

文章编号: 1000-7032(2012)09-0960-06

Rh 掺杂的 Ru_2Si_3 的电子结构及光学性质

崔冬萌¹, 贾 锐^{1*}, 谢 泉², 赵珂杰¹

(1. 中国科学院微电子研究所, 北京 100029;

2. 贵州大学理学院 贵州大学新型光电子材料与技术研究所, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波计算方法, 结合广义梯度近似(GGA)对 Ru_2Si_3 掺 Rh 原子的电子结构和光学性质进行了研究, 计算结果表明: 掺入 Rh 原子使得 Ru_2Si_3 的晶胞体积有所增大, Rh 替换 Ru III 位的 Ru 原子使得体系处于稳定态, 导电类型变为 n 型, 静态介电函数值为 $\epsilon_1(0) = 25.2014$, 折射率 n_0 的值有所增大为 5.02。

关键词: 掺杂 Ru_2Si_3 ; 电子结构; 光学性质; 第一性原理

中图分类号: O471.5; O481.1

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123309.0960

First Principle Calculation of The Electronic Structure and Optical Properties of Rh-doped Ru_2Si_3 Semiconductors

CUI Dong-meng¹, JIA Rui^{1*}, XIE Quan², ZHAO Ke-jie¹

(1. Institute of Microelectronics of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

2. Institute of New type Optoelectronic Materials and Technology, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

* Corresponding Author, E-mail: jiarui@ima.ac.cn

Abstract: The electronic structure and optical properties of impurity Rh-doped Ru_2Si_3 have been studied by using the first principle plane-wave pseudo-potential based on the density function theory. The calculated results show that doped Ru_2Si_3 make the cell volume increases. Rh-doping replacing Ru III position makes the system steady, and the conductivity type convert into n-type; the static dielectric function is 25.2014, the value of the refractive index has increased to 5.02.

Key words: doped Ru_2Si_3 ; electronic structure; optical properties; first principle

1 引 言

近几年,人们对半导体过渡金属硅化物的研究越来越多,其在光电和热电器件上的应用已经引起了很大的兴趣^[1]。 Ru_2Si_3 是 Ru-Si 系统中唯一稳定的化合物,正交相的 Ru_2Si_3 具有高迁移率和大的吸收系数。 Ru_2Si_3 在 Si 的(001)面和(111)

面上能成功地外延生长,和传统的 Si 工艺兼容,无毒无污染,在太阳能电池、发光材料、热电材料等光电领域有重要的应用前景,是目前最引人瞩目的环境半导体光电子材料之一。

