

# 应力下 OsSi<sub>2</sub> 电子结构和光学特性研究

李旭珍, 谢泉\*, 陈茜, 赵凤娟, 崔冬萌

贵州大学理学院, 贵州大学新型光电子材料与技术研究所, 贵阳 550025

\* 联系人, E-mail: qxie@gzu.edu.cn

2009-08-18 收稿, 2009-10-28 接受

国家自然科学基金(批准号: 60766002)、贵州省优秀科技教育人才省长专项基金(编号: Z053114)、贵州省委组织部高层次人才科研资助项目(编号: Z053123)、科技部国际合作专项(编号: 2008DFA52210)和贵州省信息产业厅项目(编号: 0831)资助

**摘要** 采用基于第一性原理的密度泛函理论(Density Functional Theory)赝势法, 对各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 的电子结构、态密度和光学性质进行了理论计算. 计算结果表明, 当晶格常数从 96%, 100%, 104% 依次进行各向同性形变时, OsSi<sub>2</sub> 的带隙逐渐减小. 当晶格参数被压缩到原来的 96% 时, OsSi<sub>2</sub> 的间接带隙值  $E_g=0.928$  eV, 当晶格参数被拉伸到原来的 104% 时, OsSi<sub>2</sub> 的间接带隙值  $E_g=0.068$  eV. 其光学特性曲线向低能方向漂移, 晶格拉伸使得 OsSi<sub>2</sub> 的静态介电函数增大而压缩使其减小; 晶格压缩可以使其吸收响应增强, 进而提高光电转换效率.

**关键词**OsSi<sub>2</sub>  
第一性原理  
应力  
电子结构  
光学特性

半导体材料是支撑电子信息产业发展的支柱, 我们已经生产了各种有用的半导体器件, 但是大部分半导体器件是由 III-V 族或 II-VI 族半导体材料制成的, 这些用来制备半导体器件的化学元素(As, Cd, Se 等)对人体都是有毒的. 20 世纪 90 年代以来, 英国、德国、日本等国科学家相继发现, 由在地壳中含量丰富、安全、对环境的负荷又小的元素组成的金属硅化物具有良好的半导体性能, 而且这些硅化物可以在 Si 基片上外延生长, 同时与传统的 Si 工艺兼容, 因此在光电子器件、电子器件、能量器件领域具有重要的应用前景, 目前国际上称这一类材料为环境友好半导体材料<sup>[1]</sup>. OsSi<sub>2</sub> 也是其中一种, 国际上也对其进行了初步的研究. 实验研究显示 OsSi<sub>2</sub> 是一种间接带隙半导体, 具有很高的热容量和相当好的晶体性质, 其多晶样品可以通过机械合金技术得到<sup>[2-5]</sup>. 基于电阻率测量实验得到 OsSi<sub>2</sub> 的带隙值为 1.4 eV 左右, 而根据电子测量得到的带隙值为 1.4 eV 或 1.8 eV<sup>[2,3]</sup>. 光电子材料的光电性能主要由介电函数、折射率、光电导率、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成为必要. 1996 年,

van Ek 等人<sup>[6]</sup>用 Muffic-Tin 球轨道法(LMTO)计算出的带隙值为 0.06 eV; 1997 年, Filonov 等人<sup>[2]</sup>用 Muffic-Tin 球轨道法(LMTO)计算出的带隙值为 0.95 eV; 2001 年, Migas 等人<sup>[3]</sup>通过全电势线性化缀加平面波法对 OsSi<sub>2</sub> 基态的能带结构、态密度和部分光学性质进行了计算和研究, 得到的带隙值为 0.92 eV.

