



BaSi₂ 电子结构及光学性质的第一性原理计算

赵凤娟, 谢泉*, 陈茜, 杨创华

贵州大学新型光电子材料与技术研究所, 贵州大学理学院电子科学系, 贵阳 550025

* 联系人, E-mail: qxie@gzu.edu.cn

收稿日期: 2007-11-26; 接受日期: 2008-04-23

国家自然科学基金(批准号: 60566001)、高等学校博士学科点专项科研基金(编号: 20050657003)、教育部留学回国科研基金(编号: 教外司(2005)383)、贵州省优秀科技教育人才省长专项基金(编号: Z053114)、贵州省留学人员科技项目(编号: 黔人项目(2004)03)及贵州省委组织部高层次人才科研基金(编号: Z053123)和贵州大学研究生创新基金(编号: 2006004)资助项目

摘要 采用基于第一性原理的密度泛函理论(DFT)赝势平面波方法, 对正交相 BaSi₂ 的电子结构、态密度和光学性质进行了理论计算, 能带结构计算表明它是一种间接带隙半导体, 禁带宽度为 1.086 eV; 其价带主要是由 Si 的 3s, 3p 及 Ba 的 5d 态电子构成, 导带主要由 Ba 的 6s, 5d 及 Si 的 3p 态电子构成; 静态介电函数 $\epsilon_1(0)=11.17$; 折射率 $n_0=3.35$; 吸收系数最大峰值为 $2.15 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

关键词

BaSi₂
第一性原理
电子结构
光学性质

碱土金属硅化物是由地壳中含量丰富的元素组成, 对于它们在光电和热电器件上的应用已经引起人们很大的兴趣^[1-3]. BaSi₂ 由 Ba 和 Si 元素组成, 它们的原料资源丰富, 地层蕴藏量大, 并且无毒无污染, 同时正交相的 BaSi₂ 具有较高迁移率和较大的吸收系数, 在 Si 的(001)面和(111)面能成功地外延生长, 被认为是一种很有潜力的太阳能电池材料^[4], 因此在光电子器件领域具有重要的应用前景.

McKee 等人^[5]用高真空和分子束外延(MBE)方法在硅的(001)面生长了 BaSi₂, BaO 和 BaTiO₃ 的薄膜外延结构, 并且说明了 BaSi₂ 在硅和 BaO 之间作为一种界面模板起到的重要作用. 1996 年和 1998 年 Imai 等人^[6,7]在高温高压下对 BaSi₂ 从正交相结构到三角形结构的过渡进行了测试. 1996 年的实验结果表明了当加压到 5.2 GPa, 温度达到 673 K 时, 正交相的 BaSi₂ 转换成三角形结构; 而 1998 年的试验表明 BaSi₂ 在室温下压缩到 7.1 GPa 时, 正交相并没有显示相变, 仅仅是衍射峰的位置移动到较低的 d 值, 衍射峰的宽度变宽了. 2006 年 Kishino 等人^[8]用垂直 Bridg-

man 方法对 BaSi₂ 晶体进行了成功的生长, X 射线衍射分析表明生长的晶体是半导体正交相的 BaSi₂, 光学吸收的测量确定了在室温下光学转换的不同类型.

然而, 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 Fermi 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. 2002 年 Nakamura 等人^[4]运用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 计算了正交相 BaSi₂ 的能带结构, 并且对正交相 BaSi₂ 的光电特性在氩气气氛保护下通过电弧熔化的制备进行了研究, 得出 BaSi₂ 的间接带隙值为 1.1 eV. Imai 等人^[9]采用第一性原理赝势方法计算了 BaSi₂ 的能带结构和态密度, 得到间接带隙为 0.457 eV, 是实验值的 36%. 2004 年 Ivanenko 等人^[10]采用全电势线性缀加平面波方法对 BaSi₂ 的电子能带结构进行了计算, 得到间接带隙值为 0.83 eV. 最近几年 Kishino 等人^[8]运用局域密度近似(LDA)的全电势线性平面波方法(FLAPW)计算了 BaSi₂ 电子能带结构, 计算得到的间接带隙值为 0.72 eV 和直接带隙

值为 0.81 eV. 目前有关 BaSi_2 电子结构的理论研究在国外虽有为数不多的报道, 但对它光学性质方面的研究仅报道了吸收系数, 而在国内, 这方面的工作还未见报道. 鉴于此, 本文采用目前计算机模拟实验中较先进的基于密度泛函理论(DFT)的赝势平面波方法对正交相 BaSi_2 的能带结构、态密度、介电函数、反射率、折射率及吸收系数、光电导率等光学性质进行了全面的计算, 并对其机理进行了较为详细的分析.

