

Cu/Co 掺杂 FeS₂ 电子结构及光学性质的第一性原理研究

马万坤 武佳佳 张国范 冯其明

中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083

摘要 采用第一性原理,对 Cu/Co 掺杂前后 FeS₂ 的几何结构、电子结构和光学性质分别进行了计算与分析。分析结果表明,掺杂 FeS₂ 晶格常数变大,禁带宽度减小,电导率增大。掺杂后介电函数虚部、吸收系数和能量损失谱的主峰均出现红移、峰值减小。共掺杂后 FeS₂ 的光跃迁强度明显增强,可见光区的光吸收系数和光电导率均增大,说明 Cu-Co 共掺杂显著增强了 FeS₂ 对光的吸收且提高了光电转换效率。

关键词 材料; Cu/Co 掺杂 FeS₂; 光电性质; 第一性原理

中图分类号 O474; O472+.3 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201636.1016001

First-Principle Study of Electronic Structure and Optical Property of Cu/Co Doped FeS₂

Ma Wankun Wu Jiajia Zhang Guofan Feng Qiming

School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China

Abstract Based on the first-principle, the geometrical structures, electronic structures and optical properties of FeS₂ doped with and without Cu/Co are calculated and analyzed, respectively. The analysis results indicate that, as for the doped FeS₂, its lattice constant increases, band gap decreases, and electrical conductivity enhances. After doping, the main peaks of imaginary part of dielectric function, absorption coefficient, and energy loss spectrum are all red-shifted, and peak values all decrease. As for co-doped FeS₂, the optical transition intensity obviously enhances, and the light absorption coefficient and photoconductivity in visible region both increase, which indicate that Cu-Co co-doping can significantly enhance the photo absorption of FeS₂ and increase the photoelectric conversion efficiency.

Key words materials; Cu/Co doped FeS₂; optical and electrical properties; first-principle

OCIS codes 160.4670; 160.4760; 160.6000; 160.6990

1 引 言

太阳能作为人类可利用的清洁再生能源,备受研究人员的关注。Si 基太阳能电池虽然能量转化效率高、稳定性好,但制造成本高,其大规模应用受到限制^[1-3]。因此,深入研究更有效的太阳能电池材料是目前极为重要的课题。金属硫化物具有良好的半导体属性,在太阳能电池、热电材料以及存储装置制造等领域展示出广阔的应用前景,受到研究人员的广泛关注。

黄铁矿(FeS₂)是常见的硫化矿,组成元素无毒且地球储量丰富。立方晶系黄铁矿具有优异的半导体特性^[4-5]、环境相容性好、制备成本低廉,是一种很有研究价值的新型太阳能电池材料^[6-10]。研究人员采用人工合成的方法制备出 FeS₂ 薄膜材料,其表现出良好的光电性能^[11-12]。在天然黄铁矿物中存在不同类型的杂

收稿日期: 2016-03-16; **收到修改稿日期:** 2016-04-12

基金项目: 国家 973 计划(2014CB643402)、国家自然科学基金(51304054)

作者简介: 马万坤(1991—),男,硕士研究生,主要从事硫化矿物固体物理和计算机模拟方面的研究。

E-mail: 2235989013@qq.com

导师简介: 张国范(1971—),男,博士,教授,主要从事复杂矿物的物理分选、浮选分离方面的研究。

E-mail: zhangguofan2002@qq.com(通信联系人)

质,相关研究^[13]表明,Co、Ni、As 等天然杂质会对黄铁矿电子结构和光学性质产生影响。刘永文等^[14]研究了不同 Co 掺杂量对 TiO₂ 光催化性能的影响。林竹等^[15]通过密度泛函理论研究了 Cu 掺杂对 AlN 晶格常数、电子态密度和光学性质的影响。尽管已有研究^[16]报道了 Co 掺杂对黄铁矿光电性能的影响,但利用第一性原理研究 Cu、Co 掺杂对黄铁矿电子结构及光学性质影响的报道还较少。

本文以 FeS₂ 超晶胞作为基体,以 Cu、Co 为掺杂原子,采用第一性原理平面波超软赝势法,对 Cu/Co 掺杂前后 FeS₂ 的能带、电子态密度和光学性质进行了对比和研究,初步揭示了 Cu/Co 单掺杂及共掺杂改变 FeS₂ 光电性质的内在原因,为开发 FeS₂ 基光伏材料提供了理论参考。

