

doi: 103969/j.issn.0490-6756.2016.11.025

# 稀土 Er 掺杂 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 光电特性研究

张春红, 张忠政, 闫万珺, 周士芸, 邓永荣, 桂放

(安顺学院 航空电子电气与信息网络工程中心, 安顺 561000)

**摘要:** 采用第一性原理的赝势平面波方法对  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 掺杂稀土元素铒(Er)的光电特性进行了计算与分析. 计算结果表明: Er 掺杂后,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 晶胞体积变大, 且 Er 掺杂后更倾向于置换 FeII 的 Fe 原子. 对能带结构分析可知, 掺入 Er 后费米能级附近的能带结构变得平缓, Er 置换 Fe 导致费米能级向下移入价带中, 带隙明显变窄. 掺杂 Er 原子明显提高了静态介电常数, 降低了吸收系数峰值, 说明 Er 掺杂后材料的光电特性发生了变化.

**关键词:**  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>; 掺杂; 第一性原理; 能带结构; 光学性质

**中图分类号:** O474      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2016)06-1335-05

## Study on photoelectric properties of $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> doped with Er

ZHANG Chun-Hong, ZHANG Zhong-Zheng, YAN Wan-Jun,  
ZHOU Shi-Yun, DENG Yong-Rong, GUI Fang

(Engineering Center of Avionics Electrical and Information Network, Anshun University, Anshun 561000, China)

**Abstract:** By using plane wave pseudopotential method based on the first principles, the optoelectronic properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> doped with Er are calculated and analyzed. The calculation results show that: after Er doped, the cell volume increases, and Er tends to replace the FeII atom. The band structure after incorporation of Er near the Fermi level becomes smoothly, and the Fermi level moves down into the valence band, the band gap narrows significantly. The static dielectric constant improves significantly, but the peak of absorption coefficient decreases significantly. These results indicate that the optoelectronic properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> change with Er doped.

**Keywords:**  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>; Doped; First principles; Band structure; Optical properties

## 1 引言

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 是一种新型的环境半导体光电材料, 是由 Fe、Si 两种元素组成.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 具有 0.70~0.90eV<sup>[1-3]</sup> 的准直接带隙, 其工作的温度范围在 200℃~900℃ 之间, 并具有光通信最适合的红外线波长(1.55 $\mu$ m), 而且还具有抗氧化、无毒、来源

丰富、成本低廉的特点. 因此  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 被认为是制备硅基光电子器件的重要材料之一. 掺杂会有效影响材料的电子结构并改变其光学性质. 目前, 对  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 掺杂改性有许多研究成果. 如李晓娜、聂冬等<sup>[4]</sup> 通过实验得出 C 离子的引入有利于得到高质量  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜. 闫万珺、谢泉<sup>[5]</sup> 利用第一性原理计算了杂质 Mn、Cr、Co、Ni 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的光

收稿日期: 2015-10-12

基金项目: 贵州省科学技术厅、安顺市人民政府、安顺学院联合科技基金资助项目[黔科合 J 字 LKA(2012)15 号]; 贵州省教育厅优秀科技创新人才奖励计划项目[黔教合 KY 字(2014)254 号]; 贵州省教育厅 2011 市州地普通本科高校教育质量提升项目[黔高教发 KY(2011)278 号]; 贵州省高等学校航空电子电气与信息网络工程中心资助课题; 安顺学院 2015 年度科研平台项目(2015PT02).

作者简介: 张春红(1982-), 女, 硕士, 副教授, 主要从事光电子材料计算方面的研究. E-mail: huimou1982@163.com

电性质, 得出掺入杂质后费米面附近的能带结构发生了变化, 光学性质也随之发生改变等。

稀土元素由于特殊的 4f 层电子结构, 因而具有丰富的电子能级. 在光电材料  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 中掺杂适量的稀土元素可以改善它的光电特性. 但是关于稀土掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 改性的研究却为数不多. 仅见作者曾利用第一性原理分别计算了稀土元素镧(La)、钇(Y)、铈(Ce)掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的电子结构和光学性质<sup>[6-7]</sup>, 得出: 稀土掺杂后能有效改变  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的光电特性.

