

V 掺杂 CrSi₂ 能带结构的第 1 性原理计算^{* 1}

周士芸¹, 谢 泉², 闫万璐¹, 陈 茜²

(1. 贵州安顺学院 物理系, 贵州 安顺 561000; 2. 贵州大学 电子科学与信息技术学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要:采用基于第 1 性原理的密度泛函理论(DFT)赝势平面波方法和广义梯度近似, 计算了 V 掺杂 CrSi₂ 体系的能带结构和态密度, 计算结果表明, 本体 CrSi₂ 是具有 $\Delta E_g = 0.35$ eV 狭窄能隙的间接带隙半导体, 其费米面附近的态密度主要由 Cr 的 3d 层电子和 Si 的 3p 层电子的态密度决定; V 替代 Cr 掺杂后, 费米能级进入价带, 费米面插在价带的中间, 带隙变窄, 且间接带隙宽度 $\Delta E_g = 0.25$ eV; 掺杂后费米面附近的电子态密度则由 Cr 的 3d 层电子、V 的 3d 层电子和 Si 的 3p 层电子的态密度共同决定, 掺杂后 V 原子成为受主, 在价带顶附近贡献了一定数量的空穴, 使掺杂后 CrSi₂ 的导电类型变为 p 型, 提高了材料的电导率。

关键词:半导体材料; CrSi₂; 掺杂; 能带结构; 第 1 性原理

中图分类号: O 474; O 481.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2009)05-0484-05

二硅化铬同其它的过渡金属半导体硅化物(如 β -FeSi₂, MnSi₂ 等)一样, 具有良好的热稳定性、较高的电导率及较强的抗氧化能力, 近年来在微电子领域及光电子领域中正逐渐成为研究热点。此外, 与其它的过渡金属半导体硅化物材料相比, CrSi₂ 与硅衬底之间具有最小的晶格错配度(在 CrSi₂(0001)//Si(111)方向, 小于 0.3%)^[1,2], 这一特性非常有利于 CrSi₂ 薄膜在硅基上的外延生长, 可为一些常用电子元件(如异质结双极型晶体管、肖特基势垒二极管等)的制作及新型微电子器件的开发提供广泛的应用前景。

通常情况下, 本征半导体的导电能力很弱, 而杂质的掺入则会使半导体的导电性能发生显著变化。实用的晶体管、集成电路都是由杂质半导体材料制成的。半导体材料电子性质的研究是进行半导体器件制备的基础, 从理论上研究半导体材料的能带结构可为其发光机理及光电器件的制备提供重要信息。因此对各种半导体材料的掺杂改性的研究一直是材料研究的热点问题。CrSi₂ 作为一种较典型的过渡金属半导体材料, 其本体的电子结构、各种制备方法尤其是 CrSi₂ 薄膜在硅基上的外延生

长, 近年来在国际上受到了较广泛的关注^[3~10], 我们也曾利用第 1 性原理方法计算了本体 CrSi₂ 的电子结构、光学性质以及应力作用下 CrSi₂ 的电子结构^[11,12]。但对掺杂 CrSi₂ 各种性质的研究, 只有 H. Hohl, A. P. Ramirez 等^[13]在 1997 年研究了 V 掺杂 CrSi₂ 多晶的热电性质, 目前仅有 Z. J. Pan 等^[14,15]对 V 掺杂和 Al 掺杂 CrSi₂ 单晶的热电性质进行了实验研究, 测量了 2 种掺杂的 CrSi₂ 晶体在不同温度下的电阻率和塞贝克系数; 而对掺杂 CrSi₂ 电子结构(能带结构和态密度)的理论或实验研究还鲜见报道。鉴于此, 我们在初步完成了对本体 CrSi₂ 光电性质的理论研究的基础上^[11], 采用目前计算机模拟计算中较先进的基于密度泛函理论(DFT)的赝势平面波方法对六角 C40 结构的 CrSi₂ 晶体掺入杂质 V 进行了超晶胞处理, 对 CrSi₂ 晶体在掺杂前后的能带结构和态密度进行了比较研究, 以便能给有关 CrSi₂ 掺杂改性的实验研究提供有意义的理论指导。

