

doi:10.3788/gzxb20144308.0816003

P 掺杂正交相 Ca_2Si 电子结构及光学性质的第一性原理计算

岑伟富, 杨吟野, 范梦慧, 邵树琴

(贵州民族大学 理学院, 贵阳 550025)

摘 要:采用基于密度泛函理论第一性原理超软赝势平面波方法系统计算了 Ca_2Si 及 P 掺杂 Ca_2Si 的电子结构、光学性质, 分析了 P 掺杂对 Ca_2Si 的能带结构、电子态密度、光学性质的影响. 计算结果表明: 掺入 P 后 Ca_2Si 的能带向低能方向偏移, 禁带宽度为 0.557 95 eV, 价带主要由 Si 的 3p, P 的 3p 以及 Ca 的 4s, 3d 电子构成, 导带主要由 Ca 的 3d 电子贡献. 通过能带结构和态密度分析了 P 掺杂正交相 Ca_2Si 的复介电函数、折射率、反射谱、吸收谱和能量损失函数, 结果表明 P 掺杂增强了 Ca_2Si 的光利用率, 说明掺杂能够有效改变材料电子结构和光电性能, 为 Ca_2Si 材料光电性能的开发、应用提供理论依据.

关键词: 电子结构; 光学性质; 第一性原理; Ca_2Si ; 掺杂

中图分类号: O472. +3

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)08-0816003-5

Electronic Structure and Optical Properties of Orthorhombic P-doped Ca_2Si Calculated by the First-principles

CEN Wei-fu, YANG Yin-ye, FAN Meng-hui, SHAO Shu-qin

(College of Science, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025)

Abstract: The energy band structures, density of states and optical properties of Ca_2Si and P-doped Ca_2Si were calculated systemically by density functional theory of the first-principles pseudo potential wave method. The results show that the energy bands of P-doped Ca_2Si move to lower energy but it's still a direct semiconductor with the band gap of 0.557 95 eV. The valance bands of orthorhombic P-doped Ca_2Si are mainly composed of 3p of Si, 3p of P and 4s, 3d of Ca. The conduction bands mainly composed of 3d of Ca. Furthermore the static dielectric constant, refractive index, the reflectivity, the absorption and the loss function of orthorhombic of P-doped Ca_2Si were analyzed in terms of the calculated band structure and densities of states. The results show that the electronic structure and optical properties of Ca_2Si can be effectively modulated by P-doped.

Key words: Electronic Structure; Optical Properties; First Principle; Ca_2Si ; Doped

OCIS Codes: 160.4760; 160.2100; 160.2220

0 引言

Ca_2Si 是一种新型 II-VI 族直接带隙型半导体材料, 具有高的化学稳定性以及优良的压电、光电特性, 是一种有很好发展前景的新型光电子材料. Ca_2Si 有简单正交相和立方相^[1] 两种结构, 其中简单正交相为稳

定相^[2], 但其实验值(直接带隙为 1.9 eV)和理论值(直接带隙值为 0.36 eV)相差较大^[3-4], 而立方相是近年才发现. 1989 年意大利的 Bisi 等用 Muffin-Tin 球轨道方法 (Linear Muffin-Tin Orbited, LMTO) 计算得出 Ca_2Si 是一种半金属, 但是光发射和反光发射试验得出结论 Ca_2Si 是一种半导体^[5]. 2002 年, 日本 Imai 等利用

基金项目: 贵阳市科学技术基金(No. LKM[2011]30)、贵州省科学技术联合基金项目(No. LKM[2011]30)、贵州省优秀科技教育人才省长专项资金项目(No. [2011]74)、教育部科学技术研究重点项目(No. 210200)资助

第一作者: 岑伟富(1988-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为电子功能材料. Email: cenweifufu1988@sina.cn

导师(通讯作者): 杨吟野(1969-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为电子功能材料. Email: Ythin1969@sohu.com