综上, 本文将选择稀土元素中的铒(Er)作为掺杂元素, 采用基于材料结构及其性能计算的第一性原理赝势平面波方法<sup>[8-17]</sup>, 计算 Er 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的电子结构及光学性质, 为了全面深入地研究  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 光电材料掺杂稀土改性的物理机制.

## 2 计算模型与方法

计算模型  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 属于正交晶系, 空间群号 64, 晶格常数(a, b, c)为(0.9863, 0.7791, 0.7833)nm<sup>[18]</sup>, 一个晶胞内含 48 个原子, 有 FeI、FeII、SiI、SiII 四种非等同原子. 选择用一个稀土元素 Er 原子替换一个 FeI 位和 FeII 位的 Fe 原子作为计算时的掺杂模型, 如图 1.

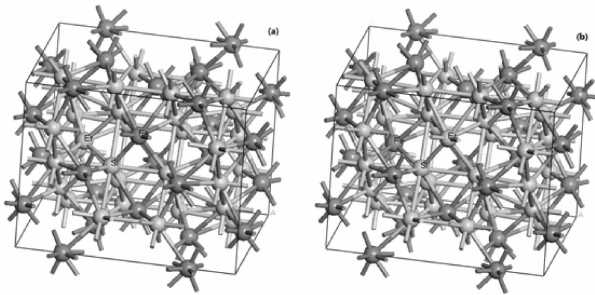


图 1 Er 替换 FeI 位(a)和 FeII 位(b)  
Fig. 1 Er at the sites of FeI (a) and FeII (b)

图 1 Er 替换 FeI 位(a)和 FeII 位(b)  
Fig. 1 Er at the sites of FeI (a) and FeII (b)

文中对 Er 掺杂前后  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 光电特性的计算任务由 Castep 软件包<sup>[19]</sup>完成. 计算时离子实与电子间的相互作用采用超软赝势(USPP)<sup>[20]</sup>来处理, 电子间的交换关联能采用广义梯度近似(GGA)的 PBE<sup>[21]</sup>来处理. 计算时选取的价电子态分别为: Fe 3d<sup>4</sup>4s<sup>2</sup>、Si 3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>、Er 4f<sup>12</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>6s<sup>2</sup>. 在总能量和电荷密度的计算中, 设置平面波截断能为  $E_{\text{cut}} = 400\text{eV}$ , Brillouin 积分采用在倒易空间进行的 Monkhorst-Pack 方案<sup>[22]</sup>, k 设置为  $3 \times 3 \times 3$  的网

格点, 自洽计算收敛于  $1.0 \times 10^{-6} \text{eV/atom}$ .

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 几何结构

首先对未掺杂及 Er 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的两种结构模型进行几何结构优化, 然后得到优化后的物理参数, 结果见表 1. 通过表 1 可以看出: 对于未掺杂的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, 计算得到的晶格常数比实验值要小一些, 平衡晶格体积比实验值略小. 随着 Er 原子的掺入, 由于元素 Er 的原子半径比 Fe 的大, 所以晶格体积随掺杂而增大了. 随后通过计算得出未掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 系统能量为  $E = -1.73059255 \times 10^4 \text{eV}$ ; 元素 Er 置换 FeI 位后系统总能量为  $E = -2.16585437 \times 10^4 \text{eV}$ , 置换 FeII 位后系统总能量为  $E = -2.16593599 \times 10^4 \text{eV}$ , 很明显 Er 置换 FeII 系统能量更低, 而能量越低就越稳定, 这也就意味着稀土元素 Er 掺入铁硅化合物  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 时更倾向于置换 FeII 位的 Fe 原子. 因此采用 Er 置换 FeII 的原子模型作为下面研究的掺杂模型.

表 1 未掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 和 Er 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 优化后的物理参数

Tab. 1 The physical parameters for undoped and Er doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> after geometry optimization

Sample	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm <sup>3</sup>	Energy/eV
undoped $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> (experimental)	0.9863	0.7791	0.7883	0.6019	—
undoped $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> (calculated)	0.9810	0.7717	0.7755	0.5870	$-1.73059255 \times 10^4 \text{eV}$
Er at FeI	0.9791	0.7863	0.7904	0.6085	$-2.1658543710^4 \text{eV}$
Er at FeII	1.0119	0.7460	0.7554	0.6093	$-2.16593599 \times 10^4 \text{eV}$

### 3.2 电子结构

为了分析 Er 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 对其电子结构的影响, 下面对未掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 和 Er 掺杂后  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的能带结构进行分析, 如图 2 所示.