目前世界上对半导体材料的研究主要致力于块体、薄膜、硅基外延以及掺杂等结构方面,其中通过材料原子掺杂可以有效地对材料的电子结构

收稿日期: 2012-06-08; 修订日期: 2012-07-17

基金项目: 国家自然科学基金(2908YB013001,110360706023); 吉林省自然科学基金(201115122)资助项目

作者简介: 崔冬萌(1984-),女,吉林长春人,主要从事微电子学与固体电子学的研究。

E-mail: 2007_cdm_1108@sina.com, Tel: (010)82995805

进行调制,针对不同的需求改变其费米面附近的能带结构、载流子浓度以及迁移率等^[2]。2001年,Yuji Arita 等^[3]对 Ru_2Si_3 进行了 Rh 掺杂的实验研究,使用悬浮区域熔炼法制备 Rh 掺杂材料,分别进行了 4% 和 6% Rh 掺杂的热电性质的对比,在温度为 1 073 K 时,掺杂 4% Rh 的 Ru_2Si_3 的优值系数(ZT)为 0.77,比同温度下 SiGe 的 ZT 值大 50%。Tatsuo 等^[4]通过电子束沉积对 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜进行 Ru 或 Ge 掺杂实验研究,结果表明掺杂 Ru 会使得 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的电导率增加,因此导致电能增大。2003 年,L. Ivanenko 等^[5]又对 Ru_2Si_3 进行 Mn 掺杂的实验和理论研究,研究表明温度(300 ~ 500 K)对材料的电阻率及霍尔系数都有影响:掺杂 Mn 之后的 Ru_2Si_3 材料电阻率要比未掺杂的低 1%,常温下掺杂 Mn 后的载流子浓度达到 10^{18} ,同时掺杂后的载流子迁移率要比未掺杂的高出 2 倍,实验得到的掺杂 Mn 后的带隙值为 0.95 eV,而经过理论计算得到的带隙值为 0.4 ~ 0.5 eV。2005 年,林杰等^[6]对 ZnO 薄膜掺 Al 的结构和光电性能进行了实验研究,其内容包括掺杂浓度、电阻率等。2009 年,董成军等^[7]做了 Si 掺杂 InN 的第一性原理模拟计算,得到了掺杂后的能带结构、态密度、介电常数、吸收系数、反射和电子能量损失等参数,结果表明 Si 掺杂对光学性质的改变起到了有效的作用。我们也已对过渡金属化合物 Ru_2Si_3 的块体及 Si 基外延情况下的电子结构和光学性质进行了相关研究^[8-9],以寻求具有良好发光性能的环境友好半导体光学材料。

迄今为止,前人对材料的掺杂研究已做过很多工作,但是对于 Ru_2Si_3 掺杂情况下的光电性能的全面分析尚未见报道。光电子材料的光电性能主要由介电函数、光电导率、折射率、吸收系数等表征,而这些光学常数由费米面附近的能带结构、载流子浓度和迁移率等决定。因此,研究和计算光电材料的电子结构非常必要。鉴于此,本文采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波计算方法对 Ru_2Si_3 掺 Rh 后的三元化合物的电子结构和光学性质进行了全面的理论计算,为该材料在光电领域的进一步开发应用提供了理论参考。

2 理论模型及计算方法

2.1 理论模型

Ru_2Si_3 属于正交晶系,群空间为 $Pbcn$ (No.

60),每个晶胞中包含 40 个原子:其中 16 个 Ru 原子和 24 个 Si 原子,Ru 原子和 Si 原子在晶胞中各有三种不同的原子环境。本文选择含有 40 个原子的 Ru_2Si_3 晶胞作为计算模型,并且采用 Rh 原子分别替代的 Ru I 位、Ru II 位和 Ru III 位的一个 Ru 原子作为物理模型,但并不改变 Ru_2Si_3 的晶体结构。图 1 为计算所用的不同掺杂位置模型图。

