

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.03.025

Si 空位缺陷对 β -FeSi₂ 电子结构和光学性质影响的研究

邓永荣¹, 闫万琚¹, 张春红¹, 周士芸¹, 骆远征², 张在玉¹

(1. 安顺学院贵州省高等学校航空电子电气与信息网络工程中心, 安顺 561000;

2. 安顺学院数理学院, 安顺 561000)

摘要: 采用基于密度泛函理论的赝势平面波方法对含 Si 空位的 β -FeSi₂ 缺陷体系的几何结构、能带结构、态密度和光学性质进行计算。结果表明, Si 空位引起了晶格结构发生畸变, 能带变窄, 在价带与导带之间形成一个独立能带, 费米面整体向上发生微小偏移, 形成了 P 型半导体。对光学性质的研究发现, 由于 Si 空位的介入使其邻近原子电子结构发生变化, 静态介电常数 $\epsilon_1(0)$ 增大; ϵ_2 的第一峰的位置向低能端移动, 吸收系数发生微小红移。

关键词: β -FeSi₂; 第一性原理; 空位; 电子结构; 光学特性

中图分类号: O474; O881.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)03-0573-06

Effects of Si vacancy defects on the β -FeSi₂ electronic structure and optical properties

DENG Yong-Rong¹, YAN Wan-Jun¹, ZHANG Chun-Hong¹, ZHOU Shi-Yun¹,
LUO Yuan-Zheng², ZHANG Zai-Yu¹

(1. Engineering Center of Avionics Electrical and Information Network, Anshun University, Anshun 561000, China;

2. College of Mathematics and Science, Anshun University, Anshun 561000, China)

Abstract: The defect geometry structure, band structure, density of states and optical properties are calculated in β -FeSi₂ system and β -FeSi₂ containing Si vacancies by density functional theory of potential plane wave method. The optimized results showed that Si vacancies result in the local lattice distortion, the narrower band gap and a new intermediate band between valence band and conduction band. The slight upward shift of Fermi surface due to Si vacancies leads β -FeSi₂ to become a p-type semiconductor. The calculations of optical properties indicate that the electronic structure of adjacent atom is changed, the static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ increases, the highest peak of ϵ_2 moves to a low-energy region and the tiny red shift of absorption coefficient takes place due to the Si vacancy.

Keywords: β -FeSi₂; First principle; Vacancy; Electronic structure; Optical properties

1 引言

β -FeSi₂ 为 VIII-IV 族半导体材料, 是具有很大潜力的环境友好型半导体材料之一, 作为热电材料, 在热电发电、热电微型器件和热电致冷等方面有广

泛应用。作为光电材料, 在硅基红外光源、光电器件和超大规模集成电路和太阳能电池材料等方面也有应用^[1]。在半导体材料的研制和开发中, 半导体在生长过程中会产生缺陷, 缺陷与载流子相互作用会影响半导体的电学和光学性质。目前, 对 β -FeSi₂

收稿日期: 2016-03-11

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金[黔科合[LH 字[2014]7507]; 贵州省高等学校航空电子电气与信息网络工程中心基金

作者简介: 邓永荣(1987-), 女, 硕士, 讲师, 主要从事光电子材料计算方面的研究。E-mail: dyr19870620@163.com

掺杂体系的研究已有很多^[2-9],对空位缺陷的研究仅有 J. Tani 等^[9]用第一性原理的方法对 $\beta\text{-FeSi}_2$ 引入空位缺陷的形成能、态密度进行了研究,发现 Si 空位缺陷的引入, $\beta\text{-FeSi}_2$ 形成 P 型半导体,Fe 空位的引入, $\beta\text{-FeSi}_2$ 形成 N 型半导体,但有关空位缺陷对 $\beta\text{-FeSi}_2$ 电子结构和光学性质影响的报道还很鲜见.因此,有必要研究空位缺陷对 $\beta\text{-FeSi}_2$ 电子结构和光学性质的影响.本文采用基于第一性原理的赝势平面波方法,对 SiI 和 SiII 两种缺陷的几何结构、电子结构和光学性质进行了计算,进一步对 Si 空位缺陷对 $\beta\text{-FeSi}_2$ 电子结构和光学性质的影响进行分析.