2 理论模型和计算方法

半导体化合物 FeS₂ 属于等轴晶系,每个晶胞含有 4 个 FeS₂ 分子单元。Fe 原子分布在晶胞的 6 个面心和 8 个顶角上,每个 Fe 原子与 6 个相邻的 S 原子配位,形成空间八面体构造。每个 S 原子与 3 个 Fe 原子和 1 个 S 原子配位,形成四面体构造。实验测得晶格常数为 $a = b = c = 0.5379 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。计算采用 $2 \times 2 \times 2$ 个 FeS₂ 超晶胞,晶胞中包含 32 个 FeS₂ 分子单元共 96 个原子。结构中分别用 Cu 和 Co 原子取代 Fe 原子建立 Fe₂₉Cu₃S₆₄ 和 Fe₂₉Co₃S₆₄ 超晶胞,用 Cu 和 Co 同时取代 Fe 建立 Fe₂₆Cu₃Co₃S₆₄ 超晶胞。掺杂后形成 Fe_{1-x}Cu_xS₂、Fe_{1-y}Co_yS₂ 和 Fe_{1-x-y}Cu_xCo_yS₂, 其中 x 、 y 分别表示 Cu、Co 在晶胞中的原子数分数,且 $x = y = 0.094$ 。图 1 为 FeS₂ 单胞及 Cu、Co 取代 Fe 原子的 FeS₂ 超晶胞模型。

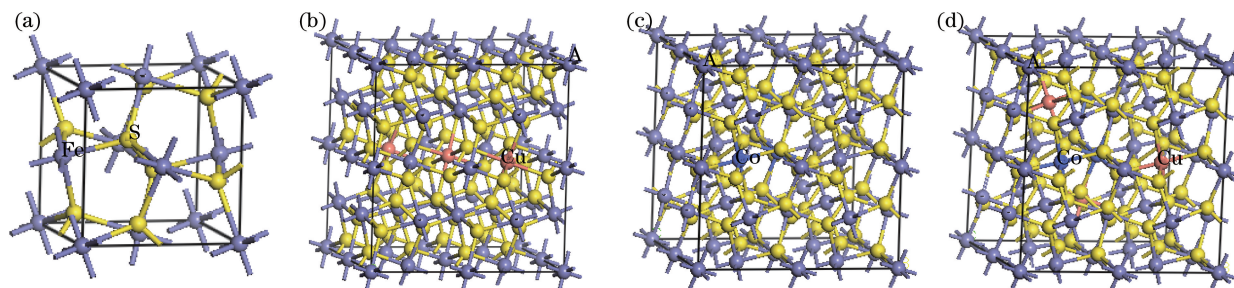


图 1 Cu/Co 掺杂前后 FeS₂ 的超晶胞结构图。(a) FeS₂; (b) FeS₂:Cu; (c) FeS₂:Co; (d) FeS₂:(Cu-Co)

Fig. 1 Structural diagrams of super cells of FeS₂ doped with and without Cu/Co.

(a) FeS₂; (b) FeS₂:Cu; (c) FeS₂:Co; (d) FeS₂:(Cu-Co)

采用密度泛函理论(DFT)框架下的赝势平面波法进行计算,其理论依据是非均匀相互作用电子系统的基态能量仅由基态电子密度决定,主要计算工作由 CASTEP 软件包^[17-20]完成。计算中选择超软赝势(USP)^[21]处理离子实与电子之间的相互作用。计算时先采用 BFGS 算法对超晶胞结构进行几何优化,得到稳定的结构。为保证晶胞体系能量和构型在平面波基组上的收敛,布里渊区的积分选择 $4 \times 4 \times 2$ 个特殊 k' 点^[22-23]。用于构建赝势的价电子分别为 Fe $3d^6 4s^2$ 、S $3s^2 3p^4$ 、Co $3d^7 4s^2$ 和 Cu $3d^{10} 4s^2$ 。

3 结果与讨论

3.1 几何结构

利用 BFGS 方法对 Cu/Co 掺杂 FeS₂ 前后的超晶胞模型进行几何优化,所得的晶胞几何参数和总能量见表 1。从表中可以看出,平衡晶格常数实验误差小于 1%,说明计算方法是非常可靠的,可以进行其他性质的计算。另外,掺杂后体系的晶格体积比未掺杂 FeS₂ 晶体稍有增大。根据量子化学观点,掺杂原子(Cu、Co)的半径大于 Fe 原子半径,所以当原子半径大的原子(Cu、Co)替代 Fe 原子后,在一定程度上破坏了晶格周期性,造成晶格畸变,晶格体积增大。根据量子力学的能量最低原理,掺杂体系的能量更小,掺杂体系的结构较本征态 FeS₂ 稳定,其中共掺杂体系最稳定。晶胞优化的计算结果与文献^[24]的结果相一致。

表 1 几何优化后 Cu/Co 掺杂与不掺杂的 FeS₂ 的晶胞参数和总能

Table 1 Cell parameters and total energies of FeS₂ doped with and without Cu/Co after optimization

Parameter	FeS ₂		Fe _{0.906} Cu _{0.094} S ₂	Fe _{0.906} Co _{0.094} S ₂	Fe _{0.812} Co _{0.094} Cu _{0.094} S ₂
	Experimental	Calculated	Calculated	Calculated	Calculated
<i>a</i> / (10 ⁻¹⁰ m)	10.832	10.758	10.838	10.768	10.852
<i>b</i> / (10 ⁻¹⁰ m)	10.832	10.758	10.838	10.768	10.851
<i>c</i> / (10 ⁻¹⁰ m)	10.832	10.758	10.838	10.768	10.85
<i>V</i> / nm ³	1.271	1.245	1.271	1.249	1.278
Energy / eV	-	-45620.47	-47446.09	-46151.71	-47978.15