收稿日期: 2013-11-18; **录用日期:** 2014-02-25

<http://www.photon.ac.cn>

第一性原理方法(The first-principle pseudo potential method)计算出正交相 Ca_2Si 的能带结构,证明了正交相 Ca_2Si 是带隙为 0.36 eV 的直接带隙半导体^[3,6]. 2003 年意大利的 Migas D B 等用全电势线性化缀加平面波方法(Full-potential Linearized Augmented Plane Wave Method, FLAPW)和广义密度近法(Generalized Gradient Approximation, GGA)对 Ca_2Si 基态的能带、态密度和介电函数进行计算,结果表明正交相 Ca_2Si 是一种稳定相,立方相在应力作用下也是稳定相^[7]. 2004 年 Tatsuoka 在 Si(111)面上制备出单一相 Ca_2Si 薄膜^[8]. 2005 年, Takagi 等应用蒸发加热处理两步法首次制备出单一相的 Ca_2Si 晶体^[9-10]. 2008 年,肖清泉等对块体 Ca_2Si 进行计算. 2009 年,杨吟野等首次在 Si 衬底上直接制备出正交相和立方相的 Ca_2Si 薄膜^[11]. 但是关于掺杂 Ca_2Si 光学性质的计算还比较少,鉴于 P 与 Si 右相邻且处于同一周期, P 和 Si 芯层电子相同,它们之间的唯一差别仅在于 P 的外壳层多一个价电子,因此,当 P 以替换式杂质掺入 Ca_2Si 晶体后,可以近似认为 Ca_2Si 晶体的价键情况保持不变.

本文采用基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的第一性原理赝势平面波方法对 Ca_2Si 以及掺 P 的能带结构、态密度、介电函数、复折射率、吸收系数、反射率、能量损失函数进行系统地计算,并与块体 Ca_2Si 进行比较分析,为该材料在光电领域的研究提供理论依据和实验指导.

1 计算方法

Ca_2Si 具有两种结构,一种属于正交晶系,群空间为 Pnma(No. 62),每个原胞有 12 个原子,其中 8 个 Ca 原子,4 个 Si 原子,晶格常量为 $a=0.7667$ nm, $b=0.4779$ nm, $c=0.9002$ nm^[12];另一种结构属于立方晶系,群空间为 Fm3m,晶格常量 $a=0.7148$ nm. 计算正交晶系 Ca_2Si 掺杂,选取正交晶系 Ca_2Si 原胞为本体, P 原子取代(0.240 9, 0.249 6, 0.097 6)处 Si 原子.

所有计算由 Cambridge serial total energy package 软件包完成^[13]. 首先采用 Broyden Fletcher Goldfarb Shanno 算法对 Ca_2Si 本体和掺杂后的原胞进行几何结构优化,优化收敛的容许条件设为:原子间的相互作用小于 0.1 eV/ μm ,分应力小于 0.02 GPa,自洽计算的公差容许值为 5.0 eV/atom. 原胞中的价电子波函数用平面波基矢展开并设平面波的截断能为 330 eV,迭代收敛准确度为 5×10^{-6} eV,选取广义梯度近似处理交换关联能部分,交换关联势计算采用(Perdew Burkner Ernzerhof, PBE)提出 GGA,采用超软赝势(Ulter Soft Pseudo Potential)计算离子实与电子之间的相互作用,计算总能量在倒易空间中进行,布里渊区积分采用 $5 \times 5 \times 5$ 的 Monkhorst-Pack 方法.

2 计算结果与讨论

2.1 能带结构

表 1 为在 Ca_2Si 原胞中掺入 P 原子,经过晶格弛豫和几何结构优化得到掺杂后晶格常量的变化. 从中比较得出, Ca_2Si 原胞掺入 P 后的体积略微减小. 引起这种变化的原因主要是 P 原子半径小于 Si 原子半径,且 Ca-P 成键时键长较 Ca-Si 短,当 P 替换为 Si 时就会引起晶胞体积的减小.

表 1 Ca_2Si 及掺杂后优化的几何结构参量

Table 1 The geometric structure of Ca_2Si and doping after optimization

Sample	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3
OrthCa2Si	0.762 3	0.482 5	0.904 4	0.332 6
OrthCa2Si+P	0.762 8	0.472 9	0.910 2	0.328 3