1 计算方法和模型

本文采用基于第 1 性原理的密度泛函理论

* 收稿日期: 2009-02-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(60566001); 教育部留学回国科研基金资助项目(2005383); 贵州省科技厅国际合作项目资助(2005400102); 安顺市科技计划项目资助(20082021)。

作者简介:周士芸(1963-), 女, 贵州人, 副教授, 主要从事半导体光电子材料计算方面的研究, E-mail: s. y. zhou@163. com

(DFT) 的赝势平面波方法进行计算, 首先采用 BFGS 算法^[16-19] (由 Broyden, Fletcher, Goldfarb 和 Shannon 提出的一种能对固定外应力的晶胞进行优化的算法) 对本体和掺杂后的 CrSi₂ 超晶胞 (2 × 1 × 1) 进行几何优化, 接下来再对优化后的理论模型进行能带结构和态密度的计算. 计算时将粒子势用赝势替代, 超胞中的价电子波函数用平面波基矢进行展开, 并设置平面波截断能量 $E_{\text{cut}} = 310 \text{ eV}$, 迭代过程中的收敛精度为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV}$. 选取广义梯度近似 (GGA)^[20] 来处理交换关联能部分, 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack^[21] 形式的高对称特殊 k 点方法, k 网格的大小都为 $3 \times 5 \times 3$, 能量计算都在倒易空间中进行. 参与计算的价态电子: Si 为 $3s^2 3p^2$, Cr 为 $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, V 为 $3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$. 上述计算工作均由 Castep 软件包^[22] 完成.

CrSi₂ 在常温常压下的稳定相是六方 C40 结构, 它属于 $D_6^4 - P6_222$ 的空间群, 每个晶胞内含有 3 个铬原子和 6 个硅原子, 晶格常数为 $a = b = 0.4428 \text{ nm}$, $c = 0.6369 \text{ nm}$ ^[11]. 计算时选取 $2 \times 1 \times 1$ 的超晶胞, 并将其中的 1 个 Cr 原子用 V 原子替代, 使其掺杂质量分数为 16.67%. 掺杂时, V 原子直接取代处于 $[0.5, 0.5, 0.1667]$ 位置处的 Cr 原子, 图 1 为 V 掺杂后 CrSi₂ 超晶胞的模型图.

图 1 CrSi₂ 掺 V 的 $2 \times 1 \times 1$ 超晶胞结构图

Fig. 1 The supercell ($2 \times 1 \times 1$) of CrSi₂ + Mn

2 计算结果与讨论

2.1 本征 CrSi₂ 计算结果与讨论 为了便于分析 V 掺杂对 CrSi₂ 体相电子结构的影响, 我们首先计算了本征 CrSi₂ 晶体的电子结构. 包括能带结构、总体态密度、分态密度. 计算结果如图 2 和图 3 所示.

图中虚线代表费米能级, 从图 2 中可以看出, CrSi₂ 的能带在价带的 L 点得到最大值 0 eV, 而在导带的 M 点取得最小值 0.353 eV, 因此 CrSi₂ 在价

带的 L 点到导带的 M 点表现出间接带隙半导体的性质, 间接带隙宽度 $\Delta E_g = 0.35 \text{ eV}$, 该结果比文献 [3~6] 的计算结果理想, 与文献 [23] 的计算结果及文献 [6] 的实验结果完全吻合; 也与我们之前采用单胞进行计算的结果^[11] 完全相同, 说明我们采用的计算方法是可靠的.