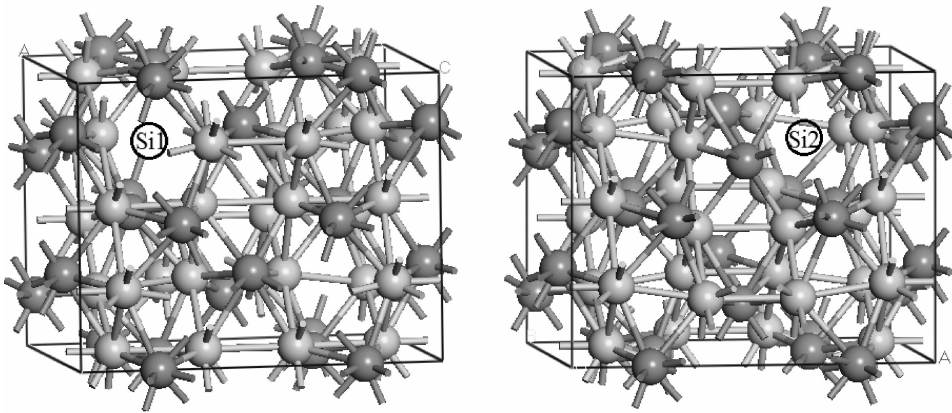


图 1 SiI, SiII 计算模型

Fig. 1 Calculation models of $\beta\text{-FeSi}_2$ with SiI and SiII vacancies.

2.2 计算方法

本文利用 CASTEP 软件包^[11]来完成计算任务,它是一个基于密度泛函的方法(DFT)的从头算量子程序.计算过程中选取 Fe、Si 的电子组态分别为 $\text{Fe}:3d^6 4s^2$, $\text{Si}:3s^2 3p^2$,在对模型的结构优化中,采用 BFGS 算法^[13].在计算中采用超软赝势^[12]处理离子实与电子之间的相互作用,以减少平面波的基波数.在总能量和电荷密度的计算中,平面波的截断能为 320 eV,布里渊区积分采用 $3 \times 3 \times 3$ 的 MonkhorSt-Pack 形式^[14]的对称特殊 k 点方法.

3 计算结果及分析

3.1 几何结构

首先对 $\beta\text{-FeSi}_2$ 、含 SiI 空位缺陷的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 和 SiII 空位缺陷的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 进行几何优化,计算结果见表 1, $\beta\text{-FeSi}_2$ 的计算值与实验值相差 7.7×10^{-3} nm,在允许的误差范围内这是由于计算方法本身存在缺陷^[15].从表 1 可以看出,由于 SiI 和 SiII 空位存在,使 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的晶胞体积减小,与理想 $\beta\text{-Fe}$

2 理论模型与计算方法

2.1 理论模型

计算模型 $\beta\text{-FeSi}_2$,属于正交晶系,空间群为 $cmca$,晶格常数为 $a=0.9863$ nm, $b=0.7791$ nm, $c=0.7833$ nm^[10];每个原胞含有 48 个原子,其中共有四种非同原子,16 个 Fe 原子中有两种 Fe 原子(FeI, FeII),32 个 Si 原子中有两种 Si 原子(SiI, SiII).对于 Si 空位缺陷的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 几何结构和电子结构的计算,采用含有 48 个原子的晶胞作为计算模型,再分别删掉一个 SiI 和 SiII,从而得到空位缺陷的模型.如图 1 所示.

Si_2 的晶胞参数相比分别减小了 2.39%, 2.45%,由此可见 SiI 和 SiII 空位缺陷的存在造成了 $\beta\text{-FeSi}_2$ 晶格畸变.从系统的总能量来看, SiI 和 SiII 空位的总能量是不同的,能量差为 0.0322 eV, SiI 空位的能量更低,结构比 SiII 空位存在时要稳定.

3.2 能带结构和态密度

首先计算了 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的电子结构以便与 Si 空位缺陷体系进行比较.图 2 为 $\beta\text{-FeSi}_2$ 和含 SiI 和 SiII 空位缺陷的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的能带结构.图 a 为 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的能带结构图,图 b 为 SiI 空位缺陷的能带结构图,图 c 为 SiII 空位缺陷的能带结构图.由图 a 看出 $\beta\text{-FeSi}_2$ 为直接带隙半导体,带隙宽度为 0.861 eV,与 ChriStenSen^[2]的实验结果吻合很好.由图 b 和图 c 可以看出导带和价带的能带变密,且价带整体向上移,费米面附近的能带结构变得复杂,在导带和价带之间出现了一个独立能带,与 W. Shan 等^[16]研究的 GaInNAs 的计算结果和辛传祯^[17]等计算的 Er 掺杂的 ZnS 电子结构的情况类似.