OsSi<sub>2</sub> 在光电子领域的应用主要以在硅基片上成膜的方式, 而在硅基片上外延生长 OsSi<sub>2</sub> 薄膜时, 由于 OsSi<sub>2</sub> 的晶格常数与硅基片的晶格常数不匹配, 从而会影响 OsSi<sub>2</sub> 薄膜的电子结构的特性, 并引起其光电子特性的变化. 因此, 研究在硅基片形成 OsSi<sub>2</sub> 薄膜时由于晶格常数的改变而引起的 OsSi<sub>2</sub> 薄膜的电子结构及光电子特性变化规律就具有重要意义. 目前对各种晶体材料的晶格常数形变, 理论上主要采用外压(流体等静压力)调制来模拟. OsSi<sub>2</sub> 在外压作用下电子结构的理论研究, 国内外现在还没有相关报道. 因此, 本文对 OsSi<sub>2</sub> 在外压作用下的电子结构和光学性质进行第一性原理研究, 采用各向同性的改变晶格参数的方法对 OsSi<sub>2</sub> 的晶格常数  $a, b, c$  分别在其平衡值附近对晶格常数从 96%, 100%, 104% 依次进行各向同性形变, 通过考虑施加外来作用改变 OsSi<sub>2</sub> 电学

性能.

## 1 理论模型和计算方法

(i) 理论模型. 环境半导体材料 OsSi<sub>2</sub> 属于正交结构, 空间群为 Cmca. 其原胞总共有 24 个原子, 其中包括 8 个 Os 和 16 个 Si 原子. OsSi<sub>2</sub> 的晶格参数  $a, b, c$  分别选为 1.014, 0.811 和 0.822 nm<sup>[2]</sup>. OsSi<sub>2</sub> 的原胞结构如图 1 所示.

(ii) 计算方法. 本文所有的计算都是由 Material Studio 4.0 中的 CASTEP 软件(Cambridge Sequential Total Energy Package)<sup>[7]</sup>完成的. CASTEP 软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序. 利用总能量平面波赝势方法, 将离子势用赝势替代, 电子波函数通过平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)进行校正, 是目前较为准确的电子结构计算的理论方法.

计算采用的晶格常数都为实验值, 首先采用 BFGS 算法<sup>[8-11]</sup>(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)对晶体模型进行结构优化, 将原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  $E_{cut}=380$  eV, 迭代过程中的收敛精度为  $5 \times 10^{-7}$  eV. 选取广义梯度近似(GGA)来处理交换关联能部分<sup>[12]</sup>, 离子势采用超软(ultrasoft)赝势<sup>[13]</sup>, 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack<sup>[14]</sup>形式的高对称特殊 k 点方法, k 网格点设置为  $4 \times 4 \times 3$ , 能量计算都在倒

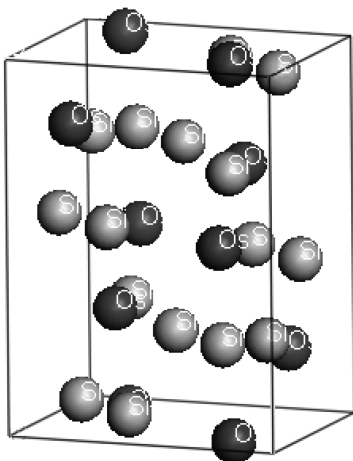


图 1 OsSi<sub>2</sub> 的原胞结构示意图

易空间中进行.

## 2 结果和讨论

### 2.1 电子结构

图 2 为晶格各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 的能带结构. 由图 2 可以看出, 随着其形变比例由 96%, 100%, 104%依次增加时, OsSi<sub>2</sub> 的带隙逐渐减小. 在各向同性形变情况下, OsSi<sub>2</sub> 的能带结构的特征与无形变时的相似, 晶格发生各向同性的拉伸或者压缩时, 其能带的类型并没有发生改变, 仍然为间接带隙的半导体. 当晶格压缩达到 96%时, 间接带隙值为 0.928 eV; 当晶格拉伸达到 104%时, 间接带隙值为 0.068 eV. 通过对比无应力下和不同应力作用下 OsSi<sub>2</sub> 的带隙值, 我们可以得到当晶格压缩时, 其能带带隙值逐渐增大; 其带隙值大于没有应力作用下 OsSi<sub>2</sub> 的带隙值. 当晶格拉伸时, 其能带带隙值逐渐减小, 其带隙值小于没有应力作用下 OsSi<sub>2</sub> 的带隙值. 从以上结果我们可以得知, 晶格压缩到原来的 96%时, 导带向高能方向移动, 带隙逐渐展宽; 晶格拉伸到原来的 104%时, 带隙逐渐缩小.