3.2 电子结构

3.2.1 电子态密度

各掺杂体系的总态密度及分波态密度如图 2 所示,其中 E_F 为费米能级。由于晶体场作用,处于八面体中心的 Fe 3d 轨道分裂成 t_{2g} 和 e_g^* 两部分,因此 Fe 3d 轨道间断地分布在价带和导带中。Fe 3d t_{2g} 主要出现在上部价带(近费米能级),与 S 3p 态重叠少,表明 Fe 3d t_{2g} 和 S 3p 之间作用较弱。由图 2(a)可见,Fe 3d t_{2g} 没有实质上的成键-反键劈裂,本质原因是轨道的对称性和能量不匹配,因此 3d t_{2g} 也称作非键轨道。Fe 3d e_g^* 和 S 3p 形成反键,反键峰出现在 2.5 eV 处,Fe 3d e_g^* 与 S 3p 态重叠多,表明 Fe 3d e_g^* 与 S 3p 态之间作用较强。在态密度图上,轨道重叠度越大,轨道杂化就越强烈。从图 2(a)中可以看出,Fe 的 3d、4s 轨道及 S 的 3s、3p 轨道在 -3.2 eV 的同一能量位置出现了态密度峰。从杂化峰的宽度来看,Fe、S 杂化峰离域性强,轨道杂化作用较强。FeS₂ 的价带主要由三部分组成:1) S 3p 态和反键 Fe 3d t_{2g} 态构成了 -8.19~0 eV 的上价带;2) 分布在 -13.3~-10.1 eV 和 -17.5~-13.5 eV 范围内的两组能带几乎全部由 S 3s 态贡献,Fe 4s、Fe 4p 态和 S 3p 态的贡献很小;3) 价带区近费米能级附近的态密度,大部分由 Fe 3d 态贡献,少量贡献来自于 Fe 4p 态。导带部分的态密度,主要由 S 3p 和 Fe 的反键 3d e_g^* 态组成。对比 Fe 和 S 的分波态密度可以发现,S 3s 态对深部价带的贡献较大,S 3p 态主要对浅部价带产生影响。Fe 4s 和 Fe 4p 态对整个能

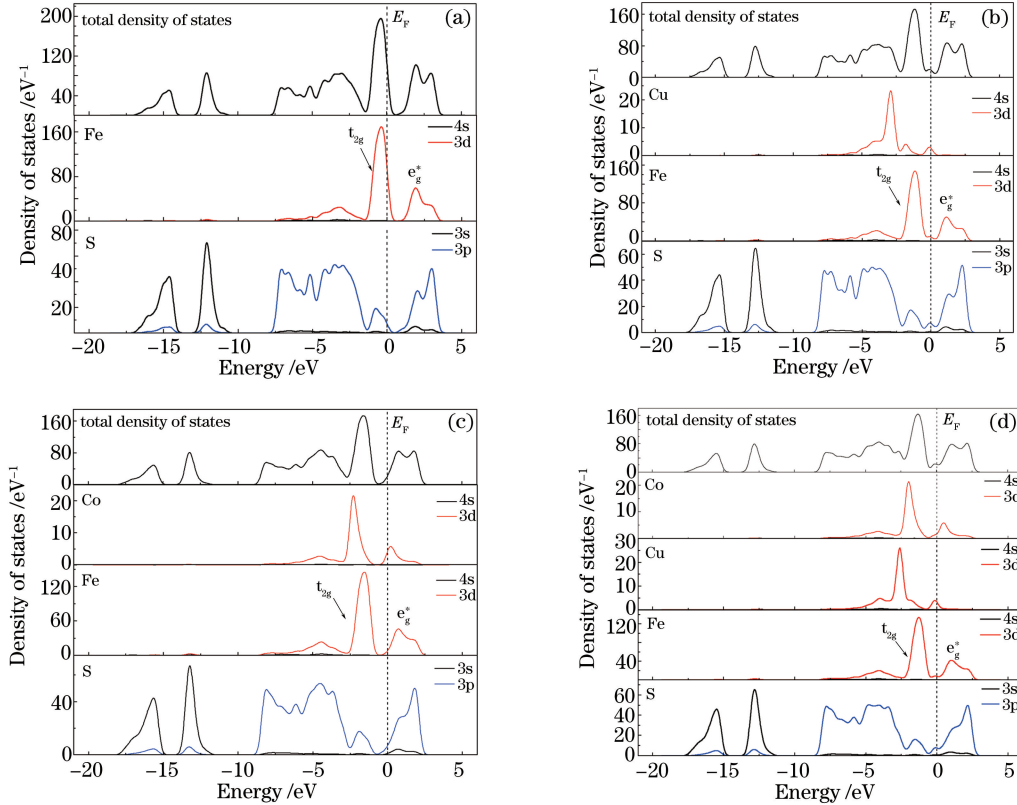


图 2 Cu/Co 掺杂前后 FeS₂ 的态密度。(a) FeS₂; (b) FeS₂:Cu; (c) FeS₂:Co; (d) FeS₂:(Cu-Co)