1 理论模型和计算方法

1.1 理论模型

BaSi_2 有 3 种结构, 稳定的正交相、亚稳态的立方相和三角形结构^[11,12], 只有稳定的正交相是半导体, 群空间为 Pnma(No. 62), 晶格常数为 $a=0.892$ nm, $b=0.680$ nm, $c=1.158$ nm^[13], 晶面角 $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$; 每个晶胞(unit cell)中包含 8 个钡原子和 16 个硅原子, 每 4 个硅原子形成一个四面体, 中心的 Ba 原子, 5 个 Si_4 位于几乎等距离位置. 晶胞结构如图 1 所示.

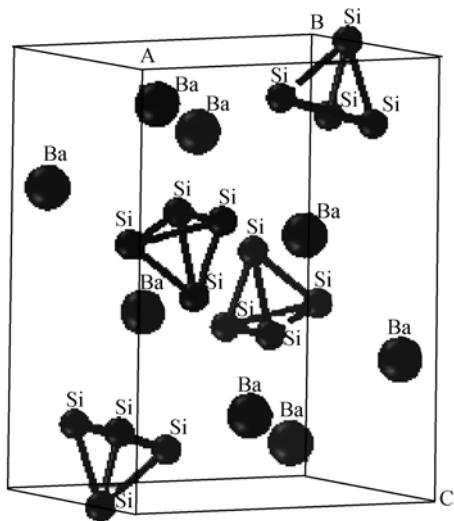


图 1 正交相 BaSi_2 的晶胞结构示意图

1.2 计算方法

本文所有的计算都是由 Material studio 3.2 中的 CASTEP 软件(cambridge sequential total energy package)^[14]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, 它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^[15-18](由 Broyden 和 Fletcher 等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 $E_{\text{cut}} = 310$ eV, 迭代过程中的收敛精度为 1×10^{-6} eV. 选取广义梯度近似(GGA)来处理交换关联能部分, 交换关联势采用超软(ultrasoft)赝势^[19], Brillouin 区积分采用 Monkhorst-Pack^[20]形式的高对称特殊 k 点方法, k 网格点设置为 $7 \times 7 \times 4$, 能量计算都在倒易空间中进行.

1.3 光学性质的理论描述

在线性响应范围内, 固体宏观光学响应函数通常可以由光的复介电函数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 或复折射率 $N(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$ 来描述, 其中

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \quad (1)$$

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa. \quad (2)$$

由于电子结构计算中无论是带间还是带内跃迁频率都远大于声子频率, 且使用的方法是单电子近似法, 故可以忽略声子在间接跃迁过程的参与, 仅考虑电子激发. 从量子力学的观点看, 带间跃迁光吸收过程是电子在辐射电磁场微扰作用下从低能态跃迁到高能态的过程. 从直接跃迁几率的定义可推导出晶体介电常数虚部为^[21,22]

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\pi}{\varepsilon_0} \left(\frac{e}{m\omega} \right)^2 \sum_{V,C} \left\{ \int_{BZ} \frac{2dK}{(2\pi)^3} |\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{CV}(\mathbf{K})|^2 \times \delta[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K}) - \hbar\omega] \right\}, \quad (3)$$

其中 C 和 V 分别表示导带和价带, BZ 为第一 Brillouin 区, $\mathbf{K}$ 为倒格矢, $|\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{CV}(\mathbf{K})|^2$ 为动量跃迁矩阵元, $E_C(\mathbf{K})$ 和 $E_V(\mathbf{K})$ 分别为导带和价带上的本征能级, ω 为角频率. (3) 式表明固体的宏观光学常数与其微观能带结构、跃迁矩阵元和状态密度相联系, 因此, 由固体的能带结构, 利用 Kramers-Kronig 色散关系就可对固体的各种宏观光学常数如折射率 $n(\omega)$ 、吸收系数 $\alpha(\omega)$ 和反射率 $R(\omega)$ 等进行计算, 并可对光学性质进

行分析.