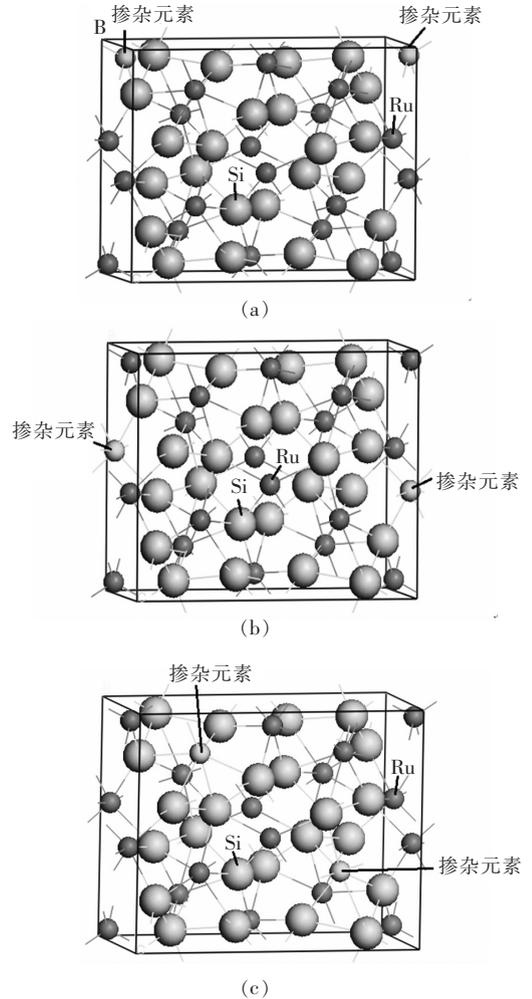


图 1 Ru_2Si_3 不同掺杂位置模型图。(a) Rh 掺杂 Ru_2Si_3 的 Ru I 位;(b) Rh 掺杂 Ru_2Si_3 的 Ru II 位;(c) Rh 掺杂 Ru_2Si_3 的 Ru III 位。

Fig. 1 Model of Rh doped Ru_2Si_3 at different replaced location. (a) Rh-doped Ru I bit;(b) Rh-doped Ru II bit;(c) Rh-doped Ru III bit.

2.2 计算方法

本文采用基于第一性原理密度泛函理论的赝势平面波法,将 Ru_2Si_3 中的 Ru I 位、Ru II 位和 Ru III 位的 Ru 原子分别用 Rh 原子来替代, Ru_2Si_3 晶胞建立起来之后对其进行几何结构优化,将价

电子波函数用平面波基矢进行展开,并利用优化后的 Ru_2Si_3 晶体结构和晶格常数进行计算。选取用于计算的价态电子分别为 3 种元素的外层电子: $\text{Si}(3s^23p^2)$ 、 $\text{Ru}(4d^65s^2)$ 以及 $\text{Rh}(4d^75s^2)$ 。计算内容包括能带结构、电子态密度以及光学性质。

计算过程中对交换关联能的处理仍然采用广义梯度近似(GGA),同时对离子与电子之间相互作用的处理采用模守恒赝势^[10]。由于对 Ru_2Si_3 进行掺杂后结构较为复杂,因此本章的精度参数设定为:平面波的截止能量为 290 eV;总能量和

表 1 未掺杂的 Ru_2Si_3 及经过几何结构优化掺杂的 Ru_2Si_3 的晶格常数及体积

Table 1 The lattice constants and volume of the undoped Ru_2Si_3 and after geometry optimization doped Ru_2Si_3

Samples	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3
un-replaced Ru_2Si_3 (实验值) ^[12]	1.105 74	0.893 43	0.553 32	0.546 568
$\text{Ru}_{0.9375}\text{Rh}_{0.0625}\text{Si}_3$ (Ru I site)	1.108 58	0.893 72	0.555 49	0.550 353
$\text{Ru}_{0.9375}\text{Rh}_{0.0625}\text{Si}_3$ (Ru II site)	1.098 44	0.890 29	0.562 97	0.550 540
$\text{Ru}_{0.9375}\text{Rh}_{0.0625}\text{Si}_3$ (Ru III site)	1.106 51	0.894 41	0.555 71	0.549 964

观察表 1 不难发现,由于在 Ru_2Si_3 中掺杂的 Ru 位及掺杂原子种类不同,使得 Ru_2Si_3 的晶格常数及体积发生了不同的变化。 Ru_2Si_3 掺入 Rh 原子后的晶胞体积有所增大,说明掺入杂质以替代 Ru 原子会造成晶格畸变。但是与实验值相比较,晶格畸变只是小范围的变化,这是掺杂一个原子后的合理现象。

表 2 表示的是选择元素替代不同位置时的能量差 ΔE 及稳态位置。通过对各个替换位置处系统总能量的比较可以看出,Ru I 位与 Ru II 位的能量差值为 5 991.548 8 meV,Ru II 位与 Ru III 位的能量差值为 5 991.5803 meV,Ru III 位的系统总能量小于 Ru I 位和 Ru II 位,也就是说替换位置为 Ru III 位时,系统更稳定。因此, Ru_2Si_3 掺入 Rh 时的稳态位置是 Ru III 位。

表 2 选择元素替代不同位置时的能量差 ΔE 及稳态位置
Table 2 ΔE and steady-state position of element instead of the different locations