通过图 2(a)可以看出,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 是准直接带隙半导体, 直接带隙是 0.87eV, 间接带隙是 0.82eV. 由图 2(b)可以看出: Er 掺杂后, 费米面附近的能带变得平缓了, 费米能级穿过了价带, 并且导带向下移动明显, 导致掺杂后带隙宽度明显变窄, 直接带隙变为 0.30eV, 间接带隙变为 0.14eV.

图 3 是 Er 掺杂前后  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的电子态密度(DOD 和 PDOS). 从图 3 中可以看出: 在费米能级

附近, 未掺杂的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的总态密度主要由 Fe 的 3d 态电子和 Si 的 3p 态电子贡献, 对比图 3(c)、(d) 可知. Er 掺杂后,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的总态密度除了由 Fe 的 3d 态电子和 Si 的 3p 态电子贡献外, Er 的 7f 态电子也作了非常大的贡献, 对比图 3(b) 可知. 并且, Er 掺杂后, 在费米能级附近的总态密度的峰值明显降低, 这是由于 Er 的 7f 层轨道电子与 Si 的 3p 层、Fe

的 3d 层轨道电子发生杂化引起的. 未掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的总态密度主要分布在 -14.0eV~2.6eV 的能量范围内; 而 Er 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的总态密度主要分布在 -14.0eV~2.8eV 的能量范围内, 还有少部分分布在 -23.0eV~-20.7eV 和 -47.8eV~-46.5eV 能量范围, 这是由 Er 的 s 和 p 层轨道电子态密度的贡献, 对比图 3(b) 便可知.

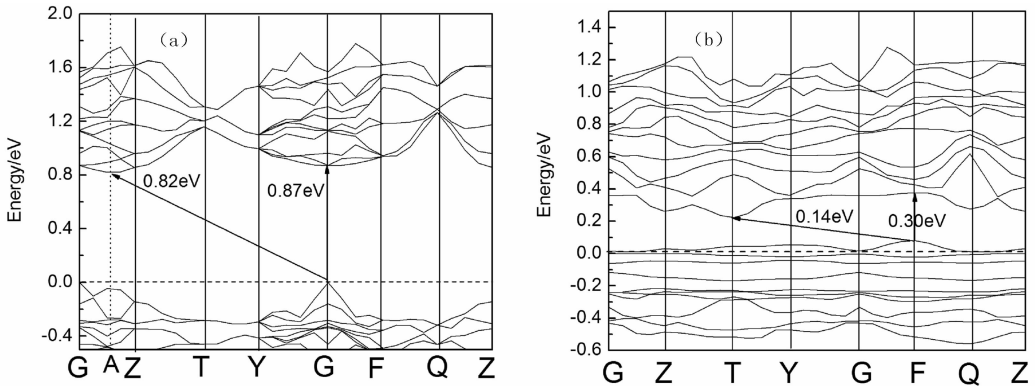


图 2 Er 掺杂前后  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 费米面附近的能带结构  
Fig. 2 Band structure near the gap for undoped and Er-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>