2 计算结果和讨论

2.1 体系优化

为得到体系的稳定结构, 在 BaSi₂ 实验晶格常数附近对原胞体积和总能量进行优化计算, 通过计算这些不同原胞体积下体系的总能量, 得出了 BaSi₂ 的晶格常数 a, b, c . 表 1 是 BaSi₂ 正交相结构优化后的晶格常数. 由表 1 可看出, 几何优化后得到的理论晶胞参数与实验值非常接近, 误差在 0.2%~2.4%.

表 1 BaSi₂ 正交结构优化后的晶格常数

物理参量	实验值 ^[13]	理论值	误差
a/nm	0.892	0.914	2.4%
b/nm	0.680	0.669	1.6%
c/nm	1.158	1.161	0.2%

2.2 能带结构及态密度

在结构优化的基础上, 利用GGA近似处理交换关联泛函, 超软赝势处理离子实与价电子之间的相互作用, 平面波基组描述体系电子的波函数, 通过计算得到了BaSi₂ 沿Brillouin区高对称点方向的能带结构. 图 2 为BaSi₂ 禁带附近的能带结构的片断, 图中虚线代表Fermi能级. 从图 2 可以看到, 在Fermi面与-4 eV和 4 eV之间分别有 26 条能级曲线和 24 条能级曲线, 相应地构成BaSi₂ 的价带和导带. 第一Brillouin区中高对称k点在价带顶 E_V 和导带底 E_C 的特征能量值见表 2. 由表 2 可以看出, BaSi₂ 的能带在价带的L点得到最大值 0 eV, 而在导带的U点取得最小值 1.086 eV, 因此BaSi₂ 在价带的L点到导带的U点表现出间接带隙半导体的性质, 带隙宽度 $E_g = 1.086$ eV, 但是我们注意到, 价带顶的U点的特征能量值仅比L点的值小 0.153 eV, 即BaSi₂ 的间接带隙只比靠近的直接带隙的值低 0.153 eV. 这个结果与Nakamura等人^[4]运用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法计算得到的结果 ($E_g = 1.1$ eV) 非常吻合,

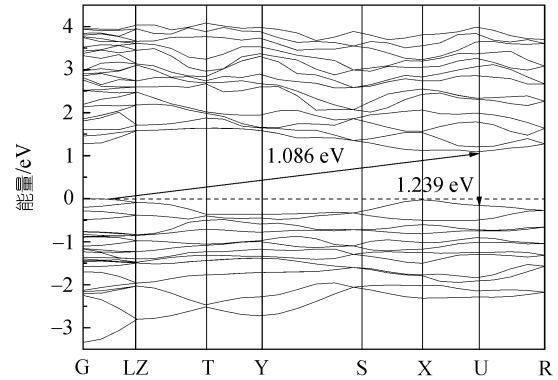


图 2 BaSi₂ 的能带结构

与文献[23,24]的实验结果也比较吻合.

图 3 为计算得到的BaSi₂ 总态密度图和部分态密度图. 对于总态密度, 单位是electrons/(cell eV), 对于各亚层电子的能态密度, 单位是electrons/(atom eV). 从图 3 可以看出, 在电子能量较小的范围(-10 ~ -4 eV), BaSi₂ 的态密度主要由Si的 3s态电子构成, Ba的 5d态电子和Si的 3p态电子也有较小的贡献; 在 -4 ~ 0 eV的能量范围内, BaSi₂ 的态密度主要由Ba的 5d态电子和Si的 3p态电子构成, Ba的 6s态电子和Si的 3s态电子也有较小的贡献; 在 0~4 eV的能量范围内, BaSi₂ 的态密度主要由Ba的 5d态电子构成, Ba的 6s态电子和Si的 3p态电子也有较小的贡献, 因此, BaSi₂ 价带主要是由Si的 3p和 3s及Ba 5d态电子构成, 导带主要由Ba的 6s和 5d及Si的 3p态电子构成. 可以把BaSi₂ 的性质与过渡金属(TM)硅化物做个比较. 在TM半导体硅化物中, Fermi面的价带主要是TM的d态电子和Si的p态电子之间强烈的杂化, 导带也是由TM的d态电子的反键和Si的p态电子的反键混合组成^[8], 因此BaSi₂ 的载流子迁移率比过渡金属硅化物迁移率大.

