能带区间跃

迁到导带的几率大幅减少。因此, 较高能量范围 (~5 eV) 的介电峰大幅减弱; 此外, 由于掺杂后带隙变窄, 因而在低能区出现了新的电子跃迁。

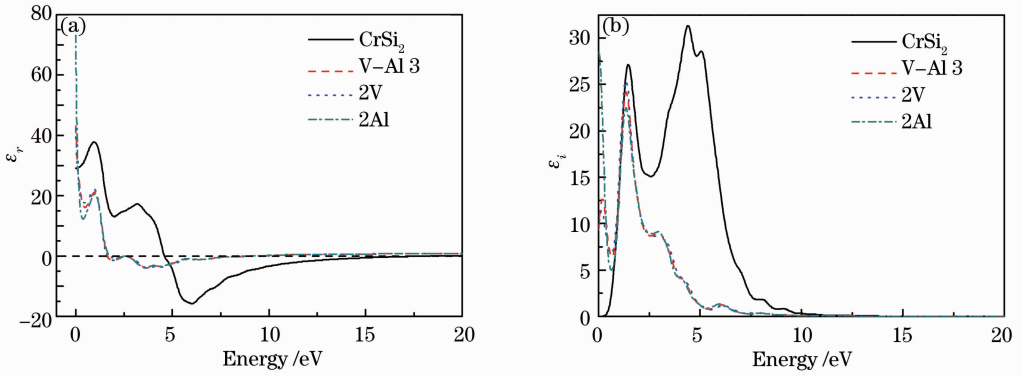


图 4 CrSi₂ 和掺杂 CrSi₂ 的复介电函数。(a) 实部; (b) 虚部

Fig. 4 Complex dielectric function of CrSi₂ and doped CrSi₂. (a) Real part ϵ_1 ; (b) imaginary part ϵ_2

与 V、Al 单掺杂结果进行对比可知, Al 单掺杂的静态介电常数最大 (73.20), V-Al 共掺杂次之 (43.03), V 单掺杂最小 (42.12)。三种掺杂情况下, 介电函数虚部第一峰值从大到小依次为: Al 掺杂、V-Al 共掺杂和 V 掺杂。可见, V 单掺杂与 V-Al 共掺杂 CrSi₂ 的光学性质更接近, V 的掺入会削弱 Al 单掺杂的电子跃迁。从图 2(b) 可知, 这是由

于 V-3d 电子对 CrSi₂ 的影响比 Al-3p 电子大造成的。

3.2.2 复折射率

由复折射率与复介电函数的关系 $n^2 - \kappa^2 = \epsilon_1$, $2n\kappa = \epsilon_2$, 可得材料的复折射率 (n, κ)。图 5 为 CrSi₂ 和掺杂 CrSi₂ 的复折射率 (n, κ)。

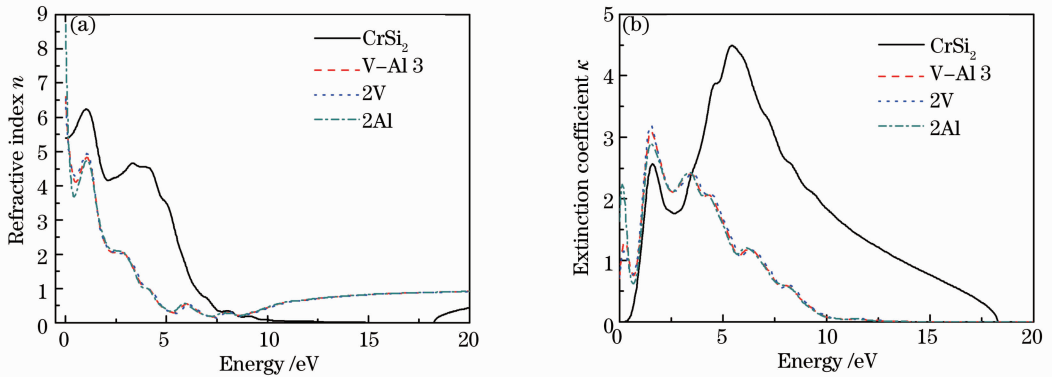


图 5 CrSi₂ 和掺杂 CrSi₂ 的复折射率。(a) 折射率 n ; (b) 消光系数 κ

Fig. 5 Complex refractive index of CrSi₂ and doped CrSi₂. (a) Refractive index n ; (b) extinction coefficient κ