Fig. 2 State density of FeS₂ doped with and without Cu-Co. (a) FeS₂; (b) FeS₂:Cu; (c) FeS₂:Co; (d) FeS₂:(Cu-Co)

带范围态密度的贡献相对较少,费米能级附近的态密度主要来自 Fe 3d 的贡献,这和本征态 FeS₂ 的总态密度计算结果相符合。

当 Cu 取代 Fe 原子后,费米能级附近出现了由 Cu 3d 态形成的杂质能级,如图 2(b)所示。掺杂后导带部分整体向左移动,导带宽度由 4.15 eV 减小到 3.16 eV,导带部分的局域性增强;费米能级与总态密度的截距明显减小。由图 2(c)可以看出,Co 掺杂后总态密度近费米能级部分向深部价带方向移动,浅部价带非局域性增强,费米能级与总态密度的截距明显减小。掺杂后,价带顶和导带底仍主要由 Fe 3d 态决定。如图 2(d)所示,当 Cu:Co 以原子数比 1:1 掺入 FeS₂ 时,费米能级上移接近导带,附近依然是晶格缺陷引起的杂质能带。共掺体系费米能级附近的态密度主要由 Fe 3d 和 S 3s 贡献,Co 和 Cu 的 d 轨道电子态密度对 FeS₂ 晶体价带与导带贡献相对较小,并且只在 -3.18~-1.05 eV 的浅部价带处有一定贡献。Cu-Co 共掺杂 FeS₂ 电子态发生了简并,费米能级上移进入导带,价带部分局域性增强。

3.2.2 能带结构

为了分析掺杂对 FeS₂ 电子结构的影响,对 FeS₂ 的几何结构进行了优化,并在此基础上计算了掺杂 Co、Cu 的 FeS₂ 的能带结构。本征态 FeS₂ 及掺杂 Co、Cu 后费米能级附近局部能带图如图 3 所示,取费米能级作为能量零点,其中 G、F、Q、Z 代表布里渊区高对称点。为方便对比,计算时将本征态 FeS₂ 的第一布里渊区沿对称方向的 k' 点取样设置为与掺杂后体系一致,体系禁带宽度是价带最高点与导带最低点之间的距离。

由图 3(a)可以看出,FeS₂ 是一种直接带隙半导体,价带顶和导带底都位于布里渊区高对称点 G 处,计算所得带隙为 0.55 eV,该结果小于文献[25]记录的 0.95 eV 实验值。出现这种结果的主要原因是:作为基态理论的 DFT,其 Kohn-Sham 方程的本征值不能给出系统的激发态能量,导致位于导带部分的电子态能量值比实验值小,从而带隙偏小^[26],一般情况下能带值与理论值的误差范围为 30%~50%。对于理想 FeS₂ 结构,Fe 3d 态的能量被过高估计,使得其与 S 3p 态之间的相互作用增强,导致价带带宽增大,因此带隙较实验值偏低。

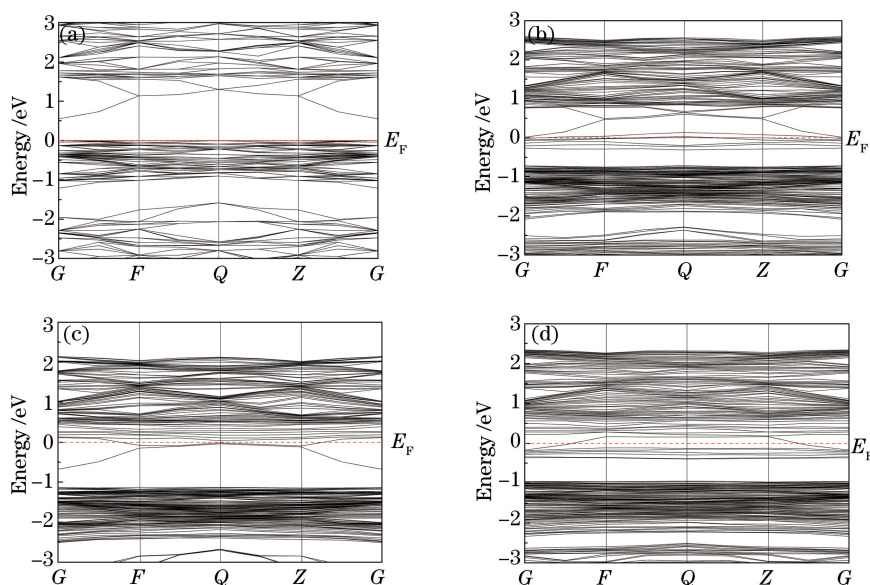


图 3 Cu/Co 掺杂前后 FeS₂ 的能带结构图。(a) FeS₂; (b) FeS₂:Cu; (c) FeS₂:Co; (d) FeS₂:(Cu-Co)

Fig. 3 Energy-band structures of FeS₂ doped with and without Cu/Co.