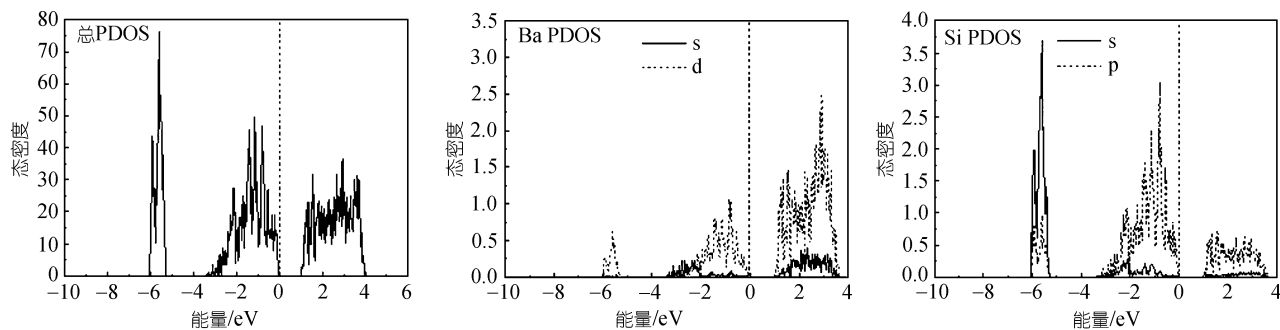
2.3 光学性质

2.3.1 BaSi₂ 复介电函数

介电函数作为沟通带间跃迁微观物理过程与固

表 2 第一 Brillouin 区中高对称 k 点在价带顶 E_V 和导带底 E_C 的特征能量值(单位: eV)

	G	L	Z	T	Y	S	X	U	R
E_V	-0.005	0.0	-0.090	-0.355	-0.361	-0.331	-0.027	-0.153	-0.270
E_C	1.285	1.292	1.586	1.638	1.587	1.351	1.121	1.086	1.274

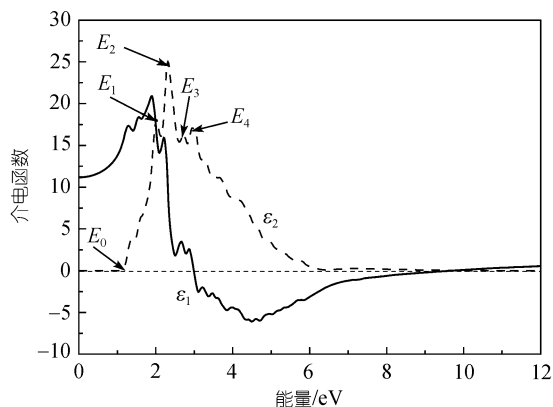
图 3 BaSi₂ 的总态密度及 Ba 和 Si 的部分态密度

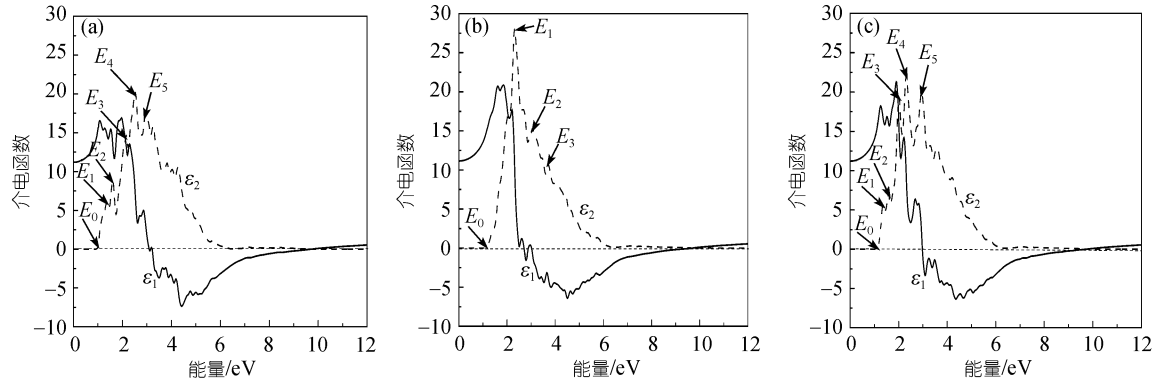
体电子结构的桥梁,反映了固体能带结构及其他各种光谱信息.正交相的 BaSi₂ 作为半导体材料,其光谱是由能级间电子跃迁所产生的,各个介电峰可以通过 BaSi₂ 的能带结构和态密度来解释.图 4 是我们采用 DFT 赝势平面波方法计算得到的非极化的 BaSi₂ 光学介电函数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 的变化曲线.计算得到的静态介电常数 $\epsilon_1(0) = 11.17$.在能量为 2.32 eV 处 ϵ_2 达到第一峰值, $\epsilon_2(\omega)$ 的第一峰值主要是由最高的价带到最低的导带间的电子跃迁产生的.在入射光能量为 0~4 eV 范围内,图 4 对 BaSi₂ 的介电函数虚部标示了 5 个介电峰: E_0, E_1, E_2, E_3, E_4 , 对应的光子能量分别为 1.23, 2.015, 2.32, 2.72, 2.97 eV, 分别对应了图 2 中 T 点的第 25 条能级(从图 2 中能量最低的价带依次往上数)到 X 点的第 26 条能级的带间跃迁; Y 点的第 26 条能级到 T 点的第 27 条能级的带间跃迁; S 点的第 26 条能级到 T 点的第 31 条能级的带间跃迁; Z 点的第 22 条能级到 T 点的第 29 条能级的带间与跃