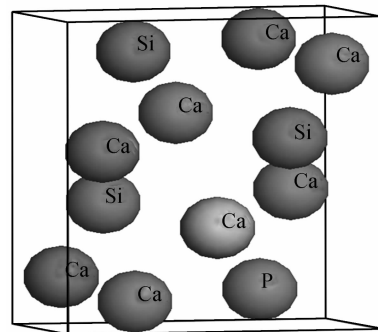
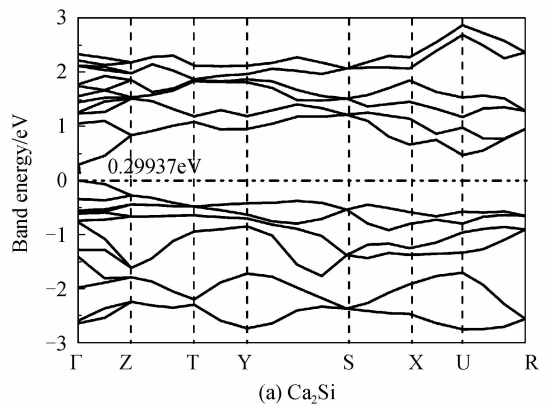


图 1 结构示意图

Fig. 1 Crystal structure

在结构优化的基础上,利用 GGA 近似处理交换关联泛函,超软赝势处理离子实与价电子之间的相互作用,平面波基组描述体系电子的波函数,计算得到 P 掺杂 Ca_2Si 沿布里渊区高对称点方向的能带结构,如图 2. 图 2(a)为未掺杂 Ca_2Si 费米面附近的能带结构,带隙值为 0.29937 eV 的直接带隙型半导体,与 Imai^[3] 等计算得到的 0.36 eV 有一点差别,这主要是结构优化收敛的容许条件设置不同导致 k 点的走势有所偏差,从而带隙呈现微小的偏差. 图 2(b)为 P 掺杂 Ca_2Si 费米面附近的能带结构,掺入 P 后,费米面向导带偏移,且插在导带中间,形成带隙值为 0.55795 eV 的直接带



(a) Ca_2Si

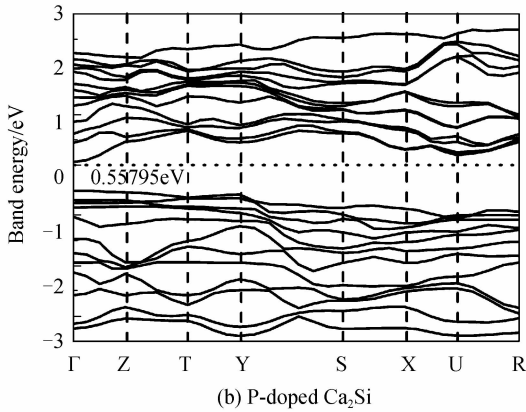


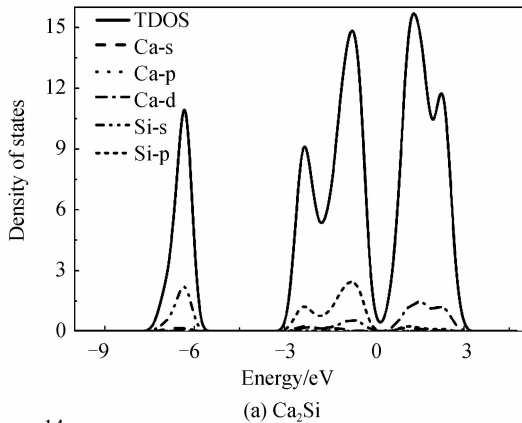
图 2 能带结构

Fig. 2 Band structure

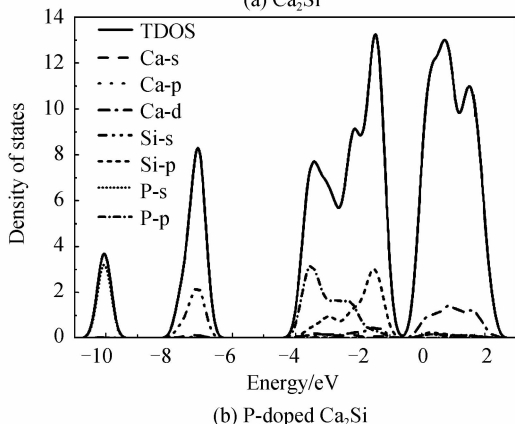
隙型半导体, 这是因为 P 原子的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, 而 Si 原子的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, P 原子核外电子比 Si 原子多一个电子, 容易形成游离电子成为施主。