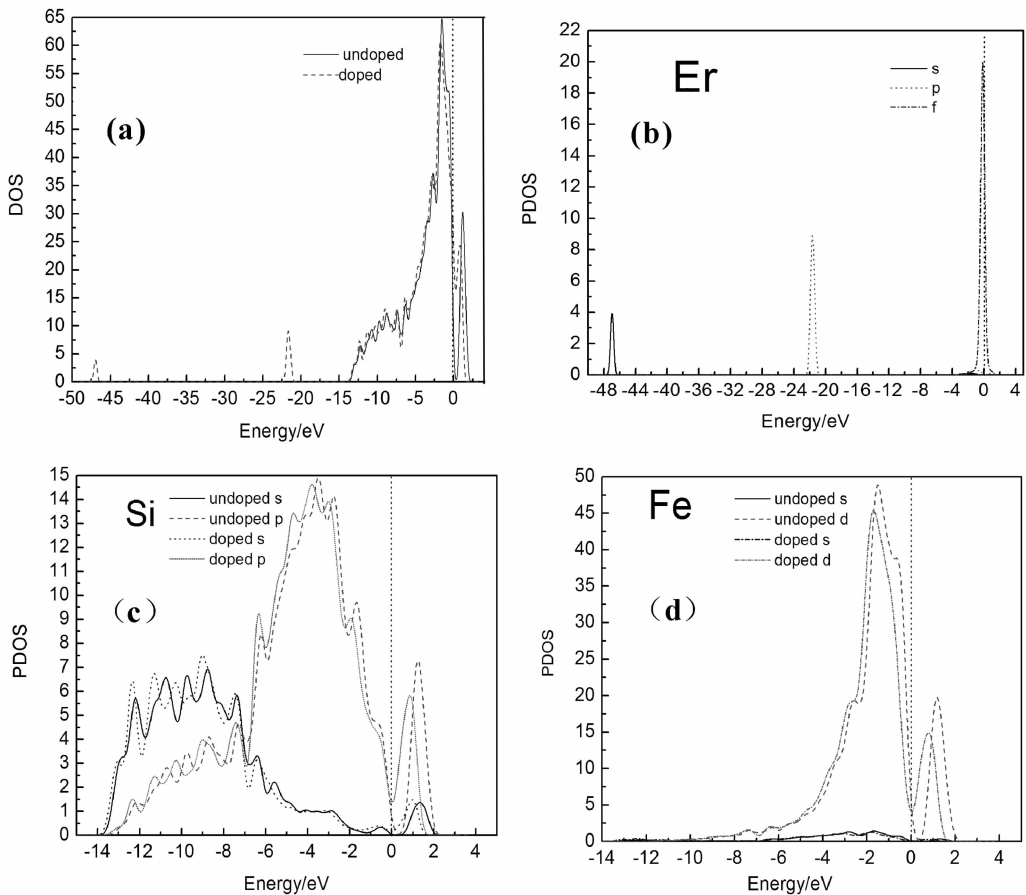


图 3 Er 掺杂前后  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的电子态密度  
Fig. 3 Density of states for undoped and Er-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>

### 3.3 光学性质

固体的宏观光学响应函数在线性响应范围内可用复介电函数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  来描述, 然后通过 Kramers-Kronig 色散关系和直接跃迁几率的定义<sup>[23-24]</sup> 推导得到晶体的介电函数及其他光学性质, 如吸收率和反射率等.

3.3.1 复介电函数 图 4 给出了 Er 掺杂前后  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 介电函数的实部和虚部随能量变化的曲线. 通过图 4(a) 可以看出:  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的静态介电常数  $\epsilon_1(0)$  由掺杂前的 12.70 明显提高到 27.61, 增大

了 14.91; 在能量小于 2 eV 的区域,  $\epsilon_1(\omega)$  随着光子能量的增加迅速减小到零. 通过图 4(b) 可以看出: Er 掺杂后, 介电函数的虚部  $\epsilon_2$  发生了很大的改变, 表现在 1.55 eV 的峰值向低能方向移动了 0.1 eV, 并且峰值明显减小. 上述现象的改变可以通过图 3(b) 的态密度给予解释. 通过图 3(b) 可以看出, Er 的 7f 态电子态密度在费米面处存在很大的峰值, 所以影响了电子在带间的跃迁, 使  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的介电函数及其他光学性质发生了一定的变化.