(a) FeS₂; (b) FeS₂:Cu; (c) FeS₂:Co; (d) FeS₂:(Cu-Co)

Cu、Co 掺杂后,三种掺杂体系的导带部分图谱均发生了一定程度的变化;Co、Cu 单掺杂和共掺杂后 FeS₂ 的带隙分别为 0.46,0.44,0.59 eV;共掺杂后 FeS₂ 的禁带宽度增大,而两种单掺杂后禁带宽度和导带带宽均减小。其中 Cu-Co 共掺杂后变化最显著,这与态密度分析的能带变化结果一致。与未掺杂 FeS₂ 相比,掺杂后晶体对称性降低,各体系能级分裂程度明显增大。从图 3(b)~(d)可以看出,掺杂体系的费米能级附近均出现了杂质能级,导带整体向低能方向移动,表现为费米能级 E_F 上移进入导带。相比单掺杂体系,共掺杂体系禁带内杂质能级变宽。

3.3 光学性质计算结果与讨论

在线性响应范围内,用复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 或折射率 $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ 描述固体的宏观光学性质,其中 ω 为角频率, n 为复折射率, k 为消光系数。介电函数实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 的计算公式为^[27]

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \cdot \sum_{v,c} \int_{BZ} d^3\mathbf{K} \frac{2}{(2\pi)} \times \frac{A}{|E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K})|} \times \frac{\hbar^3}{[|E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K})|^3 - \hbar^2 \omega^2]}, \quad (1)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \cdot \sum_{v,c} \left\{ \int_{BZ} d^3\mathbf{K} \frac{2}{(2\pi)} A \times \delta [E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K}) - \hbar\omega] \right\}, \quad (2)$$

式中 e 为电子电荷, m 为电子质量, A 为动量矩阵元,下标 C 和 V 分别代表导带和价带, BZ 代表第一布里渊区, \hbar 为狄拉克常量, \mathbf{K} 为倒格矢, δ 为材料的电导率, $E_c(\mathbf{K})$ 和 $E_v(\mathbf{K})$ 分别为导带和价带的本征能级。

3.3.1 复介电函数

本征态 FeS_2 和 Cu 、 Co 掺杂后的介电函数虚部 ϵ_2 随能量的变化如图 4 所示。

本征态 FeS_2 的虚部谱在 2.57 eV 附近出现波峰,该介电峰主要来源于价带顶 $S\ 2p$ 态和导带底 $Fe\ 3d$ 态之间的光学跃迁。与本征态相比,掺杂后的主要峰值强度都有所降低,其中共掺杂 FeS_2 虚部的峰值降幅最大,且谱峰向低能量方向发生了明显的红移。 Co 掺杂谱线在 0.23 eV 附近出现了新的介电峰,这主要是 Co 的杂质能级与相应的价带顶和导带底之间的电子跃迁引起的。在能量小于 2 eV 的可见光区, Cu 、 Co 掺杂 FeS_2 的光跃迁强度远大于未掺杂 FeS_2 , 并且共掺杂 FeS_2 的光跃迁强度明显高于 Cu 、 Co 单掺杂体系,说明 Cu-Co 共掺杂能够很好地改善 FeS_2 电子在低能量范围内的光学跃迁特性。综合来看, Cu 、 Co 掺杂的引入增强了电子在可见光区的光学跃迁,未掺杂和掺杂 FeS_2 体系的介电函数虚部在低能量范围内的差别较大。

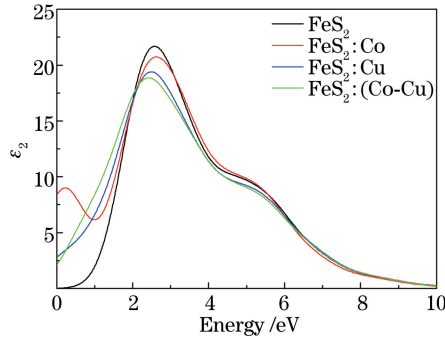


图 4 Cu/Co 掺杂前后 FeS_2 的介电函数虚部与能量的关系

Fig. 4 Relationship between imaginary parts of dielectric functions of FeS_2 doped with and without Cu/Co and energy

3.3.2 吸收系数

根据吸收系数与介电函数的关系 $\alpha(\omega) = \frac{\omega}{nc} \epsilon_2(\omega)$ (n 为光在介质中的折射率, c 为真空中的光速), 可以得到 FeS_2 掺杂前后的吸收系数与能量的变化关系, 如图 5 所示。