迁; U 点的第 18 条能级到 Z 点的第 31 条能级的带间跃迁.

图 5 为 BaSi₂ 的介电函数沿 x 轴、 y 轴、 z 轴极化的情形.从图 5(a)~(c)可以看出,在低能段,介电函数的实部都随着能量的增加而增大,当能量分别为 1.97, 1.85, 1.90 eV 时达到最大值;然后随着光子能量增大而逐渐减小,当能量分别为 4.42, 4.50, 4.36 eV 时达到最小值.图 5(a)中介电函数虚部的基本吸收边大约位于 1.10 eV;图 5(b)和(c)中介电函数虚部的基本吸收边大约位于 1.23 eV,且介电函数虚部 ϵ_2 都随着光子能量的增大急剧增大,沿 x 轴、 y 轴、 z 轴极化时 ϵ_2 分别在 2.53, 2.32 和 2.32 eV 取得极大值,这主要来自钡、硅 d - p 电子从价带到导带的跃迁,但随着光子能量的继续增大, ϵ_2 最终趋近于 0.在入射光能量为 0~4 eV 范围内,图 5(a)对 BaSi₂ 的介电函数沿 x 轴极化的虚部标示了 6 个介电峰: $E_0, E_1, E_2, E_3, E_4, E_5$, 对应的光子能量分别为 1.10, 1.37, 1.60, 2.16, 2.53, 2.95 eV;图 5(b)对 BaSi₂ 的介电函数沿 y 轴极化的虚部标示了 4 个介电峰: E_0, E_1, E_2, E_3 , 对应的光子能量分别为 1.23, 2.32, 3.06, 3.72 eV;图 5(c)对 BaSi₂ 的介电函数沿 z 轴极化的虚部标示了 6 个介电峰: $E_0, E_1, E_2, E_3, E_4, E_5$, 对应的光子能量分别为 1.23, 1.37, 1.58, 2.02, 2.32, 2.95 eV.通过对图 5(a)~(c)的比较,我们可以看出,沿 x 和 z 轴极化的 ϵ_2 均在 2.95 eV 取得第二极大值,而沿 y 轴极化时 ϵ_2 的第二峰值缺失,这更加说明在这个范围内 BaSi₂ 存在各相异性的特性.

从图 4 和图 5(a)与(c)看出,在介电函数虚部 ϵ_2 达到第一峰值前,都对应有次介电峰的出现,但是图 5 中沿着 x 和 z 轴极化的 BaSi₂ 有较多的次介电峰,且

图 4 BaSi₂ 的介电函数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2

图5 沿x轴(a)、y轴(b)、z轴(c)极化的BaSi₂的介电函数

峰值相对较强,这说明在这段能量范围内,沿着x和z轴极化时,BaSi₂的能带结构中价带到导带的跃迁概率比未极化时要大.而从图4和5(b)看出,整体的趋势一致,只是沿y轴极化时,在出现第一峰值前没有次介电峰的产生,介电峰直接达到最大,这是由于在这段能量范围内能带结构中电子的跃迁由价带顶直接到导带底跃迁产生的.