Sample	Total energy/eV	$\Delta E/\text{meV}$	稳态位置
Rh-replaced(Ru I)	-42 349.187 7		
Rh-replaced(Ru II)	-36 357.638 9	5 991.548 8	Ru III
Rh-replaced(Ru III)	-42 349.219 2	5 991.580 3	

图 2 为在 Ru III 位掺 Rh 后的 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Rh}_x\text{Si}_3$ ($x=0.0625$) 费米面附近的能带结构。由图 2 可以看出,与掺杂前相比较^[8],掺入 Rh 原子后的

电荷密度在对布里渊区(Brillouin)的积分计算中使用 Monkhorst-Pack 方案时^[11],选择的高对称特殊 k 网格点为 $3 \times 4 \times 4$ 。

3 结果与讨论

3.1 能带结构

表 1 是由 Rh 原子分别替代 Ru_2Si_3 的 Ru I 位、Ru II 位和 Ru III 位的 Ru 原子,并经过几何结构优化之后得到的掺杂 Ru_2Si_3 的晶格常数及体积的变化。

Ru_2Si_3 的能带结构类型发生了变化,处于费米面附近的能带的能峰(或能谷)数目增多, Ru_2Si_3 的费米面向导带底漂移并插入了导带中间, Ru_2Si_3 由非简并半导体转化成简并半导体,其电子能带的简并度明显增大。因此, Ru_2Si_3 在掺入 Rh 后变成了 n 型半导体。

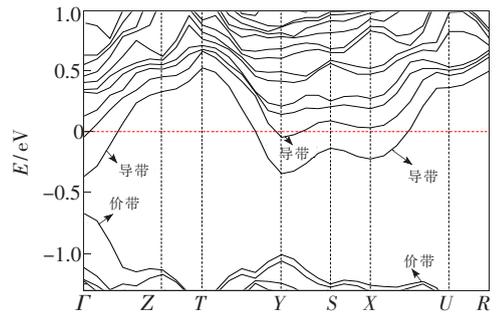


图 2 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Rh}_x\text{Si}_3$ ($x=0.0625$) 费米面附近的能带结构
Fig. 2 The band structure of $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Rh}_x\text{Si}_3$ ($x=0.0625$)

3.2 电子态密度

图 3 为 Ru_2Si_3 掺入 Rh 后的总态密度及 Rh、Ru、Si 的分态密度。从图中可以看出,由于掺入的 Rh 与 Ru 属于同族元素,二者的核外电子排布非常相似,分别为 $\text{Rh}(1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^75s^2)$ 和 $\text{Ru}(1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^65s^2)$, 主要都是由 p 态电子和 s 态电子构成,只在 d 层相差了一个电子。而我们知道,Ru 的 4d 层电子对 Ru_2Si_3 的能态密度影响很大,因此在 Rh 替换 Ru

时^[8], Rh 的 d 层多出一个电子从而成为施主原子, 使得 Ru₂Si₃ 掺入 Rh 原子后费米面向导带方向偏移, 导电类型转变为 n 型。与未掺杂的 Ru₂Si₃ 态密度相比, 可以发现掺入 Rh 原子后, 费

米面附近的价带主要由 Rh 的 4d 态、Ru 的 4d 态和 Si 的 3s、3p 态电子构成; 而导带主要是由 Rh 的 4d 态、Ru 的 4d 态和 Si 的 3p 态电子构成, 其中 Si 的 3s 态电子也有少量的贡献。