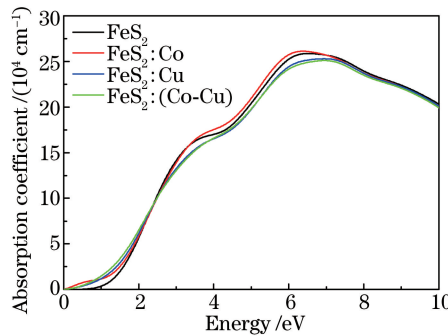


图 5 Cu/Co 掺杂前后 FeS_2 的吸收系数与能量的关系

Fig. 5 Relationship between absorption coefficients of FeS_2 doped with and without Cu/Co and energy

FeS₂ 具有良好的光吸收性能,吸收系数计算结果显示,掺杂体系在能量小于 2 eV 的可见光区均发生了光吸收,相比未掺杂 FeS₂ 晶体,掺杂后禁带中产生了杂质能级,增强了晶体在可见光区的光吸收。本征态 FeS₂ 的吸收系数随光子能量的增大逐渐增大,在能量 6.5 eV 处吸收系数取得最大值,随后吸收系数随光子能量的增大而减小。Cu、Co 掺杂后 FeS₂ 在可见光区的吸收谱向低能量方向发生了红移。掺杂体系在能量为 3 eV 和 6.2 eV 处的吸收峰主要由 Cu/Co 的 t_{2g} 向 Fe 3d 跃迁产生。Cu 单掺杂和 Cu-Co 共掺杂 FeS₂ 在能量大于 2.5 eV 高能区域的光吸收系数小于本征态 FeS₂,这说明 Cu、Co 原子的掺入使得紫外光区的透射率增大。在小于 2.5 eV 的能量范围内,掺杂后的吸收系数都大于本征态,其中 Cu、Co 单掺杂时的吸收系数基本相同,而共掺杂时的吸收系数较两者都大。Cu、Co 杂质的引入使 Fe_{1-x-y}Cu_xCo_yS₂ 的带隙变窄,促进了价带顶电子的带间跃迁。

3.3.4 光电导率

光电导率是表征半导体材料电导率随光照强度变化的物理参量,其实部 σ_1 和介电函数虚部 ϵ_2 互相对应。FeS₂ 掺杂前后的光电导率随能量变化的关系如图 6 所示。从图中可知,本征态 FeS₂ 光电导率实部 σ_1 呈先上升后下降的变化趋势,在小于 10 eV 的能量范围内有三个峰值点,各峰值点对应的能量分别为 0.63, 3.25, 5.2 eV。

掺入 Cu、Co 后,当能量小于 0.65 eV 时,Co 单掺杂的光电导率较其他两种高;在能量小于 2 eV 的可见光区,掺杂体系的光电导率均大于本征态。综合来看,Cu-Co 共掺杂体系的光电导率明显优于单掺杂体系,掺杂后材料表现出显著的半导体特性。

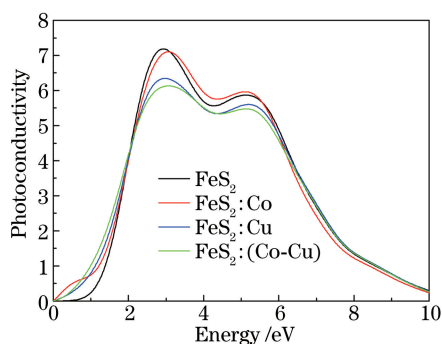


图 6 Cu/Co 掺杂前后 FeS₂ 的光电导率与能量的关系

Fig. 6 Relationship between photoconductivity of FeS₂ doped with and without Cu/Co and energy

3.3.5 复折射率

根据计算的复介电函数可以求出复折射率。Cu/Co 掺杂 FeS₂ 前后的复折射率 n 和消光系数 k 与能量的变化关系如图 7 所示。从图中可以看出,本征态 FeS₂ 的折射率 $n_0=4.02$;当能量为 1.72 eV 时,折射率 n 出现峰值 4.87;在能量为 0~3 eV 的可见光区范围内,FeS₂ 的折射率 n 先增大后减小,变化较平缓;当能量大于 3 eV 时,随着能量的增大,折射率 n 迅速减小。在可见光区,消光系数先增大后减小,当能量为 3.10 eV

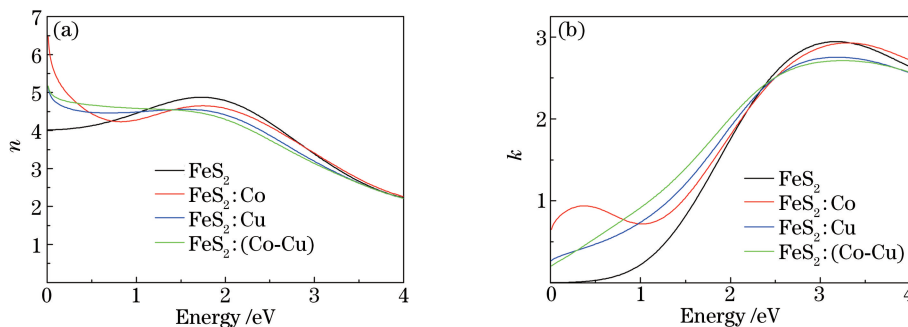


图 7 Cu/Co 掺杂前后 FeS₂ 的 (a) 复折射率 n , (b) 消光系数 k 与能量的关系

Fig. 7 Relationship between (a) complex refractive index n , (b) extinction coefficient k of FeS₂ doped with and without Cu/Co and energy