表 1 未缺陷的 β -FeSi₂ 的实验值、计算值和 Si 空位缺陷的 β -FeSi₂ 的晶格常数Tab. 1 Experimental and calculated structural parameters for β -FeSi₂ and β -FeSi₂ containing Si vacancies.

a/nm	b/nm	c/nm	v/nm	Total energy/eV	
Un-doped FeSi ₂ (实验值) ^[10]	0.9863	0.7791	0.7833	0.6019	——
Un-doped FeSi ₂ (计算值)	0.9904	0.7714	0.7777	0.5942	-17306.2009 eV
SiI-FeSi ₂	0.9834	0.7705	0.7753	0.5875	-17195.0068 eV
SiII-FeSi ₂	0.9817	0.7718	0.7749	0.5871	-17194.9746 eV

β -FeSi₂ 和含 SiI 空位缺陷的 β -FeSi₂ 的价带顶 (VBM) 和导带底 (CBM) 在高对称 K 点处的特征能量值见表 2、表 3 和表 4。由三表对比可见, Si 空位的出现使 β -FeSi₂ 的带隙减小, 并且出现一个独

立能带. 这是一般的间接带隙, 需要吸收或释放一个声子才能变成直接带隙, 从而吸收光子使价带电子跃迁到导带以实现光激发。

表 2 β -FeSi₂ 的 VBM 和 CBM 在高对称 K 点处的特征能量值Tab. 2 Eigenvalues of VBM and CBM for β -FeSi₂ at high symmetry K point

模型	特征能量	E	EZ	ET	EY	E	ES	ER
β -FeSi ₂	VBM/eV	0	-0.125	-0.248	-0.303	-0.272	-0.270	-0.316
	CBM/eV	0.889	0.903	0.922	1.004	1.031	0.955	1.272

表 3 含 SiI 缺陷的 β -FeSi₂ 的 VBM 和 CBM 在高对称 K 点处的特征能量值Tab. 3 Eigenvalues of VBM and CBM for β -FeSi₂ containing SiI vacancy at high symmetry K point

模型	特征能量	E	EZ	ET	EY	E	ES	ER
SiI-FeSi ₂	能带 1/eV	-0.096	-0.034	-0.131	-0.122	-0.014	-0.147	-0.153
	能带 2/eV	0.463	0.197	0.269	0.243	0.463	0.238	0.228
	能带 3/eV	0.679	0.564	0.379	0.515	0.679	0.514	0.402
	能带 4/eV	0.970	0.969	1.242	1.074	0.970	1.040	1.346

表 4 含 SiII 缺陷的 β -FeSi₂ 的 VBM 和 CBM 在高对称 K 点处的特征能量值Tab. 4 Eigenvalues of VBM and CBM for β -FeSi₂ containing SiII vacancy at high symmetry K point

模型	特征能量	E	EZ	ET	EY	E	ES	ER
SiII-FeSi ₂	能带 1/eV	-0.002	-0.092	-0.177	-0.156	-0.056	-0.213	-0.189
	能带 2/eV	0.422	0.259	0.181	0.180	0.422	0.152	0.225
	能带 3/eV	0.619	0.468	0.313	0.549	0.619	0.496	0.322
	能带 4/eV	0.945	0.907	1.198	1.033	0.945	0.988	1.303

图 3 为 β -FeSi₂、含 SiI 空位和 SiII 空位缺陷的总态密度及分波态密度图, 由图 3 可以看出, 没有缺陷时, β -FeSi₂ 的电子态主要由 Fe-d 和 Si-p 态电子决定, Fe-p 态做少量贡献; SiI 和 SiII 空位缺陷存在时, β -FeSi₂ 的电子态仍主要由 Fe-d 和 Si-p 态电子决定, 但削弱了 Fe-d 和 Fe 电子贡献. SiI 空位缺陷使总电子态密度中价带峰值减小了 6.33 eV, 导带峰值减小了 6.78 eV; SiII 空位缺陷使总电子

态密度中价带峰值减小了 5.003 eV, 导带峰值减小了 8.08 eV; 费米面都向价带发生微小偏移, 导电类型为 P 型, 这与 J. Tani 等^[10] 的计算结果一致. 从分波态密度图中可见, 导带和价带之间形成的独立能带是由 Fe-d 和 Si-p 态电子决定, Fe-p 电子做少量贡献. 能带的位置位于费米面与导带之间, 这是由于 Si 原子的缺陷影响其它电子的散射与传导带之间分裂的强相互作用形成的^[18].