2.2 电子态密度

图 3(a) 为未掺杂 Ca_2Si 的总态密度及 Ca、Si 的各亚层电子的部分能态密度。在 $-10 \sim -5$ eV 的能量范围, Ca_2Si 的态密度主要由 Si 的 3s 态电子贡献, Ca 的 4s 态电子贡献很小; 在 $-5 \sim 0$ eV 能量范围, Ca_2Si 的态密度主要由 Si 的 3p 态电子贡献, Ca 的 3d 和 4s 态电子贡献较少; 在 $0 \sim 5$ eV 能量范围, Ca_2Si 的态密度



(a) Ca_2Si



(b) P-doped Ca_2Si

图 3 态密度

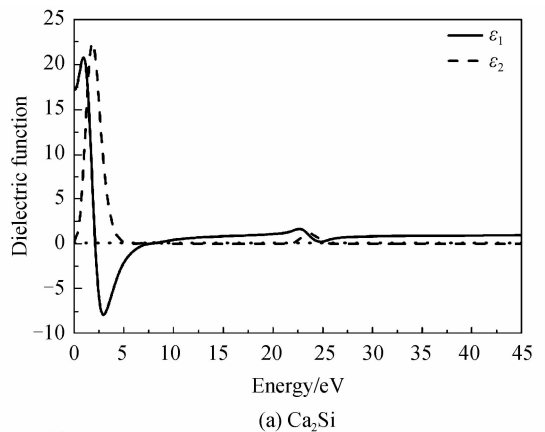
Fig. 3 Density of states

主要由 Ca 的 3d 态电子和 Si 的 3p 态电子及 Ca 的 4s 态电子构成。 Ca_2Si 的价带主要由 Si 的 3p 态和 Ca 的 3d、4s 态贡献, 导带主要由 Ca 的 3d 态贡献。图 3(b) 为掺杂 P 正交晶系总态密度及 Ca、Si、P 各亚电子的能态密度。与未掺杂正交晶系 Ca_2Si 态密度(图 3(a)) 进行比较, 发现掺入 P 后 Ca、Si 的各亚电子的能态密度变化显著, 在 $3 \sim -8$ eV 的能量范围, Ca 的 3d、4s 态电子峰值变小, Si 的 3s、3p 态电子峰值变大, 在 $-5 \sim -3$ eV 的能量范围, P 分态密度有一个最强峰, 这是来自 P 的 3s 态电子的贡献, 而在 0 eV 附近态密度峰值主要是 3p 态电子贡献。但是在 $-3 \sim -2$ eV 的能量范围, Si 的 3s 态电子峰值变小, 并且费米能级进入价带, 费米面插在价带中间, 在 $-3 \sim -2$ eV 的能量范围, P 的分态密度有一个最强峰, 这是来自 P 的 3p 态电子的贡献。掺杂后, 费米能级附近的价带主要由 Si 的 3p、Ca 的 3d、4s 以及 P 的 3p 态电子共同贡献。

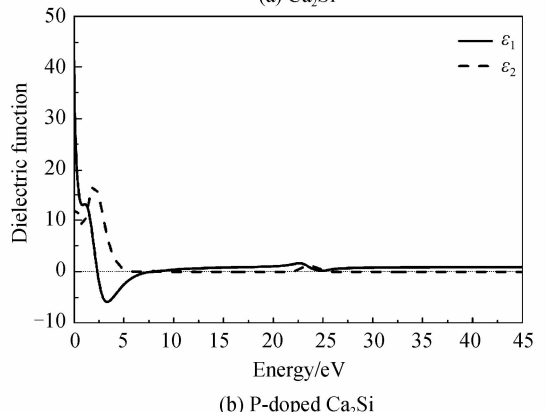
2.3 光学性质

2.3.1 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, 通过介电函数可以得到其他各种光谱信息。 Ca_2Si 作为半导体材料, 其光谱是由能级间电子跃迁所产生。图 4 为正交相 Ca_2Si 及 P 掺杂正交相 Ca_2Si 的介电函数。从图中可以得出 P 掺杂前后介电函数随能量的变化趋势是一致的, P 掺杂使得介电函数