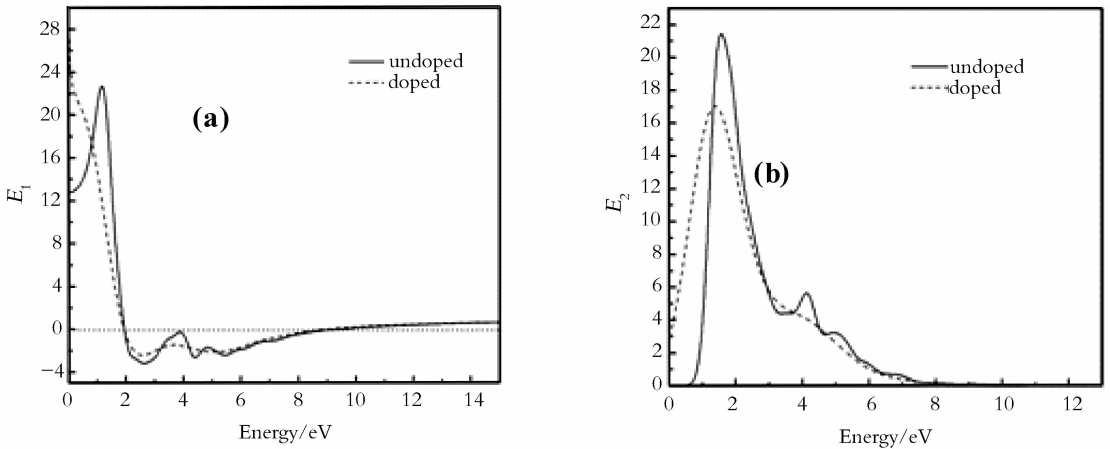


图 4 Er 掺杂前后  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的介电函数的实部(a)和虚部(b)  
Fig. 4 The dielectric function for undoped and Er-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (a); (b)

3.3.2 吸收系数 图 5 为  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 掺杂前后的吸收系数. 从图 5 中可以看出, 未掺杂的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, 在 0.68 eV < E < 14.00 eV 能量范围内, 吸收系数有 4 个明显的峰值; 在 E = 5.43 eV 处, 吸收系数最大峰值为  $1.49 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ; 吸收系数在 E > 7.27 eV 后随着能量的增大逐渐减小, 在 E = 14.00 eV 处减小到零.

Er 掺杂后, 吸收系数上只有两个峰; 最大值在 E = 5.41 eV 处取得, 峰值为  $1.34 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , 而另外一个峰在 E = 22.48 eV 处取得, 峰值为  $4080 \text{ cm}^{-1}$ , 这个峰是 Er 的 5p 层电子跃迁到费米能级形成的, 对比图 3(b) 可知. 在 14.00 eV < E < 21.00 eV 的区域其吸收系数为零.

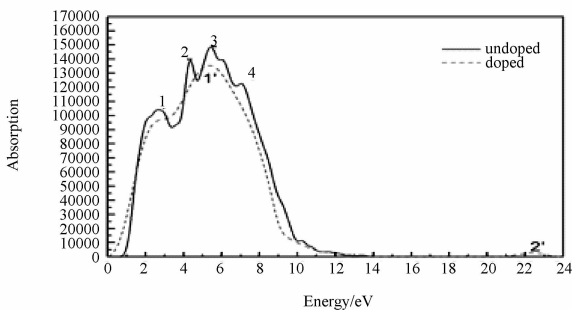


图 5 Er 掺杂前后  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的吸收系数  
Fig. 5 The absorption coefficient for undoped and Er-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>

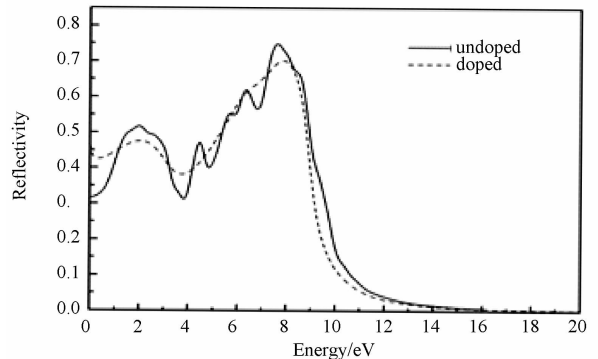


图 6 Er 掺杂前后  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的反射率  
Fig. 6 The reflectivity for undoped and Er-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>

3.3.3 反射率 图6为Er掺杂前后 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>的反射率。

由图6可以看出: Er掺杂前后,在7 eV<E<9 eV的区间, $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>的反射率均可达到60%以上,说明Er掺杂后平均反射效应变化不大。