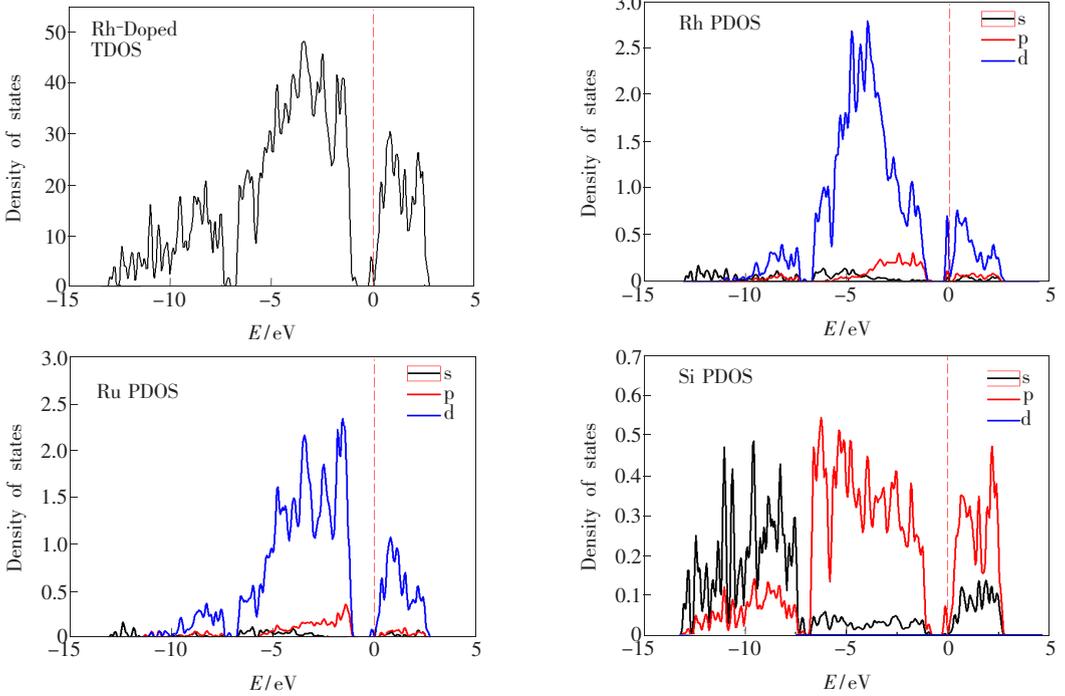


图3 Rh 掺杂的 Ru₂Si₃ 的态密度
Fig.3 The DOS of Rh doped Ru₂Si₃

3.3 光学性质

3.3.1 复介电函数

图4为 Ru₂Si₃ 的非极化的复介电函数(a)^[8]及掺入 Rh 后的非极化的复介电函数(b), 其中 ϵ_1 为介电函数的实部, ϵ_2 为介电函数的虚部。掺入 Rh 后, Ru₂Si₃ 的静态介电函数 $\epsilon_1(0) = 25.2014$ 。当光子能量达到 0.2388 eV 时, ϵ_2 取得它的第一峰值; 当光子能量超过 15.5669 eV 之后, ϵ_2 减小为 0。根据文献[8], 未掺杂的 Ru₂Si₃ 的静态介电常数 $\epsilon_1(0) = 16.83$, 在 2.26 eV 处出现 ϵ_2 的第一峰值。与掺杂前 Ru₂Si₃ 的复介电函数相比较, 掺入 Rh 后的 Ru₂Si₃ 的静态介电常数 $\epsilon_1(0)$ 有所增大, 介电函数峰的数量明显增多, ϵ_2 的第一峰值出现的位置向低能方向漂移。上述现象可以从电子态密度图3中得到解释: 其他原子对 Ru 的替换引起了能带的偏移, 所以介电峰也发生偏移。计算结果表明, 掺杂对 Ru₂Si₃ 的相关光学性质影响显著。