从图 5(a) 可以看出, V-Al 3 的折射率 n_0 的值 6.60 比 CrSi₂ 的折射率 5.39 大。CrSi₂ 的折射率 n 在 $E=1.05$ eV 处取得最大值为 6.24, 在 $E=3.33$ eV 处取得第二个峰值 4.66, 在 10.86 eV $< E < 18.32$ eV 时 n 接近于零, 这与反射谱 (图 7) 中相同能量范围的反射率接近于 1 相对应, 说明在这一能量范围, CrSi₂ 有金属反射特性。V-Al 3 的折射率在 1.05 eV 处取得第一峰值 4.83, 在 5.19 ~ 9.26 eV 能量范围取得较小谷值 $0.22 \sim 0.31 > 0$, 与反射谱中的反射率接近 70% 是对应的, 没有表现出强金属反射特性。消光

系数 κ 是一个表示光能衰减的参量。由图 5(b) 可知, CrSi₂ 的消光系数 κ 在 1.59 eV 和 5.45 eV 处有两个峰; V-Al 掺入后, V-Al 3 的消光系数 κ 在 0.26 eV 处出现一个新的峰, 与 $\epsilon_2(\omega)$ 的第一峰对应, 在 1.53 eV 和 3.44 eV 处有两个峰, 原位于 5.45 eV 处的强峰大幅减弱, 在 $E > 3.44$ eV 的能量范围, κ 逐渐减小, 且小于 CrSi₂ 的消光系数。

三种掺杂情况下折射率的大小关系为: $n_{0Al}(8.71) > n_{0V-Al}(6.60) > n_{0V}(6.53)$, 消光系数第一峰值的大小次序依次为: Al 掺杂、V-Al 共掺杂和 V 掺

杂,与介电函数虚部的变化相符。

3.2.3 吸收系数

吸收系数 α 与消光系数 κ 都表示物质的吸收,其关系为 $\alpha = 2\omega\kappa/c = 4\pi\kappa/\lambda_0$ ^[23]。图 6 为未掺杂 CrSi₂ 和掺杂 CrSi₂ 的吸收系数。从图 6 可以看出,CrSi₂ 的吸收系数在 1.82 eV 处有一个小峰,在 6.03 eV 处取得最大值 $4.14 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$,在 $E > 6.03 \text{ eV}$ 后,吸收系数逐渐减小到零。V-Al₃ 的吸收系数在 1.93 eV 处有一个小峰,在 4.45 eV 处取得最大值 $1.46 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。与未掺杂 CrSi₂ 相比,吸收边略有红移,吸收系数在 $0 \sim 3.57 \text{ eV}$ 的能量范围内略大于 CrSi₂,在 $E > 3 \text{ eV}$ 的能量范围均小于 CrSi₂,且吸收系数的最大值降为未掺杂时的 1/3。三种掺杂情况下,最大吸收系数依次为 $\alpha_V (1.50 \times 10^5 \text{ cm}^{-1})$, $\alpha_{V-Al} (1.46 \times 10^5 \text{ cm}^{-1})$ 和 $\alpha_{Al} (1.43 \times 10^5 \text{ cm}^{-1})$ 。

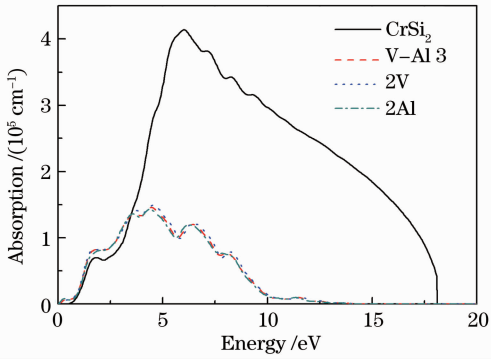


图 6 CrSi₂ 和掺杂 CrSi₂ 的吸收谱

Fig. 6 Absorption of CrSi₂ and doped CrSi₂

3.2.4 反射谱

材料的反射率可以从反射率 R 与复折射率(n, κ) 的关系 $R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$ 得到。图 7 为 CrSi₂ 和掺杂 CrSi₂ 的反射谱。由图 7 可知,CrSi₂ 发生反射的主要能量范围为 $10.86 \sim 18.32 \text{ eV}$,反射率接近

1,相应能量范围的折射率的值接近零,说明 CrSi₂ 在该能量范围内具有金属反射特性。共掺杂后,V-Al₃ 的反射主要发生在 $5.19 \sim 9.26 \text{ eV}$ 能量范围内,最大反射率小于 70%,平均反射效应明显减弱,金属反射特性下降。三种掺杂情况下反射率从大到小依次为:V 掺杂、V-Al 共掺杂和 Al 掺杂,与消光系数和介电函数虚部相对应。