图 3 为晶格各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 的总态密度及分态密度. 从图中可以看到, 当 OsSi<sub>2</sub> 的晶格常数从 96%, 100%, 104%依次变化时, 其态密度对应的峰值逐渐增大. 在费米面附近, OsSi<sub>2</sub> 的能态密度曲线主要由 Os 的 5d 态电子及 Si 的 3p 态电子的能态密度确定. 在价带区, OsSi<sub>2</sub> 的态密度主要是由 Os 的 5d 态和 Si 的 3p 态电子构成; 在导带区, OsSi<sub>2</sub> 的态密度主要是由 Si 的 3s, 3p 态和 Os 的 5d 态电子构成的. 并且我们可以看到, 当晶格常数从 96%, 100%, 104%依次

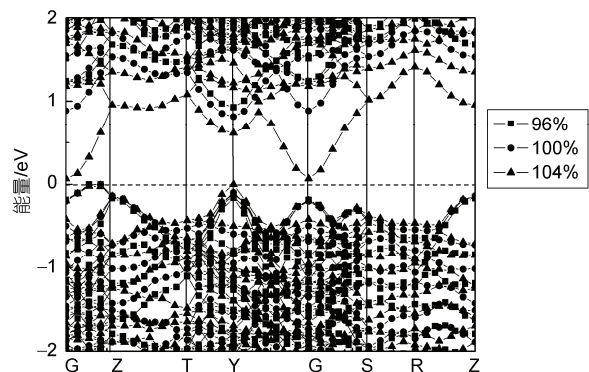


图 2 晶格各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 的能带结构

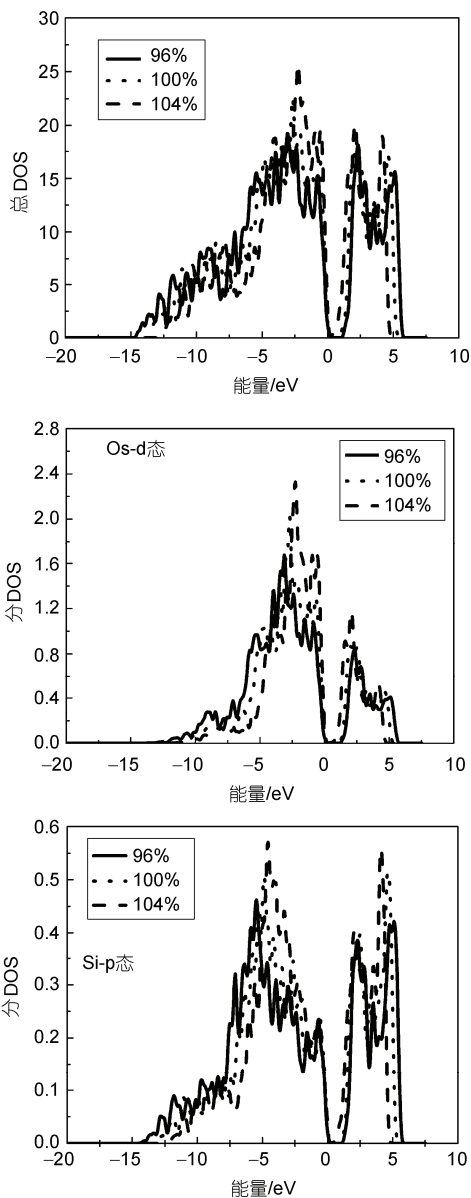


图3 晶格各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 的总态密度及分态密度

变化时, 价带区向高能区漂移, 而导带区向低能方向漂移。

## 2.2 光学性质

(i) 介电函数. 图4和5是在晶格各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 介电函数的变化曲线. 根据计算, 从图4中我们可以得到 OsSi<sub>2</sub> 晶格各向同性形变下, 不同晶格常数变化对应的静态介电函数分别为 18.219, 15.434, 14.404. 从数值上我们可以知道, 晶格拉伸都使得 OsSi<sub>2</sub> 的静态介电函数增大而压缩使其减小. 从图5