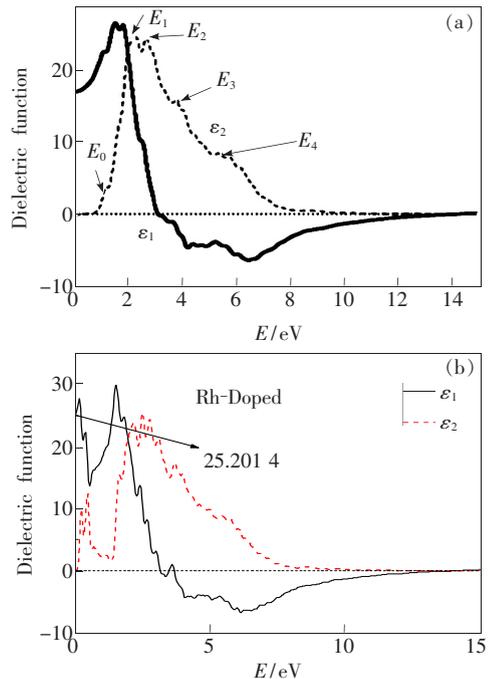


图4 掺杂 Rh 后 Ru₂Si₃ 的复介电函数
Fig.4 The dielectric function of Rh doped Ru₂Si₃

3.3.2 吸收谱

图5为 Ru_2Si_3 掺入 Rh 后的吸收光谱与 Ru_2Si_3 吸收光谱^[8] 的比较。与掺杂前 Ru_2Si_3 的吸收光谱相比,掺入 Rh 后的吸收谱在低能量区中原本存在的透明区域消失了,即低能区的吸收谱向原点方向移动,导致吸收谱的范围展宽,不过此时吸收峰最大峰值的位置向高能方向发生了稍许偏移。 Ru_2Si_3 掺入 Rh 后,在光子能量范围取到 3.975 ~ 9.352 eV 之间时,吸收谱上出现了主要的吸收峰。当能量达到 6.492 eV 处时,吸收系数取得它的最大强峰 $2.797\ 61 \times 10^5\ \text{cm}^{-1}$ 。当能量超过 6.492 eV 时,随着能量的增大,吸收系数呈逐渐减小趋势,直到光子能量大于 15.566 9 eV 之后,吸收系数减小为 0。Rh 的掺入使得吸收谱中的最大吸收峰值比未掺杂时略有减小。

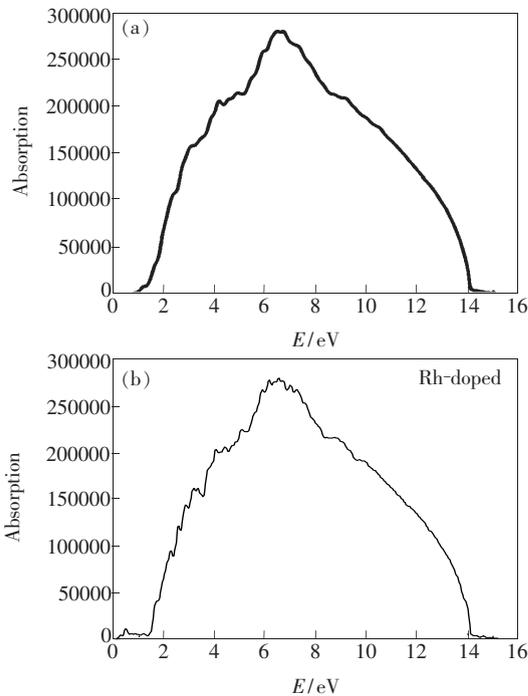


图 5 (a) Ru_2Si_3 的吸收谱; (b) 掺入 Rh 后的 Ru_2Si_3 的吸收谱。

Fig. 5 (a) The absorption of Ru_2Si_3 ; (b) The absorption of Rh doped Ru_2Si_3 .