图 2 纯净 CrSi₂ 的能带结构

Fig. 2 Band structure of pure CrSi₂

图 3 纯净 CrSi₂ 的总体态密度及分态密度

Fig. 3 Total density of state and partial density of states for pure CrSi₂

根据总的态密度 (DOS) 及各原子的部分态密度 (PDOS) 图 (图 3), 我们可以对本体 CrSi₂ 中 Cr 原子和 Si 原子的核外各层电子对能带和态密度各部分的贡献进行归属. 在电子能量较小的范围 ($-15 \sim -4 \text{ eV}$), CrSi₂ 的态密度曲线主要由 Si 的 3s 和 3p 态电子构成; 在 -4 eV 到费米能级之间 (对应于能带结构图中 $-4 \sim 0 \text{ eV}$ 范围内的价带区) 的态密度曲线, 主要是由 Cr 的 3d 态电子和 Si 的 3p 态电子构成; 而在电子能量大于费米能级 E_F

的范围(对应于能带结构图中位于 0~5 eV 范围内的导带区)的态密度则主要由 Cr 的 3d 态电子和 Si 的 3p 态电子构成,且 Cr 的 3d 态电子处于支配地位,而 Cr 的 3s,3p 和 Si 的 3s 态电子的贡献很小;在 5 eV 以上范围的态密度曲线,又主要是由 Si 的 3p 态电子构成.综合起来看,在费米面附近,CrSi₂ 的能态密度主要是由 Cr 的 3d 和 Si 的 3p 态电子的能态密度确定,也即价带顶部和导带底部的能带均主要是来源于 Cr 的 3d 电子和 Si 的 3p 电子的贡献.因此,本征 CrSi₂ 的电传输性质及载流子类型主要由 Cr 的 3d 态电子和 Si 的 3p 态电子决定.

2.2 V 掺杂的计算结果与讨论

2.2.1 晶体结构 首先对 V 掺杂后的 CrSi₂ 超晶胞进行几何结构优化,并以优化后的模型为基础,分别计算了 CrSi₂ 本体及 V 掺杂情况下体系的最

小能量.优化后的晶胞参数及体系最小能量的计算结果如表 1 所示,从优化后的数据可以看出,V 掺杂后 CrSi₂ 超晶胞的晶格常数 a 较掺杂前增大了 0.765%; b 增大了 0.959%; c 减小了 0.583%;晶胞总体积变化不大,只比掺杂前增大了 1.42%.这是因为 V 的共价半径(0.122 nm)^[24]比 Cr 的共价半径(0.117 nm)^[24]大,根据量子化学理论,V 替代 Cr 掺杂后的晶胞体积应略有增大是可以理解的.

此外,由表 1 中的数据还可以看出,掺杂后体系的总体能量相应地略有增加,增大了 489.42 eV,但这并不一定表明晶体的稳定性在下降.我们认为这可能是由于计算中对 Cr 原子和 V 原子的初始选择赝势不同造成的,在计算中 Cr 原子的初始赝势绝对值较大,而 V 的则较小,故替换以后体系的绝对能量就会有所升高.

表 1 CrSi₂ 优化几何结构参数

Tab. 1 Crystal parameters of geometry optimization

物理模型	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3	最小能量/eV
CrSi ₂	0.875 9	0.438 0	0.630 8	0.209 597	-16 122.34
CrSi ₂ :V	0.882 6	0.442 2	0.629 4	0.212 569	-15 632.92

2.2.2 电子结构 采用前面表 1 中结构优化后所得到的几何参数,利用平面波赝势方法计算得到了 CrSi₂ 掺 V 后沿布里渊区高对称方向的能带结构和价带、导带的态密度图,如图 4,5 所示.

移;带隙变窄,且间接带隙宽度 $\Delta E_g = 0.25$ eV,与掺杂前的 $\Delta E_g = 0.35$ eV 相比,带隙宽度减小了 0.1 eV;掺杂前,费米能级附近的价带和导带主要是由 Cr 原子 3d 轨道上的电子构成;掺杂后,费米能级附近的价带和导带就主要由掺杂原子 V 和本征原子 Cr 的 3d 轨道上的电子共同构成;尤其是进入费米能级 E_F 处的态密度则主要来源于掺杂原子 V 的 3d 电子的贡献,而 Cr 原子的贡献则相对较小.这是由于 V 的核外电子排布 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$) 与 Cr 的核外电子排布 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$) 相似,只是 V 原子的 d 层少 2 个电子及 4s 层多 1 个电子,又由图 3 可知在 CrSi₂ 中 Cr 的 d 层电子对 CrSi₂ 的能态密度影响很大,因此,V 替代 Cr 掺杂后,由于 V 的 d 层少 2 个电子,V 原子成为受主,在价带顶附近贡献了一定数量的空穴,从而使费米面向价带偏移,使掺杂后 CrSi₂ 的导电类型变为 p 型,提高了材料的电导率.表明掺杂对改变材料的导电性能起着非常重要的作用.