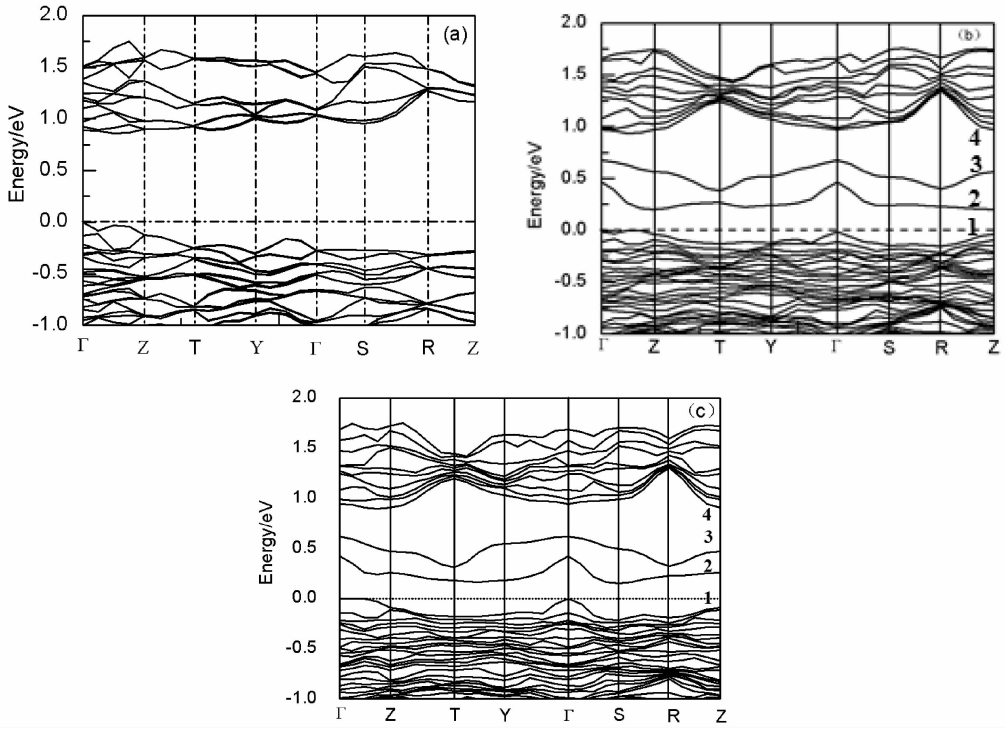


图 2 β -FeSi₂ 费米面附近的能带结构图

Fig. 2 Band structures of β -FeSi₂ near the gap: (a) Un-doped, (b) SiI vacancy-doped and (c) SiII vacancy-doped.