3.3.3 复折射率

图6为 Ru_2Si_3 的复折射率 Ru_2Si_3 (a)^[8] 及掺入 Rh 后的复折射率 (b)。与掺杂前 Ru_2Si_3 的复折射率 ($n_0 = 4.102\ 5$)^[8] 相比较,掺 Rh 后的折射率值增大到 5.02。在 $E = 0.162\ 5$ eV 处, n 达到第一峰值。第二峰值出现在能量为

1.535 eV 处,该处也为最大峰值处。当光子能量超过 1.535 eV 之后,随着能量的增大,折射率呈逐渐减小趋势。在 $E = 0.467\ 6$ eV 处, Ru_2Si_3 的消光系数 k 出现第一峰值。当光子能量取值范围在 2.45 ~ 6.72 eV 之间时, k 取得最大峰值。当能量超过 6.15 eV 后,随着能量的增大, k 呈逐渐减小趋势,直到光子能量大于 15.565 eV 之后,消光系数 k 减小为 0。可见,掺入 Rh 原子使得 Ru_2Si_3 的复折射率向低能量区域发生了偏移。

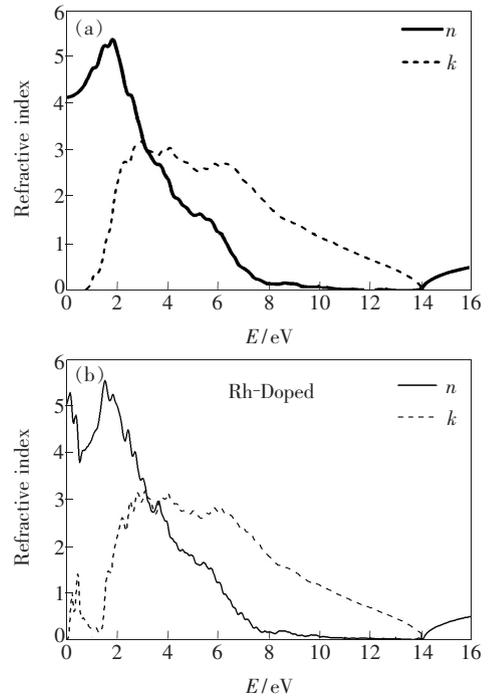


图 6 (a) Ru_2Si_3 的复折射率; (b) 掺入 Rh 后 Ru_2Si_3 的复折射率。

Fig. 6 (a) The refractive index of Ru_2Si_3 ; (b) The refractive index of Rh doped Ru_2Si_3 .

3.3.4 反射谱

图7为 Ru_2Si_3 掺入 Rh 后的反射谱与 Ru_2Si_3 反射谱^[8] 的比较。从图中可以看出,掺入 Rh 后的 Ru_2Si_3 的反射谱向低能量区偏移。反射谱包含了两个较强峰,其中最强的反射峰值达到了 0.972,它所对应的能量值为 13.698 5 eV。当光子能量取值范围在 2.069 ~ 3.327 eV 之间时发生了部分反射,但反射谱带间跃迁主要发生在 6.911 4 ~ 13.736 6 eV 的能量范围内。 Ru_2Si_3 掺入 Rh 后,主要是在反射谱的高能量区间内发生带间跃迁,反射率达到 97% 以上,趋近于 1。可见,掺 Rh 使得 Ru_2Si_3 的反射率增大。

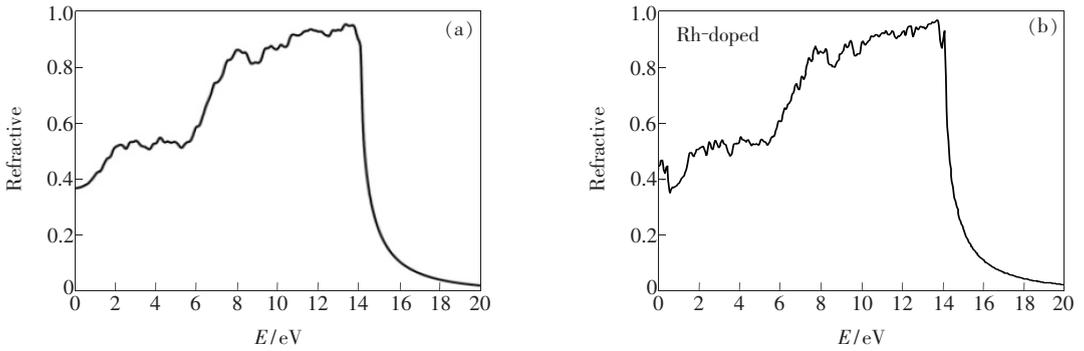


图7 (a) Ru_2Si_3 的反射谱; (b) 掺杂 Rh 后 Ru_2Si_3 的反射谱。

Fig. 7 (a) The reflectivity of Ru_2Si_3 ; (b) The reflectivity of Rh doped Ru_2Si_3 .