图 4 掺 V 的 CrSi₂ 的能带结构

Fig. 4 Band structure of V-doped CrSi₂

将图 4,5 与未掺杂的能带结构和态密度(见图 2,3)进行比较,并通过对总态密度和各分电子态密度的分析,发现掺 V 后,费米能级进入价带,费米面插在价带的中间,整个能带向高能方向偏

体材料的电子结构并改变材料导电性能的有效手段.

参考文献:

- [1] BORISENKO V E. Semiconducting silicides[M]. Berlin: Springer, 2000.
- [2] GALKIN N G, VELICHKO T A, SKRIPKA S V, et al. Semiconducting and structural properties of CrSi₂ A - type epitaxial films on Si(111) [J]. Thin Solid Films, 1996, 280: 211-220.
- [3] MATTHEISS L F. Structural effects on the calculated semiconductor gap of CrSi₂ [J]. Phy Rev B, 1991, 43: 1 863-1 866.
- [4] MATTHEISS L F. Electronic structure of CrSi₂ and related refractory disilicides[J]. Phys Rev B, 1991, 43(12): 549-555.
- [5] KRIJN M P C M, EPPENGA R. First-principles electronic structure and optical properties of CrSi₂ [J]. Phys Rev B, 1991, 44: 9 042-9 044.
- [6] BELLANI V, GUIZZETTI G, MARABELLI F, et al. Theory and experiment on the optical properties of CrSi₂ [J]. Phys Rev B, 1992, 46: 9 380-9 389.
- [7] SHANNON J M, HOYLAND J D, GERSTNER E G. Growth of CrSi₂ by radiation enhanced diffusion at room temperature [J]. J Appl Phys, 2002, 92: 5 068-5 071.
- [8] FILONENKO O, FALKE M, HORTENBACH H, et al. Structure of thin CrSi₂ films on Si(001) [J]. Applied Surface Science, 2004, 227: 341-348.
- [9] SHISHIDO T, OKADA S, ISHIZAWA Y, et al. Molten metal flux growth and properties of CrSi₂ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 383: 319-321.
- [10] DECKER D, LOOS E, DROBNIEWSKI CHR, et al. Structure and properties of CrSi₂/Si multilayers [J]. Microelectronic Engineering, 2004, 76: 331-335.
- [11] ZHOU Shi-yun, XIE Quan, YAN Wan-jun, et al. First-principles study on the electronic structure and optical properties of CrSi₂ [J]. Sci China Ser G - Phys Mech Astron, 2009, 52 (1): 46-51.
- [12] ZHOU Shi-yun, XIE Quan, YAN Wan-jun, et al. First-principles study on the electronic structure of stressed CrSi₂ [J]. Sci China Ser G - Phys Mech Astron, 2009, 52 (1): 76-81.
- [13] HOHL H, PAMIREZ A P, PALSTRA T T M, et al. Thermoelectric and magnetic properties of Cr_{1-x}V_xSi₂ solid solutions [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 248: 70-76.
- [14] PAN Zhi-jun, ZHANG Lan-ting, WU Jian-sheng.