(a) Ca_2Si



(b) P-doped Ca_2Si

图 4 介电函数

Fig. 4 The dielectric function

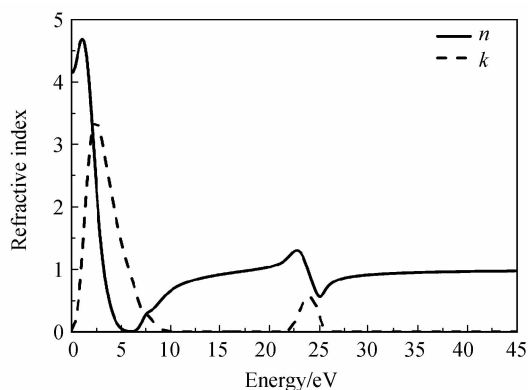
向低能方向偏移, P 掺杂降低电子跃迁的能量, 提高电子的跃迁率. 这些现象可以从电子态密度图(图 3)和能带图(图 2)得到解释, 介电函数虚部的第一峰由价带顶到导带底的电子跃迁产生, 介电函数的虚部向低能方向偏移, 与能带结构和电子态密度的变化一致, 从电子态密度图可知, 由于杂质的引入引起能带向低能方向偏移, 所以介电峰也有所偏移, 这是由于体系中存在过剩电子, 游离态电子极易被极化所致. 计算得到未掺杂正交相 Ca_2Si 的静态介电常量为 17.433 6, 与丰云等^[14]计算所得的 16.8 吻合较好, P 掺杂正交相 Ca_2Si 的静态介电常量为 45.535 5.

2.3.2 复折射率

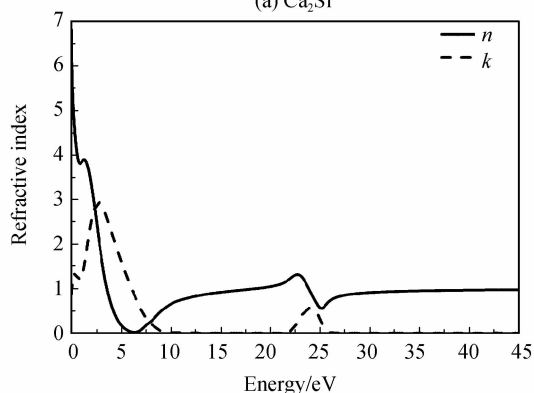
Ca_2Si 的复折射率和介电函数的关系为

$$\begin{cases} \epsilon_1 = n^2 - k^2 \\ \epsilon_2 = 2nk \end{cases} \quad (1)$$

式中 ϵ_1 、 ϵ_2 分别为介电函数的实部和虚部, n 为折射率, k 为消光系数. 可得到 Ca_2Si 的复折射率. 由图 5(a) 可知正交相 Ca_2Si 的折射率为 4.175 47. 折射率 n 的主要峰值出现在能量范围为 0.01~1.71 eV 范围内, 最大峰值为 4.683 81, 最大峰值对应的能量值为 1.12 eV. 到达最大值后随能量的增加折射率逐渐减小. 与吸收系数对应, Ca_2Si 的消光系数 k 的主要峰值出现在 1.91~3.15 eV 能量范围内, 最大峰值为



(a) Ca_2Si



(b) P-doped Ca_2Si

图 5 复折射率

Fig. 5 The complex refractive index

3.375 91, 最大峰值对应的能量值为 2.46 eV. 此后, 随光子能量增大 k 减小, 在 10 eV 处减小到零, 表明当光子能量为 10 eV 左右时达到 Ca_2Si 的固有振荡频率, 此时吸收系数趋于零, Ca_2Si 表现为光学透明的特征. 由图 5(b) 可知 P 掺杂正交相 Ca_2Si 的折射率为 6.804 98. 掺入 P 后, 折射率和消光系数向低能方向有所偏移, 变化趋势与介电函数变化趋势一致. 掺杂前后折射率和消光系数在 0~5 eV 范围内的峰值变化是因为掺入 P 所致, P 掺入提高了 Ca_2Si 的折射率.

2.3.3 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 $\alpha = 2\omega k/c = 4\pi k/\lambda_0$ 可以得到正交相 Ca_2Si 及 P 掺杂 Ca_2Si 的吸收系数, 其中 ω 为角频率, c 为光速, λ 为波长, 如图 6. 由图可知, 正交晶系 Ca_2Si 未掺入 P 时, 吸收谱的吸收范围主要在 0~10 eV 和 21~26 eV 能量范围内, 最大值 $215\ 901\ \text{cm}^{-1}$ 出现在 24.002 4 eV 能量处, 掺入 P 后, 吸收谱的吸收范围没有发生改变, 但在 0~10 eV 能量范围内有微小的变化, 光谱开始吸收的临界能量值变小, 这与能带图中的导带底向下移相对应, 与未掺杂对比发现吸收系数的最大峰值稍微变小, 吸收系数随能量的变化变得更平稳, 与消光系数变化基本一致, 验证了吸收系数和消光系数之间的关系.