4 结 论

采用基于第一性原理密度泛函理论的赝势平面波方法对 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Rh}_x\text{Si}_3$ ($x=0.0625$) 的电子结构及光学性质进行了计算分析。 Ru_2Si_3 掺入 Rh 原子后, $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Rh}_x\text{Si}_3$ ($x=0.0625$) 的晶胞体积增大, 说明掺入杂质替代 Ru 原子会使晶格产生畸变。Rh 原子替换 Ru III 位的 Ru 原子使得 $\text{Ru}_{(1-x)}\text{Rh}_x\text{Si}_3$ ($x=0.0625$) 处于稳定态。 Ru_2Si_3

中掺入 Rh 原子后, Ru_2Si_3 的电子结构及导电类型发生了明显的改变: 费米面向导带偏移, 并插入导带的中间, Rh 原子在 Ru_2Si_3 基中起施主作用, 能提供电子, 导电类型变为 n 型。可见, 可以利用掺杂对电子结构进行有效的调制。 Ru_2Si_3 掺入 Rh 原子后, 静态介电函数值为 25.2014, 其最大吸收峰的峰值比未掺杂时略有减小; 折射率的值有所增大, 为 5.02; 反射谱带间跃迁主要发生在高能区域, 且反射率有所增强。

参 考 文 献:

- [1] Borisenko V E. *Semiconducting Silicides* [M]. New York: Springer-Verlag, 2001:1-5.
- [2] Wang R S, Meng W M, Peng Y Q, *et al.* The theory of physical doping in organic semiconductor [J]. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2009, 58(11):7897-7903 (in Chinese).
- [3] Arita Y, Mitsuda S, Nishi Y, *et al.* Thermoelectric properties of Rh-doped Ru_2Si_3 prepared by floating zone melting method [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2001, 294(1-2):202-205.
- [4] Tsunoda T, Mukaida M, Imai Y. Thermoelectric properties of Ru- or Ge-doped $\beta\text{-FeSi}_2$ films prepared by electron beam deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 381(2):296-302
- [5] Ivanenko L, Filonov A, Shaposhnikov V, *et al.* Transport properties of Mn-doped Ru_2Si_3 [J]. *Microelectronic Engineering*, 2003, 70(2-4):209-214.
- [6] Lin J, Fan Y, Liu X Y. High efficient phosphorescent organic electroluminescence based on Al doped ZnO anode [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(3):290-292 (in Chinese).
- [7] Li Z Y, Wang M, Su X Y, *et al.* First-principles study on the electron structure and light absorption of the blende $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ systems [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(4):521-526 (in Chinese).
- [8] Cui D M, Xie Q, Chen Q, *et al.* First-principles calculations on the electronic structure and optical properties of Ru_2Si_3 [J]. *Science China* (中国科学), 2009, 39(10):1431-1438 (in Chinese).
- [9] Cui D M, Xie Q, Chen Q, *et al.* First principle study on the band structure of strained Ru_2Si_3 semiconductor [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2009, 29(11):3152-3156 (in Chinese).
- [10] Hamann D R, Schluter M, Chiang C. Norm-conserving pseudopotentials [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1979, 43(20):1494-1497.
- [11] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys. Rev. B*, 1976, 13(12):5188-5192.
- [12] Perling L, Feschotte P, Gachon J C. Enthalpies of formation of Ru-Si and Ru-Sn compounds by direct reaction calorimetry [J]. *Thermochimica Acta*, 1997, 293(1):101-108.