## 4 结论

本文利用第一性原理对稀土元素Er掺杂前后 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>的光电特性进行了计算和分析。计算结果表明: Er掺杂后, $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>晶胞体积变大,且Er掺杂后更倾向于置换FeII的Fe原子。对能带结构分析可知,掺入Er后费米能级附近的能带结构变得平缓,Er置换Fe导致费米能级向下移入价带中,带隙明显变窄。在费米能级附近,总的电子态密度主要是由Er-4f, Fe-3d和Si-3p层电子提供。由光学性质的分析可知,掺杂Er原子明显提高了静态介电常数,降低了吸收系数峰值,说明Er掺杂后材料的光电特性发生了变化。

## 参考文献:

[1] 潘志军,张澜庭,吴建生. 掺杂半导体 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>电子结构及几何结构第一性原理研究[J]. 物理学报, 2005, 54(11): 5308.

[2] Christensen N E. Electronic structure of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> [J]. Phys Rev B, 1990, 42(11): 7148.

[3] 闫万珺,谢泉,张晋敏. 铁硅化合物 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>带间光学跃迁的理论研究[J]. 半导体学报, 2007, 28(9): 1381.

[4] 李晓娜,聂冬,董闯. 碳掺杂 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>薄膜的电子显微学研究[J]. 电子显微学报, 2002, 21(1): 43.

[5] 闫万珺,谢泉. 掺杂 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>的电子结构及光学性质的第一性原理研究[J]. 半导体学报, 2008, 29(6): 1141.

[6] 张忠政,张春红,闫万珺等. 稀土元素La掺杂 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>的几何结构和电子结构的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2014, 31(2): 338.

[7] 张春红,张忠政,邓永荣等. 稀土(Y,Ce)掺杂 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>光电性质的第一性原理研究[J]. 光学学报, 2015, 35(1): 0116001.

[8] Gu T K, Qin J Y, Xu C Y, *et al.* Structural, bonding, and dynamical properties of liquid Fe-Si alloys: An ab initio molecular-dynamics simulation [J]. Phys Rev B, 2004, 70: 144204.

[9] 彭敏,赵凤艳,刘丽,等. PbF<sub>2</sub>电子和光学性质的第一性原理研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版,

2015, 52(3): 603.

[10] 李宗宝,王霞,杨卫强. N/Fe共掺杂锐钛矿TiO<sub>2</sub>(001)面协同作用的第一性原理研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2014, 51(4): 785.

[11] 崔红玲,李丹,吕世杰等. 高压下GaAs和AlAs结构及弹性性质的第一性原理计算[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2013, 50(5): 1032.

[12] 梦睿英,徐平胜,吕明邦,等. 高压下金属钼弹性性质的第一性原理计算[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2013, 50(3): 575.

[13] 陈昊,杨印,王海燕等. 高温高压下ZnO的相变及热力学性质研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2014, 51(1): 142.

[14] 闫万珺,张春红,桂放等. 应力调制下 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>电子结构及光学性质[J]. 光学学报, 2013, 33(7): 0716001.

[15] Zhou S Y, Xie Q, Yan W J, *et al.* First-principles study on the electronic structure and optical properties of CrSi<sub>2</sub> [J]. Science in China: Series G, 2009, 52(1): 46.

[16] Zhou S Y, Xie Q, Yan W J, *et al.* First-principle study on the electronic structure of stressed CrSi<sub>2</sub> [J]. Science in China Series G, 2009, 52(1): 76.

[17] 张春红,张忠政,闫万珺,等. Ac掺杂 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>光电性质的第一性原理研究[J]. 光学学报, 2014, 34(11): 116002.

[18] Dusausoy Y, Protas J, Wandji R, *et al.* Structure crystalline du disiliciure de fer, FeSi<sub>2</sub> [J]. Acta Crystallogr Sec B, 1971, 127: 1209.

[19] Segall M D, Lindan Philip J D, Probert M J, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14(11): 2717.

[20] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Phys Rev B, 1990, 41(11): 7892.

[21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865.

[22] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Phys Rev B, 1976, 13(12): 5188.

[23] 沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 北京: 科学出版社, 1992.

[24] 方容川. 固体光谱学[M]. 合肥: 中国科学技术出版社, 2001.