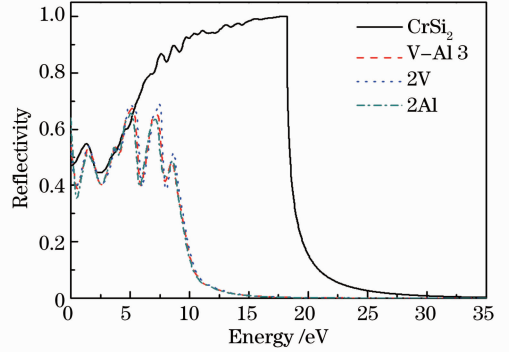


图 7 CrSi₂ 和掺杂 CrSi₂ 的反射谱

Fig. 7 Reflectivity of CrSi₂ and doped CrSi₂

3.2.5 复光电导率

复光电导率的实部 $\sigma_r(\omega)$ 和虚部 $\sigma_i(\omega)$ 分别与复介电函数的虚部 $\epsilon_i(\omega)$ 和实部 $\epsilon_r(\omega)$ 相对应,即: $\sigma_r = \epsilon_0 \omega \epsilon_i$, $\sigma_i = \epsilon_0 \omega (\epsilon_r - 1)$ 。图 8 为 CrSi₂ 和掺杂 CrSi₂ 的复光电导率 $\sigma(\omega)$ 。从图 8(a)可知,CrSi₂ 的光电导率实部 $\sigma_r(\omega)$ 在 1.59、4.45、5.14 eV 处有三个明显的峰值, $\sigma_r(\omega)$ 的最大值为 17.61。V-Al₃ 的 $\sigma_r(\omega)$ 在 $E < 1.45 \text{ eV}$ 范围略大于未掺杂 CrSi₂ 的 $\sigma_r(\omega)$,在 1.45 eV 处取得最大值 4.08, $E > 1.45 \text{ eV}$ 光电导率逐渐减小,且小于未掺杂 CrSi₂ 的光电导率,峰值出现的位置向低能方向移动,原位于 5 eV 附近的光电导率强峰明显减弱,与其他光学性质的计算结果对应。由图 8(b)可知,V-Al₃ 的光电导率虚部 $\sigma_i(\omega)$ 的峰强比未掺杂 CrSi₂ 的减弱了许多,且

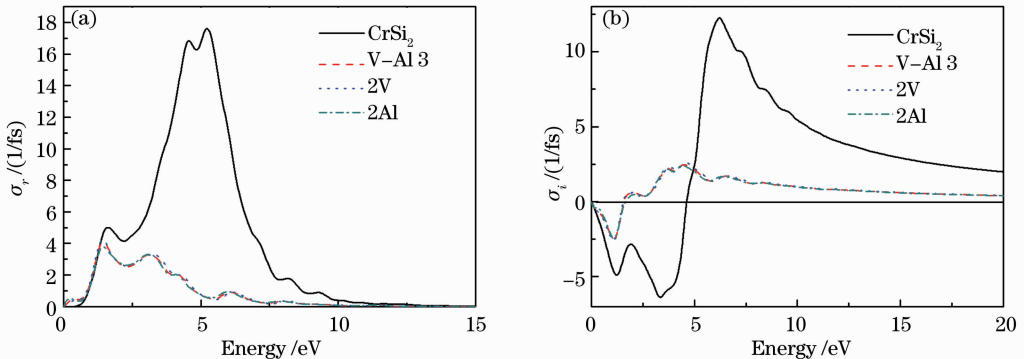


图 8 CrSi₂ 和掺杂 CrSi₂ 的复光电导率。(a)实部;(b)虚部

Fig. 8 Conductivity of CrSi₂ and doped CrSi₂. (a) Real part σ_r ; (b) image part σ_i

最大峰值出现的位置向低能方向偏移,与计算得到的介电函数实部相对应。三种掺杂情况下,光电导率的实部 $\sigma_r(\omega)$ 和虚部 $\sigma_i(\omega)$ 的变化与其他光学性质的结果相对应。