时,消光系数 k 出现峰值 2.94,曲线变化趋势较大。

Cu、Co 掺杂后, $\text{Fe}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{S}_2$ 的折射率 n_0 均增大,其中 Co 单掺杂 FeS_2 的 n_0 变化最大,折射率 n_0 提高到 6.46 eV;Cu 单掺杂和 Cu-Co 共掺杂后的折射率 n_0 基本一样。在能量为 0~1.5 eV 的范围内,掺杂体系的折射率 n 大于未掺杂体系;当能量大于 1.5 eV 时,随着能量的增大,掺杂体系的折射率 n 均减小。掺杂后,消光系数整体向低能量方向偏移,Co 单掺杂 FeS_2 的消光系数 k 在 0.36 eV 处形成一个新的小峰。掺杂体系在低能量区的消光系数 k 均明显增大,曲线变化趋势与本征态基本相同。

3.3.6 能量损失函数

掺杂前后 FeS_2 的能量损失函数与能量的变化关系如图 8 所示。能量损失函数通常用来描述电子通过均匀的电介质时能量损失的情况,反映了电子与固体发生非弹性散射后的电子能量分布,理论上对应介电函数的虚部,能量损失峰的峰值代表等离子体的振荡频率,峰值所处的位置代表等离子体的共振频率。从图中可以看出,未掺杂 FeS_2 的能量损失峰出现在 14.0 eV 处,Cu、Co 掺杂后损失函数曲线整体向低能量方向移动,峰值变化不大,说明掺杂后体系二次电子发射率不高,没有表现出明显的等离子振荡。

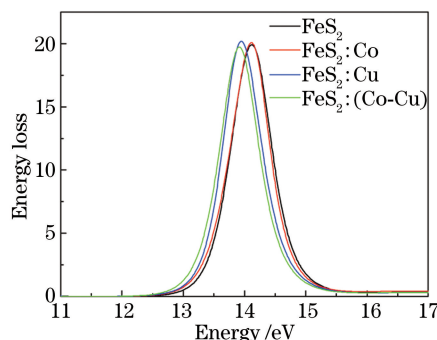


图 8 Cu/Co 掺杂前后 FeS_2 的能量损失函数与能量的关系

Fig. 8 Relationship between energy-loss functions of FeS_2 doped with and without Cu/Co and energy

4 结 论

采用第一性原理方法研究了 Cu/Co 掺杂 FeS_2 的电子结构与光学性质,特别是 Cu-Co 共掺杂对 FeS_2 光电性质的影响。提出 Cu-Co 共掺杂制备 FeS_2 基新材料的新方法,掺杂后光电性能良好,原材料环保、价格低廉,为制备不同光电特性的黄铁矿基光电材料提供了一定的参考。

参 考 文 献

- 1 Song X H, Wang M Q, Zhang H, *et al.* Morphologically controlled electrodeposition of CdSe on mesoporous TiO_2 film for quantum dot-sensitized solar cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 108(10): 449-457.
- 2 Suezaki T, Chen J I L, Hatayama T, *et al.* Electrical properties of p-type and n-type doped inverse silicon opals-towards optically amplified silicon solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(24): 242102.
- 3 Zhai G M, Bezryadina A, Breeze A J, *et al.* Air stability of TiO_2/PbS colloidal nanoparticle solar cells and its impact on power efficiency[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(6): 063512.
- 4 Altermatt P P, Kiesewetter T, Ellmer K, *et al.* Specifying targets of future research in photovoltaic devices containing pyrite (FeS_2) by numerical modeling[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, 71(2): 181-195.
- 5 Cabán-Acevedo M, Faber M S, Tan Y Z, *et al.* Synthesis and properties of semiconducting iron pyrite (FeS_2) nanowires[J]. *Nano Letter*, 2012, 12(4): 1977-1982.
- 6 Douglas A, Carter R, Oakes L, *et al.* Ultrafine iron pyrite (FeS_2) nanocrystals improve sodium-sulfur and lithium-sulfur conversion reactions for efficient batteries[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(11): 11156-11165.
- 7 Walter M, Kravchuk K V, Ibanez M, *et al.* Efficient and inexpensive sodium-magnesium hybrid battery[J]. *Chemistry Material*, 2015, 27(21): 7452-7458.
- 8 Cao F, Pan G X, Chen J, *et al.* Synthesis of pyrite/carbon shells on cobalt nanowires forming core/branch arrays as high-performance cathode for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 303(30): 35-40.
- 9 Qiu W D, Xia J, Zhong H M, *et al.* L-cysteine-assisted synthesis of cubic pyrite/nitrogen-doped graphene composite as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 137(10): 197-205.