图 5 掺 V 的 CrSi₂ 的总体态密度及分态密度

Fig. 5 Total density of state and Partial density of states for V - doped CrSi₂

3 结 论

本文使用基于第 1 性原理的密度泛函理论 (DFT) 赝势平面波方法对本体及掺杂 CrSi₂ 的能带结构和态密度进行了理论计算. 能带计算结果表明本体 CrSi₂ 是具有 0.35 eV 狭窄能隙的间接带隙半导体; V 替代 Cr 掺杂后, 因为杂质 V 的引入, 整个能带有所偏移, 费米能级进入导带, 带隙变窄, 且间接带隙宽度 $\Delta E_g = 0.25$ eV. 态密度的计算表明, 掺杂前 CrSi₂ 费米面附近的态密度主要由 Cr 的 3d 层电子和 Si 的 3p 层电子的态密度决定; 掺杂后费米面附近的电子能态密度则由 Cr 的 3d 层电子、V 的 3d 层电子和 Si 的 3p 层电子的态密度共同决定, 而费米能级 E_F 处的态密度则主要来源于掺杂原子 V 的贡献; 掺杂后 V 原子成为受主, 在价带顶附近贡献了一定数量的空穴, 从而使费米面向价带偏移, 使掺杂后 CrSi₂ 的导电类型变为 p 型, 提高了材料的电导率. 总之掺杂会明显改变 CrSi₂ 费米面的位置及费米面附近的能带结构, 表明掺杂是调制半导

- Effects of Al doping on the transport performances of CrSi₂ single crystals [J]. Scripta Materialia, 2007, 56:245-248.
- [15] PAN Zhi-jlin, ZHANG Lan-ting, WU Jian-sheng. Effects of V doping on the transport performances of CrSi₂ single crystals [J]. Scripta Materialia, 2007, 56:257-260.
- [16] BROYDEN C G. The convergence of a class of double - rank minimization Algorithms, 2 The New Algorithm [J]. Journal of the Institute for Mathematics and Applications, 1970, 6:222-231.
- [17] FLETCHER R. A new approach to variable metric algorithms [J]. Computer Journal, 1970, 13(3):317-322.
- [18] GOLDFARB D. A family of Variable - Metric Methods Derived by Variational Means [J]. Mathematics of Computation, 1970, 24(109):23-26.
- [19] SHANNO D F. Conditioning of quasi - Newton methods for function minimization [J]. Mathematics of Computation, 1970, 24:647-656.
- [20] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77:3 865-3 868.
- [21] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin - zone integrations [J]. Phys Rev B, 1976, 13:5 188-5 192.
- [22] SEGALL M. D, PGILIP J D, LINDAN M J, et al. First - principles simulation ideas illustrations and the castep code [J]. J Phys Cond Matt, 2002, 14(11): 2 717-2 744.
- [23] KRIVOSHEEVA A V, SHAPOSHNIKOV V L, BORISENKO V E. Electronic structure of stressed CrSi₂ [J]. Materials Science and Engineering B, 2003, 101:309-312.
- [24] 顾庆超, 娄书聪, 戴庆平. 化学用表 [M]. 南京: 江苏科学出版社, 1979.

First - Principles calculation of the band structure of V - doped CrSi₂

ZHOU Shi-yun¹, XIE Quan², YAN Wan-jun¹, CHEN Qian²

(1. Department of Physics, Anshun College, Anshun 561000, China;

2. College of Electronic Science & Information Technology, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The energy band structures and density of states of intrinsic CrSi₂ and V - doped CrSi₂ have been calculated using the first - principles pseudo - potential method based on density functional theory (DFT) with generalized gradient approximation (GGA). The calculated results show that CrSi₂ is an indirect transition semiconductor with its narrow energy gap of 0.35 eV; the density of state near the Fermi surface is mainly composed of Cr 3d and Si 3p state electron. After doping V, the Fermi level enters valence band, the width narrows with the indirect band gap width $\Delta E_g = 0.25$ eV. The density of state near the Fermi surface is mainly composed of Cr 3d, Si 3p and V 3d state electron. Atom V becomes the acceptor to contribute some holes at the top of valence band and CrSi₂ change into p - type semiconductor and improves the electrical conductivity of material.

Key words: semiconductor materials; CrSi₂; doping; band structure; first - principles