2.3.2 BaSi₂ 吸收谱

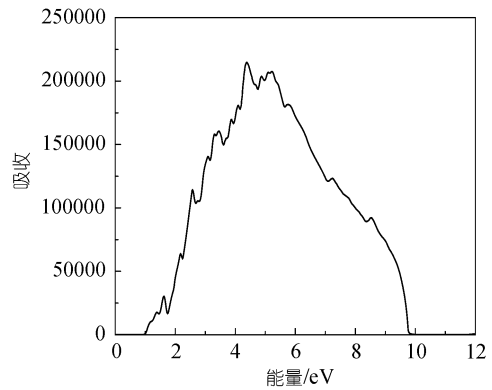
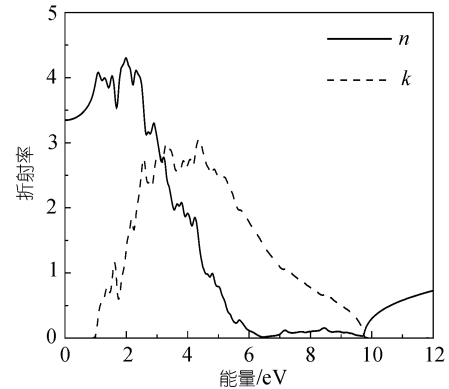
吸收系数表示光波在介质中单位传播距离光强度衰减的百分比.利用介电函数和吸收系数的关系

$$\alpha = \frac{\omega}{nc} \varepsilon_2,$$

可以得到BaSi₂的吸收系数(图6).由图6可知,在能量低于0.86 eV以及能量大于10.07 eV的范围,BaSi₂对光的吸收为零,表明在波长大于1445 nm和波长小于123.4 nm的范围是透明的.当光子能量大于1.08 eV后,吸收系数开始增大,与计算的间接带隙1.086 eV相对应.吸收系数在能量为4.39 eV处达到最大峰值 $2.15 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$,能量大于4.39 eV后,吸收系数随着光子能量的增加逐渐减小,能量达到10.08 eV时吸收系数减小到零.

2.3.3 BaSi₂ 复折射率

由复折射率和介电函数的关系 $\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2$, $\varepsilon_2 = 2n\kappa$,得到BaSi₂复折射率(图7).由图7可知,折射率 $n_0 = 3.35$. n 的主要峰值出现在能量1.08~1.98 eV范围内,最大峰值处对应的光子能量的值为1.98 eV,光子能量大于1.98 eV后折射率逐渐减小.由图4可

图6 BaSi₂的吸收系数图7 BaSi₂的复折射率

知在能量处于2.99~9.72 eV的范围内 $\varepsilon_1(\omega) < 0$,从波矢方程 $\omega^2 \varepsilon = c^2 (\mathbf{K} \cdot \mathbf{K})$ 可以看出,对于实的 ω , $\varepsilon_1(\omega) < 0$ 意味着波矢 $\mathbf{K}$ 为虚数,即在此频域内光不能在固体中传播;由(1)式看出,在这一频域内 $\kappa(\omega) > n(\omega)$,事实上 n 很小,此时反射率比较大,BaSi₂呈现出金属

反射特性. 吸收系数和消光系数之间的关系为

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} = \frac{4k\pi}{\lambda_0},$$

λ_0 为光电磁波在真空中的波长. 与吸收系数相对应, BaSi_2 的消光系数在能量低于 0.94 eV 以及能量大于 10.08 eV 的范围内为零, k 的主要峰值出现在能量为 2.38~4.39 eV 范围内, 能量大于 4.39 eV 后消光系数随光子能量的增加而减小, 在光子能量达到 10.08 eV 时消光系数 k 减小到零. 当光子能量大于 10.08 eV 时, 入射光频率不小于固有振荡频率, 此时, 表征固体吸收的光学量都趋近于 0, 折射率随频率的变化为正常色散, BaSi_2 再次转变为透明的^[22], 同时, 消光系数在带边表现出强烈的吸收特征.