- 10 Wang Dagang, Fan Liren, Wang Shengping, *et al.* Electrochemical properties of pyrite as lithium battery cathode materials[J]. *Materials Review*, 2012, 26(9): 93-96.
王大刚, 范力仁, 王圣平, 等. 黄铁矿作为锂电池正极材料的电化学性能[J]. *材料导报*, 2012, 26(9): 93-96.
- 11 Zhang Hui, Zhang Rengang, Wan Dongyun, *et al.* Effects of doping impurities in pyrite films on the optical and electrical properties[J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2006, 27(5): 423-427.
张 辉, 张仁刚, 万冬云, 等. 掺杂对 FeS₂ 薄膜光电性能的影响[J]. *太阳能学报*, 2006, 27(5): 423-427.
- 12 Yang Zhaotang, Liu Xiaojiang. Preparing pyrite via hydrothermal method for thermal battery applications[J]. *Materials Protection*, 2013(S1): 51-53.
杨兆堂, 刘效疆. 水热法合成 FeS₂ 材料及其在热电池中的性能[J]. *材料保护*, 2013(S1): 51-53.
- 13 Li Yuqiong, Chen Jianhua, Guo Jin. Influence of natural impurity on electronic structure and catalytic activity of pyrite[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 60(9): 650-657.
李玉琼, 陈建华, 郭 进. 天然杂质对黄铁矿的电子结构及催化活性的影响[J]. *物理学报*, 2011, 60(9): 650-657.
- 14 Liu Yongwen, Chang Jianxia. Influence of Co²⁺ doping and Co²⁺-Ni²⁺ doping on behavior of TiO₂ photocatalysts[J]. *Journal of Shanxi Datong University: Natural Science*, 2014, 30(5): 32-34, 50.
刘永文, 常建霞. Co²⁺ 掺杂和 Co²⁺-Ni²⁺ 共掺杂对 TiO₂ 光催化性能的影响[J]. *山西大同大学学报: 自然科学版*, 2014, 30(5): 32-34, 50.
- 15 Lin Zhu, Guo Zhiyou, Bi Yanjun, *et al.* Ferromagnetism and the optical properties of Cu-doped AlN from first-principles study[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(3): 1917-1923.
林竹, 郭志友, 毕艳军, 等. Cu 掺杂的 AlN 铁磁性和光学性质的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2009, 58(3): 1917-1923.
- 16 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.
- 17 Clark S J, Segall M D, Pickard C J, *et al.* First principles methods using CASTEP[J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 2005, 220(5-6): 567-570.
- 18 Yan Wanjun, Zhang Zhongzheng, Guo Xiaotian, *et al.* First principles calculation on the photoelectric properties of V-Al co-doped CrSi₂ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(4): 0416002.
闫万珺, 张忠政, 郭笑天, 等. 第一性原理计算 V-Al 共掺杂 CrSi₂ 的光电特性[J]. *光学学报*, 2014, 34(4): 0416002.
- 19 Xu Zhaopeng, Zhang Wenxiu, Wang Yongzhen, *et al.* First principles study on the effect of Pb-doping on optical band gap and conductivity of InI[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(12): 1216001.
徐朝鹏, 张文秀, 王永贞, 等. Pb 掺杂对 InI 最小光学带隙和电导率影响的第一性原理研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(12): 1216001.
- 20 Zhang Chunhong, Zhang Zhongzheng, Deng Yongrong, *et al.* First principle study on electronic structure and optical properties of β -FeSi₂ with doping rare earth(Y, Ce)[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(1): 0116001.
张春红, 张忠政, 邓永荣, 等. 稀土(Y,Ce) 掺杂 β -FeSi₂ 光电性质的第一性原理研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(1): 0116001.
- 21 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism[J]. *Physical Review B*, 1990, 41(11): 7892-7895.
- 22 Monkhorst H J, Pack J D. Special points for brillouin-zone integrations[J]. *Physical Review B*, 1976, 13(12): 5188-5192.
- 23 Baiyin Buhe, Sun Weiguo, Cui Jiawu. *et al.* Density-functional theory study of the structural and spectrum properties for Al_nCl($n=2\sim 14$)clusters[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(12): 1202001.
白音布和, 孙伟国, 崔家武, 等. Al_nCl($n=2\sim 14$)团簇结构与光谱性质的密度泛函理论研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(12): 1202001.
- 24 Oertzen G U, Jones R T, Gerson A R. Electronic and optical properties of Fe, Zn and Pb sulfides[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2005, 32(4): 255-268.
- 25 Chaturvedi S, Katz R, Guevremont J, *et al.* XPS and LEED study of a single-crystal surface of pyrite[J]. *American Mineralogist*, 1996, 81(2): 261-264.
- 26 Jones R O, Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects[J]. *Review of Modern Physics*, 1989, 61(3): 689.
- 27 Shen Xuechu. The optical properties of semiconductor[M]. Beijing: Science Press, 1992: 24.
沈学础. 半导体光学性质[M]. 北京: 科学出版社, 1992: 24.