4 结 论

将 CrSi₂ 的 2×2×1 超晶胞中的一个 Cr 原子和一个 Si 原子分别用 V 原子和 Al 原子替代,得到 V-Al 共掺杂 CrSi₂ 的三种不同置换位置的计算模型。对 V-Al 共掺杂 CrSi₂ 的几何结构进行了优化计算,确定最稳定的结构为 V-Al 3。对 V-Al 3 以及相同掺杂浓度下 V、Al 单掺杂 CrSi₂ 的电子结构和光学性质进行了全面的计算,并与未掺杂、V、Al 单掺杂 CrSi₂ 的光电特性进行了对比分析。V、Al 单掺杂和 V-Al 共掺杂后,CrSi₂ 费米能级附近的能带结构非常相似,费米面向下移入价带中,掺杂 CrSi₂ 为 p 型半导体,V-Al 共掺杂 CrSi₂ 的带隙介于 V、Al 单掺杂 CrSi₂ 之间;费米能级附近,V-Al 共掺杂 CrSi₂ 的价带主要由 Cr-3d、V-3d 的 t_{2g} 轨道与 Si-3p、Al-3p 层电子杂化形成,导带主要由 Cr-3d、V-3d 的 e_g 轨道与 Si-3p、Al-3p 层电子杂化形成;V-Al 的掺入增大了 CrSi₂ 的静态介电常数 $\epsilon_r(0)$ 和折射率 n_0 ,但光电导率和吸收系数明显降低,吸收边略有红移,平均反射效应减弱,金属反射特性下降。

参 考 文 献

- 1 V E Borisenko. Semiconducting Silicides [M]. Berlin: Springer-Verlag New York, LLC, 2000.
- 2 N G Galkin, T A Velichko, S V Skripka, *et al.*. Semiconducting and structural properties of CrSi₂ A-type epitaxial films on Si (111) [J]. Thin Solid Films, 1996, 280(1-2): 211-220.
- 3 H Hohl, A P Ramirez, T T M Palstra, *et al.*. Thermoelectric and magnetic properties of Cr_{1-x}V_xSi₂ solid solutions [J]. J Alloys Comp, 1997, 248(1): 70-76.
- 4 I Nishida, T Sakata. Semiconducting properties of pure and Mn-doped chromium disilicides [J]. J Phys Chem Solids, 1978, 39(5): 499-505.
- 5 Y Zhou, Q Xie, W J Yan, *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of CrSi₂ 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.
- 6 S Y Zhou, Q Xie, W J Yan, *et al.*. First-principles calculation of the band structure of V-doped CrSi₂ [J]. Journal of Yunnan University, 2009, 31(5): 484-488.
周士芸,谢 泉,闫万珺,等. V 掺杂 CrSi₂ 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.
- 7 Yan Wanjun, Zhou Shiyun, Xie Quan, *et al.*. Effect of Al doping concentration on electronic and optical properties of CrSi₂ [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(5): 0516003.

- 闫万珺,周士芸,谢 泉,等. Al 掺杂浓度对 CrSi₂ 电子结构和光学性质的影响[J]. 光学学报, 2012, 32(5): 0516003.
- 8 Chen Qian, Xie Quan, Zhao Fengjuan, *et al.*. First-principles calculations of electronic structure and optical properties of strained Mg₂Si [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(21): 2236-2242.
- 9 Zhou Shiyun, Xie Quan, Yan Wanjun, *et al.*. First-principle study on the electronic structure of stressed CrSi₂ [J]. Science in China Series G: Physics Mechanics and Astronomy, 2009, 52(1): 76-81.
- 10 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.
- 11 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.
- 12 Zhang Fuchun, Zhang Zhiyong, Zhang Weihua, *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of AZO (ZnO:Al) [J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(4): 1025-1031.
张富春,张志勇,张威虎,等. AZO (ZnO: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.
- 13 Cai Jianqiu, Tao Xiangming, Luo Haijun, *et al.*. Ab-initio investigation of anisotropic optical properties of Sr₂RuO₄ [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(12): 222-227.
蔡建秋,陶向明,罗海军,等. Sr₂RuO₄ 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.
- 14 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.
- 15 Yan Wanjun, Zhang Chunhong, Gui Fang, *et al.*. Electronic structure and optical properties of stressed β -FeSi₂ [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(7): 0716001.
闫万珺,张春红,桂 放,等. 应力调制下 β -FeSi₂ 电子结构及光学性质 [J]. 光学学报, 2013, 33(7): 0716001.
- 16 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.
- 17 J P Perdew, K Burke, M Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865-3868.
- 18 D Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Phys Rev B, 1990, 41(11): 7892-7895.
- 19 V L Shaposhnikov, A V Krivosheeva, A E Krivosheev, *et al.*. Effect of stresses in electronic properties of chromium disilicide [J]. Micro-electr Eng, 2002, 64(1-4): 219-223.
- 20 A V Krivosheeva, V L Shaposhnikov, V E Borisenko. Electronic structure of stressed CrSi₂ [J]. Mater Sci Eng B, 2003, 101(1-3): 309-312.
- 21 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.
- 22 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.
- 23 Fang Rongchuan. Solid State Spectroscopy [M]. Hefei: University of Science and Technology Press, 2003. 39-50.
方容川. 固体光谱学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2003. 5-50.