2.3.4 BaSi_2 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 $n_1 = 1$, $n_2 = n + ik$, 可得到反射系数与复折射率的关系为

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}.$$

图 8 为 BaSi_2 的反射谱, 可以看出能量在 1.08~4.33 eV 范围内有部分反射发生, 反射谱带间跃迁主要发生在 5.78~9.75 eV 的高能区, 平均反射率约为 0.8, 当能量为 6.46 eV 时, 反射率趋近于 1, 这是由于在这一能量范围 BaSi_2 呈现出金属反射特性, 入射的光大部分被反射, 对应折射率 n 的值趋于零, 这表明 Si 的 3s, 3p 与 Ba 的 5d 电子具有很深的能级, 这与计算所得的能带结构和态密度是一致的. 根据计算结果可知, BaSi_2 的带电子态分布是不均匀的, 主要是由于 Si 3s 态贡献的下价带区(-10~-4 eV)的态密度和 Ba 5d 及 Si 3p 态贡献的上价带区(-4~0 eV)的态密度均表现出强烈的局域化特征, 这对 BaSi_2 的电子结构及其成键特征有重要影响.

2.3.5 BaSi_2 光电导率

半导体的光电导是指光照引起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. 光电导效应是半导体各种光电子应用(如辐射的探测和测量、太阳能光电能量转化等)的物理基础. 图 9 是 BaSi_2 复光电导率, 可以看出, BaSi_2

的光电导率的实部在能量低于 0.94 eV 和能量大于 10.08 eV 的范围内为零, 主要峰值出现在 2.38~4.39 eV 的能量范围内, 与前面的吸收系数和消光系数的峰值出现的位置完全对应, 验证了光电导率的实部与吸收系数的关系.

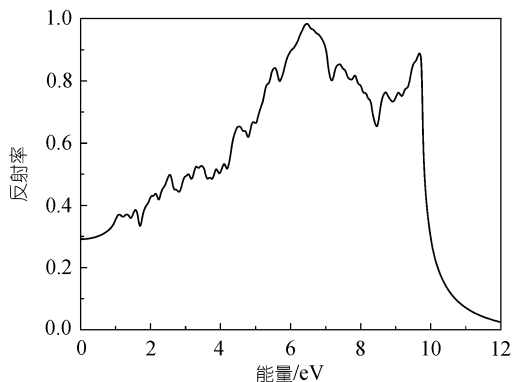


图 8 BaSi_2 的反射率

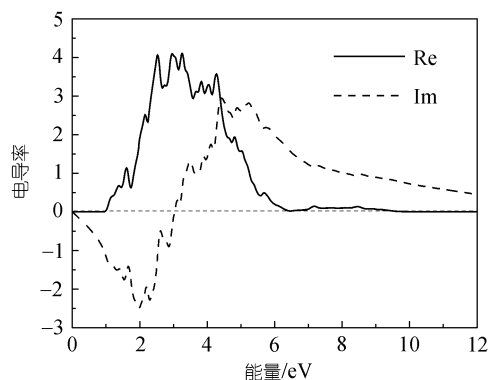


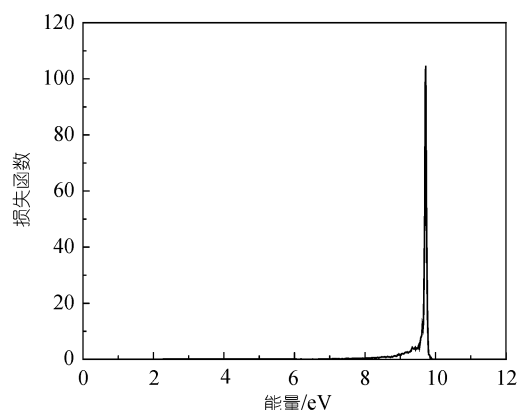
图 9 BaSi_2 的光电导率

2.3.6 BaSi_2 损失函数

从介电常数可以进一步得到材料电子的能量损失函数, 它描述了电子通过均匀的电介质时能量的损失情形, 计算式为

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}.$$

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 10 为 BaSi_2 的电子能量损失函数. 由图 10 可知, BaSi_2 最大的能量损失峰大约在 9.72 eV 处, 它对应于 BaSi_2 体相等离子体边缘能量, 在能量小于 1.12 eV 时 BaSi_2 的电子能量损失为零.