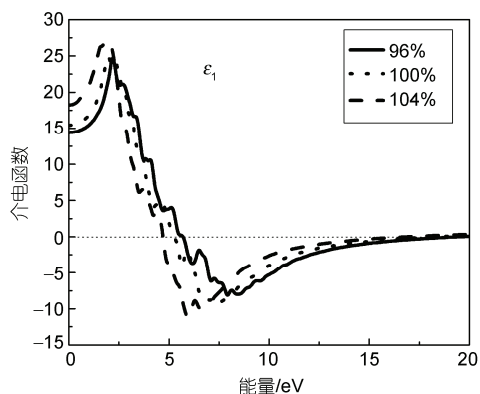


图4 晶格各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 介电函数实部

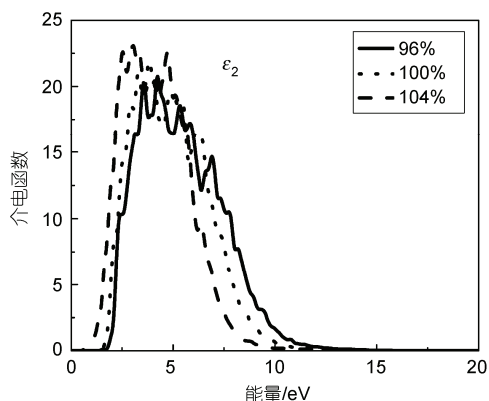


图5 晶格各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 介电函数虚部

中我们可以得到, 当晶格常数分别为 96%, 100%, 104%时, 对应的第一峰值为 1.159, 1.014, 0.237, 又因为  $\epsilon_2(\omega)$  的第一峰值是由最高的价带到最低导带间的电子跃迁产生的, 因此我们可以和能带图相对应, 当晶格常数分别为 96%, 100%, 104%时, 其对应的带隙值是依次减小的. 当能量值分别为 4.239 eV, 3.801 eV, 3.010 eV 时, 等压力下 OsSi<sub>2</sub> 的  $\epsilon_2(\omega)$  对应的最大峰值为 20.764, 21.953, 23.108. 同时, 从图4和5中我们都可以发现, 当晶格常数从 96%, 100%, 104%依次变化时, 对应介电函数实部和虚部的曲线均向低能区漂移. 产生这些现象主要是因为当晶格常数从 96%, 100%, 104%依次变化时, 对应的带隙值减小, 电子态密度向费米面附近靠近.

(ii) 复折射率. 图6和7分别为晶格各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 复折射率的实部和虚部. 由图6可知, 当晶格常数分别为 96%, 100%, 104%时, 折射率  $n_0$  分别为 3.795, 3.929 和 4.268. 复折射率的虚部也就是消光

系数(图 7), 其变化曲线向低能量范围漂移, 漂移的大小等于能带减小的数值. 总的来说, 当晶格常数分别为 96%, 100%, 104%时, OsSi<sub>2</sub> 的消光系数的峰值逐渐增大. 同时, 消光系数在带边表现出强烈的吸收特征. 总之, 晶格各向同性形变后的消光系数和折射率都发生了变化, 都是因为均匀形变的作用使得能带和费米面附近的电子态密度分布发生变化, 最终影响电子跃迁所引起的.