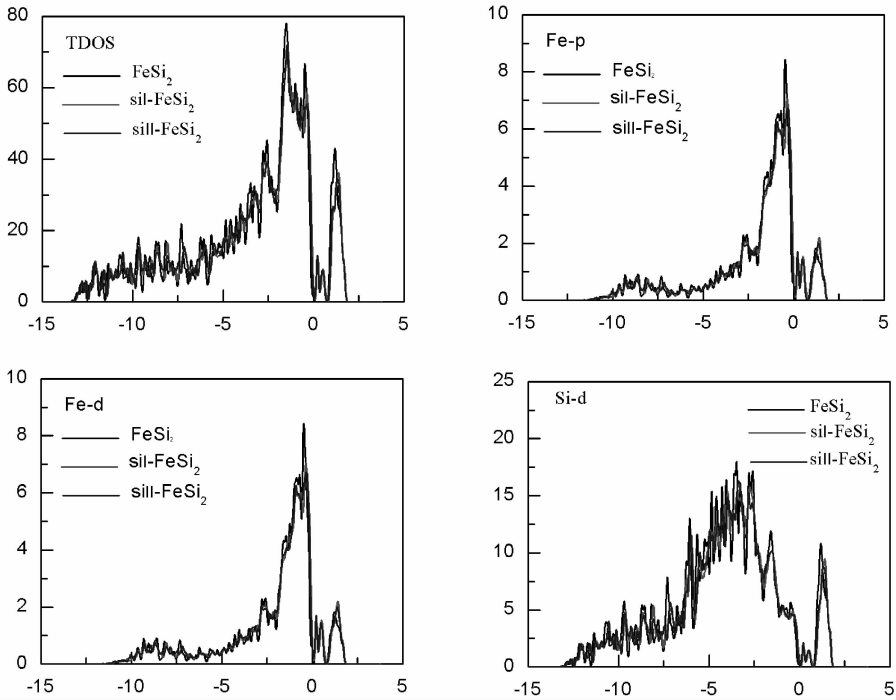


图 3 β -FeSi₂、SiI 空位缺陷和 SiII 空位缺陷的总态密度及分波态密度图

Fig. 3 The total density of states and partial wave state density diagrams of β -FeSi₂, SiI vacancy-doped β -FeSi₂ and SiII vacancy-doped β -FeSi₂.

3.3 Mulliken 布居分析

表 5 与表 6 为与空位缺陷相邻原子的 Mulliken 布居分析和与空位缺陷相邻键的 Mulliken 布

居分析。由表 5 可见,与 SiI 空位相邻的 Fe 原子的电荷数从 $-0.41 e$ 变为 $-0.23 e$,与 SiII 空位相邻的 Fe 原子的电荷数从 $-0.41 e$ 变为 $-0.26 e$,这

是由于空位处缺少了 Si 原子后, 减少了对 Fe 原子的吸引作用, 从而使 Fe 原子得到的电子数减少所致.

表 5 与空位缺陷相邻原子的 Mulliken 布居分析

Tab. 5 Mulliken population analysis of atoms around the SiI-vacancy and SiII-vacancy.

模型	种类	S	P	d	总数	电荷/e
β -FeSi ₂	Fe	0.37	0.82	7.22	8.41	-0.41
	Si	1.28	2.53	0	3.81	0.19
SiI-FeSi ₂	Fe	0.36	0.70	7.17	8.23	-0.23
	Si	1.32	2.53	0	3.85	0.15
SiII-FeSi ₂	Fe	0.37	0.70	7.19	8.26	-0.26
	Si	1.29	2.55	0	3.83	0.17

由表 6 可见, 与 SiI 空位相邻的 FeI-Si 键的布居数微小增加, 共价性变强, 键长变短; Fe2-Si 键的布居数增加, 共价性变强, 键长变短; Si-Si 键的布居数减少, 共价性变弱, 键长变长; 与 SiII 空位相邻的 FeI-Si 键的布居数微小减小, 共价性减弱, 键长变长; Fe2-Si 键的布居数增加, 共价性增加, 键长变短; Si-Si 键的布居数增加, 共价性变强, 键长变短.

表 6 与空位缺陷相邻键的 Mulliken 布居分析

Tab. 6 Mulliken population analysis of bonds around the SiI-vacancy and SiII-vacancy.

模型	键	布居数分析	键长/nm
β -FeSi ₂	FeI-Si	0.27	2.33788
	Fe2-Si	0.18	2.41756
	Si-Si	0.38	2.46601
SiI-FeSi ₂	FeI-Si	0.29	2.31716
	Fe2-Si	0.32	2.35740
	Si-Si	0.36	2.48497
SiII-FeSi ₂	FeI-Si	0.24	2.34660
	Fe2-Si	0.20	2.39768
	Si-Si	0.42	2.45759

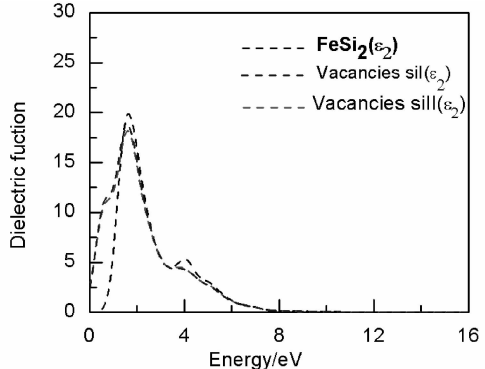
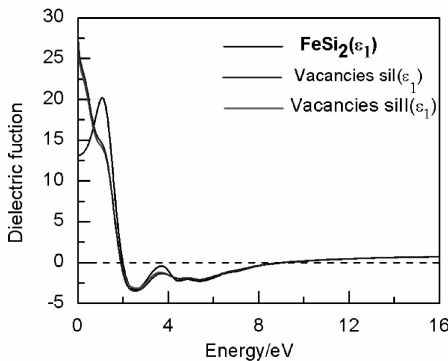