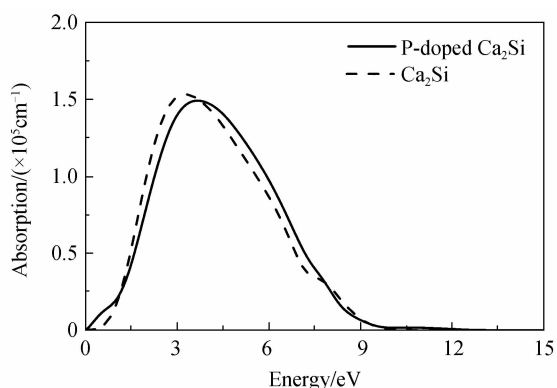


图 6 吸收谱

Fig. 6 The absorption

2.3.4 反射谱

图 7 为正交相 Ca_2Si 及 P 掺杂正交相 Ca_2Si 的发射谱, 由图可知未掺杂 Ca_2Si 的反射谱主要集中在 0~12 eV 和 20~28 eV 的能量范围, 这是由于 Ca_2Si 在这一能量范围内呈现金属反射特性, 入射光大部分被反射, 在 5.98 eV 处反射率达到 98.7%, 几乎发生全反射, 与之对应的折射率较小. 掺入 P 后正交晶系 Ca_2Si 的反射谱的范围没有改变, 但在 0~12 eV 的能量范围有变化, 且能量越低变化越明显, 反射最强峰出现在 6.25 eV 处, 反射率达到 96.1%, P 掺入在低能区降低 Ca_2Si 的反射率, 提高 Ca_2Si 的利用率.

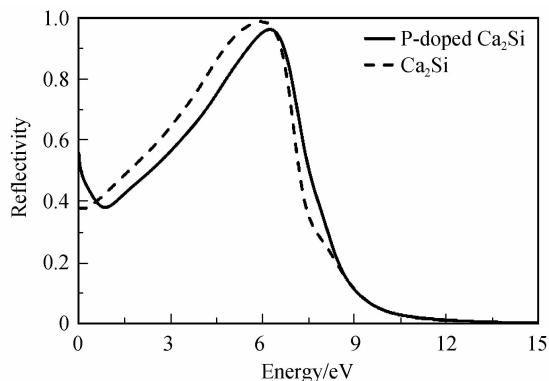


图 7 反射谱

Fig. 7 The reflectivity

2.3.5 能量损失函数

从介电函数可以得到电子的能量损失函数,它描述了电子通过均匀的介电质时能量的损失情况,计算公式为

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (2)$$

能量损失函数的峰值与等离子体振荡相关联,相应的振荡频率为等离子体频率.图 8 为正交相 Ca_2Si 及 P 掺杂正交相 Ca_2Si 的能量损失函数,未掺杂 Ca_2Si 在 7.37 eV 处出现一个峰值为 6.536 的最大峰,刚好对应于反射率的峰值.掺入 P 后第一峰出现在 7.919 eV 处,峰值为 8.566 1,掺入 P 后 Ca_2Si 的能量损失函数有所增加,这是由于体系中存在过剩的游离电子,当光电子能量增加到达体系的固有振荡频率时,体系振荡强烈,光电子能量损失增大.

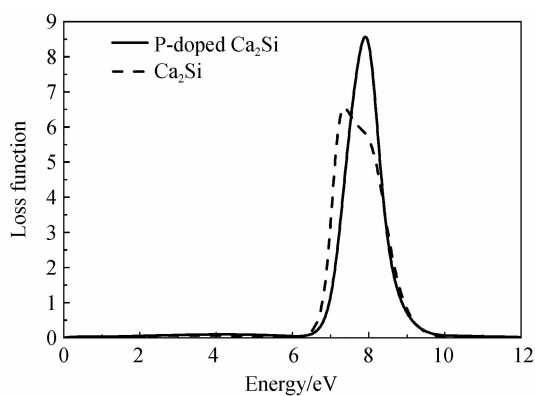


图 8 能量损失函数

Fig. 8 The loss function

3 结论

采用基于密度泛函的第一性原理赝势平面波方法对本体及 P 掺杂 Ca_2Si 的能带结构、态密度和光学性质进行理论计算,系统分析 P 掺杂对 Ca_2Si 的能带结构、电子态密度、光学性质的影响.计算结果表明:未掺杂 Ca_2Si 属于直接带隙半导体,禁带宽度为 0.299 37 eV;其价带主要由 Si 的 3p 以及 Ca 的 4s、3d