图 10 BaSi₂ 的损失函数

3 结论

本文使用基于第一性原理的密度泛函理论(DFT)赝势平面波方法,对正交相 BaSi₂ 的能带结构、态密度和光学性质进行了理论计算. 能带计算结果表明, BaSi₂ 是具有能隙为 1.086 eV 的间接带隙半导体; 其价带主要是由 Si 的 3s 和 3p 及 Ba 的 5d 态电子构成, 导带主要由 Ba 的 6s 和 5d 及 Si 的 3p 态电子构成; 介电函数的计算表明, BaSi₂ 的光学性质具有各向异性的特征, 静态介电常数 $\epsilon_1(0)=11.17$, 折射率 $n_0=3.35$, 吸收系数最大峰值为 $2.15 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

参考文献

- 1 Borisenko V E, Filonov A B. Semiconducting Silicides. New York: Springer-Verlag, 2001. 1—5
- 2 Liu Z, Watanabe M, Hanabusa M. Electrical and photovoltaic properties of iron-silicide/silicon heterostructures formed by pulsed laser deposition. Thin Solid Films, 2001, 381(2): 262—266[DOI]
- 3 Ivanenko L, Lange H, Heinrich A. Semiconducting Silicides. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 285—287
- 4 Nakamura T, Suemasu T, Tanaka K, et al. Investigation of the energy band structure of orthorhombic BaSi₂ by optical and electrical measurements and theoretical calculations. Appl Phys Lett, 2002, 81(6): 1032—1034[DOI]
- 5 McKee R A, Walker F J, Conner J R, et al. Appl Phys Lett, 1993, 63(20): 2818—2820[DOI]
- 6 Imai M, Hirano T, Kikegawa T, et al. In situ measurements of orthorhombic-to-trigonal transition in BaSi₂ under high-pressure and high-temperature conditions. Phys Rev Lett B, 1997, 55(1): 132—135
- 7 Imai M, Hirano T, Kikegawa T, et al. Phase transitions of BaSi₂ at high pressure and high Temperatures. Phys Rev, 1998, 58(18): 11922—11926
- 8 Kishino S, Imai T, Iida T, et al. Electronic and optical properties of bulk crystals of semiconducting orthorhombic BaSi₂ prepared by the vertical Bridgman method. J Alloy Compd, 2006, 31: 22—27
- 9 Imai Y, Watanabe A, Mukaida M. Electronic structures of semiconducting alkaline-earth metal silicides. J Alloy Compd, 2003, 358: 257—263[DOI]
- 10 Ivanenko L I, Shaposhnikov V L, Filonov A B, et al. Electronic properties of semiconducting silicides: Fundamentals and recent predictions. Thin Solid Films, 2004, 461: 141—147[DOI]
- 11 Evers J, Oehlinger G, Weiss A. Semiconductor-metal transition in BaSi₂. J Less Common Metals, 1978, 58(1): 75—83[DOI]
- 12 Evers J. Superconductivity of SrSi₂ and BaGe₂ with the ThSi₂-type structure. J Less Common Metals, 1980, 69(2): 389—391[DOI]
- 13 Schaefer H, Janzon K H, Weiss A. Angewandte Chemie International Edition. Germany: John Wiley, 1963. 393
- 14 Segall M D, Philip Lindan J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. J Phys Rev-Condens Matter, 2002, 14(11): 2717—2744[DOI]
- 15 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[DOI]
- 16 Fletcher R. A new approach to variable metric algorithms. Comput J, 1970, 13(3): 317—322[DOI]
- 17 Goldfarb D. A family of variable-metric methods derived by variational means. Math Comput, 1970, 24(109): 23—26[DOI]
- 18 Shanno D F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. Math Comput, 1970, 24: 647—656[DOI]
- 19 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism. Phys Rev B, 1990, 41: 7892—7895[DOI]
- 20 Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations. Phys Rev B, 1976, 13: 5188—5192[DOI]
- 21 沈学础. 半导体光谱和光学性质. 第二版. 北京: 科学出版社, 2002. 76—94
- 22 方容川. 固体光谱学. 合肥: 中国科学技术出版社, 2001. 71—75
- 23 Evers J, Weiss A. Electrical properties of alkaline earth disilicides and digermanides. Mat Res Bull, 1974, 9: 549—553[DOI]
- 24 Madelung O. Semiconductors-Basic Data. 2nd ed. Berlin: Springer, 1996