图 4 β -FeSi₂ 及 Si 空位 β -FeSi₂ 的介电函数

Fig. 4 The dielectric functions of β -FeSi₂, SiI vacancy-doped β -FeSi₂ and SiII vacancy-doped β -FeSi₂.

3.4 介电函数

图 4 为计算所得 β -FeSi₂ 及其 SiI 和 SiII 空位缺陷体系的介电函数. β -FeSi₂ 介电函数的计算结果与闫万珺等^[3]的计算结果符合较好, 但目前尚未发现关于含 SiI 和 SiII 空位缺陷的 β -FeSi₂ 介电函数的报道. 所以本文通过把含 SiI 和 SiII 空位缺陷的 β -FeSi₂ 与 β -FeSi₂ 介电函数进行比较并对其性质进行预测. 由图 4 可以看出, 虚部 ϵ_2 在 β -FeSi₂ 出现 2 个主介电峰, SiI 和 SiII 空位缺陷分别出现 3 个主介电峰. β -FeSi₂ 计算所得静态介电常数 $\epsilon_1(0) = 13.13$ eV, ϵ_2 在 $E = 1.65$ eV 处出现第一峰, 在 4.05 eV 处出现峰值, 能量在大于 15.26 eV 的区域值为零; SiI 空位缺陷后, 计算所得静态介电常数 $\epsilon_1(0) = 28.04$ eV, ϵ_2 在 $E = 1.60$ eV 处出现第一峰, 在 0.74 eV 和 4.2 eV 处出现峰值, 能量在大于 15.49 eV 的区域值为零; SiII 空位缺陷后, 计算所得静态介电常数 $\epsilon_1(0) = 28.38$ eV, ϵ_2 在 $E = 1.59$ eV 处出现第一峰, 在 4.18 eV 处和 0.62 eV 处出现峰值, 能量在大于 15.47 eV 的区域值为零.

含 SiI 和 SiII 空位缺陷体系介电函数与 β -FeSi₂ 相比较可得, SiI 和 SiII 空位的出现使得缺陷 β -FeSi₂ 的静态介电常数 $\epsilon_1(0)$ 增大; ϵ_2 的第一峰的位置与 β -FeSi₂ 相比较都向低能端移动, 且在低能端出现了一个介电峰值, 这些现象可由图 4 态密度图来解释. 由图 4 可知 Fe-d 态电子在费米面附近处存在较大的峰值, 但含 Si 空位的峰值明显减小, 低能端介电峰的位置和强度也发生变化, 这是因为 Si 空位的出现使临近 Fe 原子的电子分布发生变化.

3.4 吸收系数

β -FeSi₂ 及其 SiI 和 SiII 缺陷体系的吸收系数

如图 5 所示,由图可以看出, $\beta\text{-FeSi}_2$ 的吸收边为 0.86 eV 这与计算得到间接带隙相对应,即价带顶电子跃迁到导带底的能量,但含 SiI 和 SiII 空位缺陷的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 光吸收边有明显的变化,体系存在微小红移,这是 Si 空位缺陷引起临近原子电子结构变化所致. 在 3.95 eV 与 7.8 eV 之间,吸收峰峰值明显减少,这是由于 SiI 和 SiII 空位缺陷出现后,使 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的带隙减小.

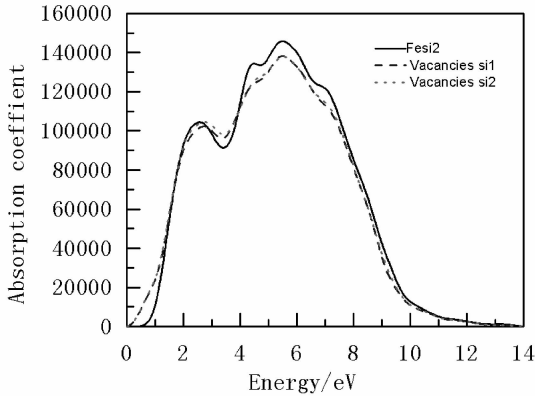


图 5 $\beta\text{-FeSi}_2$ 及 Si 空位 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的吸收系数

Fig. 5 The absorption coefficients of $\beta\text{-FeSi}_2$ and SiI vacancy-doped $\beta\text{-FeSi}_2$ and SiII vacancy-doped $\beta\text{-FeSi}_2$.