态电子构成,导带主要由 Ca 的 3d 态电子贡献,静态介电常量为 17.433 6,折射率为 4.175 47.掺入 P 后 Ca_2Si 属于直接带隙半导体,禁带宽度为 0.557 59 eV;导带主要由 Si 的 3p、P 的 3p 以及 Ca 的 4s、3d 态电子构成,费米面向导带偏移,且插在导带中间,导带主要由 Ca 的 3d 态电子贡献,静态介电常量为 45.535 5,折射率为 6.804 98. P 掺杂明显改变了 Ca_2Si 费米面的位置及费米面附近的能带结构、静态光学参量,提高 Ca_2Si 的静态介电函数、折射率,降低了吸收系数和反射谱,提高 Ca_2Si 的光利用率.

参考文献

- [1] MANFRINETTI P, FORNASINI ML, PALENZONA A. The phase diagram of the Ca-Si system[J]. *Intermetallics*, 2000, **8**(3): 223-238.
- [2] LEBEGUE S, ARNAUD B, ALOUANI M. Calculated quasiparticle and optical properties of orthorhombic and Ca_2Si [J]. *Physical Review B*, 2005, **72**(8): 1-8.
- [3] IMAI Y, WATANABE A. Energetics of alkaline-earth metal silicides calculated using a first-principle pseudo potential method[J]. *Intermetallics*, 2002, **10**(4): 333-341.
- [4] MATSUI H, KURAMOTO M, ONO T, et al. Growth of Ca_2Si layers on $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ (111) substrates [J]. *Crystal Growth*, 2002, **237-239**: 2121-2124.
- [5] CHEMELLI C, SANCROTTI M, BRAICOVICH L, et al. Empty electronic states of calcium silicides: An inverse-photoemission investigation in the ultraviolet photo range[J]. *Physical Review B*, 1989, **40**(15): 10210-10217.
- [6] IMAI Y, WATANABE A, MUKAIDA M et al. Electronic structures of semiconducting alkaline-earth metal silicides [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, **358**(1-2): 257-263.
- [7] MIGAS D B, MIGLIO L, SHAPOSHNIKOV V L, et al. Comparative Study of structural, electronic and optical properties of Ca_2Si , Ca_2Ge , Ca_2Sn and Ca_2Pb [J]. *Physical Review B*, 2003, **67**(20): 205203.
- [8] TATSUOKA H, TAKAGI N, OKAYA S, et al. Microstructures of semiconducting silicide layers grown by novel growth techniques [J]. *Thin Solid Films*, 2004, **461**: 57-62.
- [9] TAKAGI N, SATO Y, MATSUYAMA T, et al. Growth and structural properties of Mg_2Si and Ca_2Si bulk crystals [J]. *Applied Surface Science*, 2005, **244**(1-4): 330-333.
- [10] BUSCH C, JUNOD P, KATZ U, et al. Electrical conductivity of the Intermetallic compounds Ca_2Si , Ca_2Sn , Ca_2Pb , ZnSb [J]. *Helvetica Physical Acta*, 1954, **27**: 193.
- [11] YANG Y Y, XIE Q. A single phase semiconducting Ca-silicide film growth by sputtering conditions, annealing temperature and annealing time [J]. *Journal of Materials Science*, 2009, **44**(14): 3877-3882.
- [12] PALENZONA A, MANFRINETTI P, FORNASINI M L. Phase diagram of the Ca-Sn system [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, **312**(1-2): 165-171.
- [13] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *Journal of Physics*, 2002, **14**(11): 2717-2744.
- [14] FENG Yun, XIE Quan, GAO Ran, et al. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of K-doped orthorhombic Ca_2Si [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2012, **33**(9): 155-160.

丰云,谢泉,高冉,等. K 掺杂正交相 Ca_2Si 电子结构和光学性质的第一性原理计算[J]. *材料热处理学报*. 2012, **33**(9): 155-160.