(iii) 吸收谱. 图 8 为晶格各向同性形变下不同晶格常数变化对应的 OsSi<sub>2</sub> 吸收谱. 由图 8 可知, 当晶格常数分别为 96%, 100%, 104%时, 其对应的吸收系数最大值分别为 411230, 389937 和 353700, 它们对应的能量值为 8.467 eV, 7.546 eV 和 6.874 eV. 当晶格常数为 96%时, 当光子能量小于 1.159 eV 或者大于 19.912 eV 时, 其对应的吸收系数为零. 当晶格常数为 100%时, 当光子能量小于 1.015 eV 或者大于 18.553 eV 时, 其对应的吸收系数为零. 当晶格常数

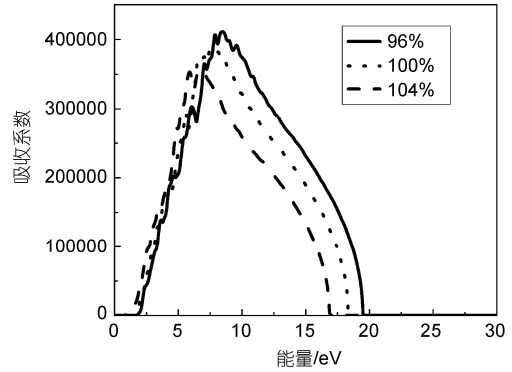


图 8 晶格各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 吸收谱

为 104%时, 当光子能量小于 0.237 eV 或者大于 17.056 eV 时, 其对应的吸收系数为零. 在吸收峰为零的区域, 代表晶体处于透明状态. 从得到的最大峰值可以看出, 压缩 OsSi<sub>2</sub> 的晶格常数可以使其吸收响应增强, 可以通过此办法提高其光电转换的效率.

(iv) 反射谱. 光由空气直接垂直入射到具有复折射率的介质中, 即  $n_1=1, n_2=n+ik$ , 可得到反射率与复折射率的关系<sup>[15,16]</sup>为  $R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$ . 图 9 为晶格

各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 反射谱. 从图中通过对比后发现, 当晶格常数分别为 96%, 100%, 104%时, OsSi<sub>2</sub> 的平均反射效应减弱了, 它们对应的最高反射峰分别为 0.995, 0.992, 0.982. 这说明晶格常数拉伸, OsSi<sub>2</sub> 的金属反射特性普遍下降, 而对光的吸收和折射特性增强, 这个变化对光电子材料方面的应用是极为有利的.