4 结 论

文章采用密度泛函的赝势平面波方法对 Si 空位缺陷体系的能带结构、态密度等进行计算. 计算结果表明 Si 空位引起了晶格结构发生畸变, $\beta\text{-FeSi}_2$ 的晶胞体积减小, 禁带宽度变窄, 同时价带与导带之间形成一个独立能带, SiI 和 SiII 空位的费米面都向价带发生微小偏移. 光学性质的结果显示, 由于 Si 空位的介入使其邻近原子电子结构发生变化, 静态介电常数 $\epsilon_1(0)$ 增大, ϵ_2 的第一峰的位置向低能端移动, 吸收系数发生微小移.

参考文献:

[1] 王朋乔, 谢泉, 罗倩. 掺杂 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的研究进展[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2001, 25: 26.
 [2] Christenen N E. Electronic structure of $\beta\text{-FeSi}_2$ [J]. Phys Rev B, 1990, 42: 7148.
 [3] 闫万珺, 谢泉, 张晋敏. 铁硅化合物 $\beta\text{-FeSi}_2$ 带间光学跃迁的理论研究[J]. 半导体学报, 2007, 9: 1385.
 [4] 潘志军, 张澜庭, 吴建生. 掺杂半导体 $\beta\text{-FeSi}_2$ 电子

结构及几何结构第一性原理研究[J]. 物理学报, 2005, 54: 5308.
 [5] 闫万珺, 张春红, 桂放, 等. 应力调制下 $\beta\text{-FeSi}_2$ 电子结构及光学性质[J]. 光学学报, 2013, 33: 0716001.
 [6] Yan W J, Zhang C H, Zhang Z Z, *et al.* The optical-electrical properties of doped $\beta\text{-FeSi}_2$ [J]. J Semicond, 2013, 34: 25.
 [7] 张春红, 闫万珺, 周士芸, 等. C 掺杂 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的电子结构和光学特性研究[J]. 原子与分子物理学报, 2013, 30: 683.
 [8] Dimitriadis C A, Werner J H, Logothetidis S, *et al.* Electronic properties of semiconducting FeSi_2 films [J]. J Appl Phys, 1990, 68: 1726.
 [9] Tani J, Kido H. First-principle Study of native point defects in $\beta\text{-FeSi}_2$ [J]. J Alloys Comp, 2003, 352: 153.
 [10] Dusausoy Y P, Protas J, Wandji R, *et al.* Structure cristalline du disilicure defer FeSi_2 [J]. Acta Crystallog, 1971, B27: 1209.
 [11] Segall M D, Philip Lindan J D, Probert M J. First principle simulation ideas illustrations and the CASYEP code [J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 2717.
 [12] Vanderbilt D. Soft Self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue form alism [J]. Phys Rev B, 1990, 41: 7892.
 [13] Fischer T H, Almlof J. General methods for geometry and wave function optimization[J]. J Phys Chem, 1992, 96: 9768.
 [14] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone in tegration a reply [J]. Phys Rev B, 1997, 16: 1748.
 [15] Lin Z, Orlov A, Lambert R M, *et al.* New insights into the orign visible light photocataytic activity of nitrogen-doped and oxygen-deficient anatase TiO_2 [J]. J Phys Chem B, 2005, 109: 20948.
 [16] Zhang J H, Ding J W, Cao J X, *et al.* Infrared visible and ultraviolet absorption of transition mental doped ZnS crystals with spin-polarized bands[J]. J Solid State Chem, 2011, 184: 477.
 [17] 辛传祯, 李萍, 徐建萍, 等. ZnS:Er 电子结构和光学性质的第一性原理计算[J]. 光电子·激光, 2012, 13: 1915.
 [18] Shan W, Walukiewicz W, Ager III J W. Band anti-crossing in GaInNAS alloys [J]. Phys Rev Lett, 1999, 86: 1224.