(v) 光电导率. 半导体的光电导是指光照引起

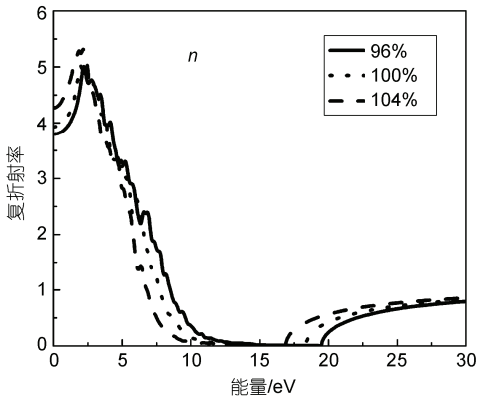


图 6 晶格各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 折射率

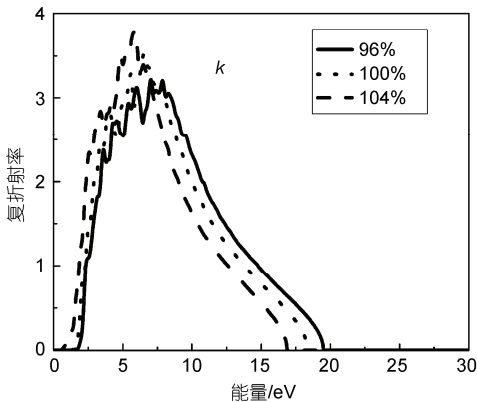


图 7 晶格各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 消光系数

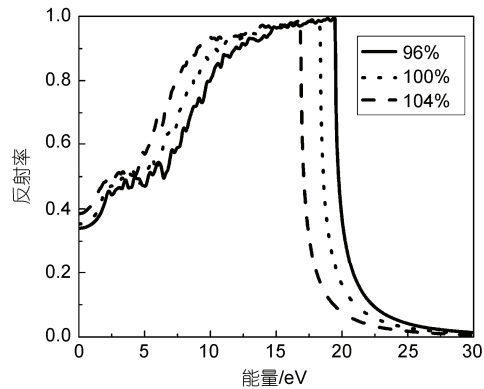


图 9 晶格各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 反射谱



半导体电导率改变的现象, 这种改变可以是电导率的增加, 也可以是电导率的下降. 导致光电现象的第一个基本物理过程是光激发在半导体中产生自由载流子. 最简单的情况下, 吸收光子使电子从价带激发到导带, 因而在导带产生可以自由移动的电子, 并在价带留下可以自由移动的空穴, 它们引起光电信号. 所以说光电导率是光电子材料重要的参数<sup>[15,16]</sup>. 图 10 和 11 分别为晶格各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 的光电导率的实部和虚部. 当晶格常数分别为 96%, 100%, 104% 时, 光电导率所劈裂出的峰数目逐渐减少, 且实部的峰值出现逐渐增大的趋势. 对比光电导率的实部和吸收系数, 我们可以发现它们出现峰值对应的能带区间基本一致, 这就验证了光电导率实部与吸收系数之间的关系.

(vi) 损失函数. 电子能量损失函数描述了电子

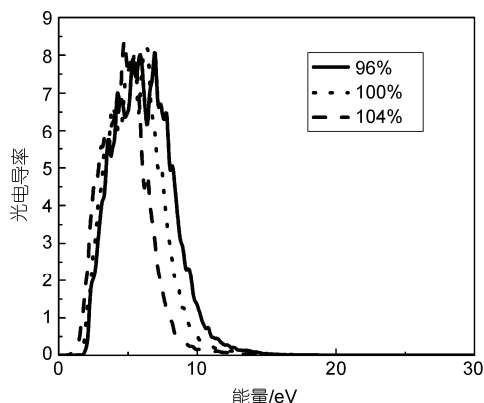


图 10 晶格各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 光电导率实部

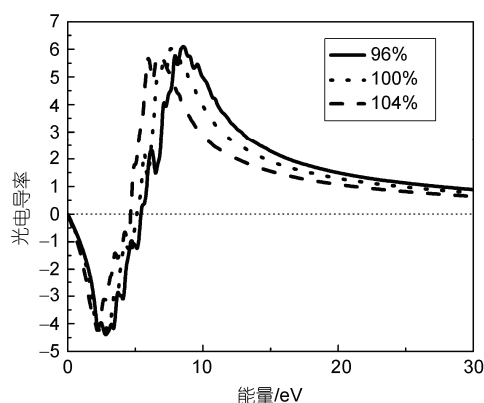


图 11 晶格各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 光电导率虚部

通过均匀的电介质时能量的损失情况, 损失函数的峰值代表与等离子体振荡相关联的特性, 相应的振荡频率称为等离子体频率. 图 12 为晶格各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 的能量损失函数. 当晶格常数分别为 96%, 100%, 104% 时, 其最大的能量损失峰值对应的位置不一致, 分别对应于能量 16.692 eV, 18.243 eV 和 19.498 eV, 即曲线整体往低能量范围漂移. 但是当晶格常数为 104% 时, 对应的能量损失函数最大.

### 3 结论

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法, 模拟研究了应力作用下 OsSi<sub>2</sub> 发生晶格形变时的电子结构和光学性质, 结论如下:

(1) OsSi<sub>2</sub> 在各向同性的作用下(即晶格发生各向同性的形变时), 当晶格参数被拉伸到原来的 104% 时, OsSi<sub>2</sub> 的带隙值  $E_g=0.068$  eV, 当晶格参数被压缩到原来的 96% 时, OsSi<sub>2</sub> 的带隙值  $E_g=0.928$  eV.

(2) 在价带区, OsSi<sub>2</sub> 的态密度主要由 Os 的 5d 态和 Si 的 3p 态电子构成; 在导带区, OsSi<sub>2</sub> 的态密度主要由 Os 的 5d 态和 Si 的 3s, 3p 态电子构成的. 并且当晶格常数从 96%, 100%, 104% 依次变化时, 价带区的态密度曲线向高能区漂移, 而在导带区, 其态密度曲线向低能区漂移.

(3) 晶格各向同性形变下, 当晶格常数分别为 96%, 100%, 104% 时, 对应的静态介电函数分别为 14.404, 15.434, 18.219. 压缩 OsSi<sub>2</sub> 的晶格常数可以使吸收响应增强, 可以通过此办法提高其光电转换的效率.

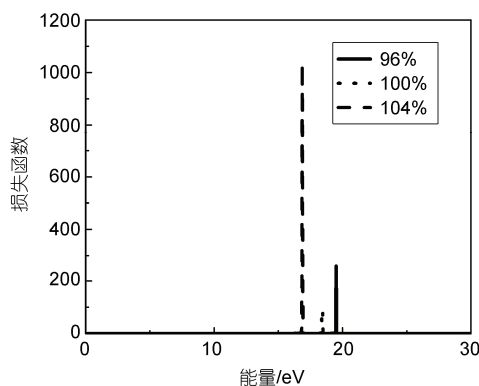


图 12 晶格各向同性形变下 OsSi<sub>2</sub> 损失函数

## 参考文献

- 1 Miyake K, Makita Y, Maeda Y, et al. Symposium on silicide kankyo semiconductors-ecologically friendly semiconductors-opto-electronic and energy research for next generation. *Thin Solid Films*, 2001, 381: Vii
- 2 Filonov A B, Migas D B, Shaposhnikov V L, et al. Electronic properties of osmium disilicide. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 996—997
- 3 Migas D B, Miglio L, Henrion W, et al. Electronic and optical properties of isostructural b-FeSi<sub>2</sub> and OsSi<sub>2</sub>. *Phys Rev B*, 2001, 64: 075208
- 4 Minisini B, Roetting J, Tsohnang F. Elastic and thermodynamic properties of OsSi, OsSi<sub>2</sub> and Os<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>. *Comput Mater Sci*, 2008, 43: 812—817
- 5 Filonov A B, Migas D B, Shaposhnikov V L, et al. Electronic properties of isostructural ruthenium and osmium silicides and germanides. *Phys Rev B*, 1999, 60: 16494—16498
- 6 van Ek J, Turchi P E A, Sterne P A. Fe, Re, and Os disilicides: Electronic structure of ordered compounds. *Phys Rev B*, 1996, 54: 7897—7908
- 7 Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys Rev: Cond Matter*, 2002, 14: 2717—2744
- 8 Broyden C G. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms. 2 The new algorithm. *J Inst Math Appl*, 1970, 6: 222—231
- 9 Fletcher R. A new approach to variable metric algorithms. *Comput J*, 1970, 13: 317—322
- 10 Goldfarb D. A family of variable-metric methods derived by variational means. *Math Comput*, 1970, 24: 23—26
- 11 Shanno D F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. *Math Comput*, 1970, 24: 647—656
- 12 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865—3868
- 13 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892—7895
- 14 Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188—5192
- 15 沈学础. 半导体光谱和光学性质. 第2版. 北京: 科学出版社, 2002. 76—94
- 16 方容川. 固体光谱学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001. 71—75

## The study on the electronic structure and optical properties of stressed OsSi<sub>2</sub>

LI XuZhen, XIE Quan, CHEN Qian, ZHAO FengJuan & CUI DongMeng

*Institute of New Optoelectronic Materials and Technology, College of Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China*

A detailed theoretical study of electronic structure, density of states and optical properties of OsSi<sub>2</sub> under isotropic lattice deformation was performed by means of first-principles pseudopotential method. It was found that the isotropic lattice deformation results in the decrease in the energy gap from 96% lattice to 104% lattice. When the crystal lattice is 96% compressed, the indirect band gap is 0.928 eV; 104% stretched, the indirect band gap is 0.068 eV. Furthermore, the curve of optical properties tend to low-energy direction, When the crystal lattice is stretched, the static dielectric function increases; when compressed, the absorption enhances, and then improves the photoelectric conversion efficiency.

**OsSi<sub>2</sub>, first-principles, stress, electronic structure, optical properties**

doi: 10.1360/972009-1269