

Ru₂Si₃ 电子结构及光学性质的第一性原理计算

崔冬萌, 谢泉*, 陈茜, 赵凤娟, 李旭珍

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

* E-mail: qxie@gzu.edu.cn

收稿日期: 2009-07-15; 接受日期: 2009-08-02

国家自然科学基金(批准号: 60566001, 60766002)、贵州省优秀科技教育人才省长专项基金(编号: Z053114)和贵州省委组织部高层次人才科研项目(编号: Z053123)资助

摘要 采用基于第一性原理的密度泛函理论赝势平面波方法系统地计算了正交相 Ru₂Si₃ 的电子结构、态密度和光学性质, 计算结果表明 Ru₂Si₃ 是一种直接带隙半导体, 禁带宽度为 0.51 eV; 其能态密度主要由 Ru 的 4d 层电子和 Si 的 3p 层电子的能态密度决定; 静态介电函数 $\epsilon_1(0) = 16.83$; 折射率 $n_0 = 4.1025$; 吸收系数最大峰值为 $2.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$; 并利用计算的能带结构和态密度分析了 Ru₂Si₃ 材料的介电函数、反射谱、折射率以及消光系数等光学性质, 为 Ru₂Si₃ 光电材料的设计与应用提供了理论依据.

关键词

Ru₂Si₃
第一性原理
电子结构
光学性质

近几年, 人们对半导体过渡金属硅化物的研究越来越多, 对于它们在光电和热电器件上的应用已经引起了很大的兴趣^[1]. Ru₂Si₃ 由 Ru 和 Si 元素组成, 它们无毒无污染, 而且 Ru₂Si₃ 是 RuSi 系统中唯一稳定的化合物, 同时正交相的 Ru₂Si₃ 具有高迁移率和大吸收系数, 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, 在太阳能电池、发光材料、热电材料等光电领域有重要应用前景, 是目前最引人瞩目的环境半导体光电子材料之一.

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. 1975 年 Poutcharovsky 等人^[2]首次提出 Ru₂Si₃ 的正交晶结构, 并且得到 Perring 等人^[3]的证实, 1998 年 Henrion 等人^[4]运用局域密度近似(LDA: local density approximation)的线性化 Muffin-Tin 球轨道方法

(LMTO: linear-muffin-tin-orbital)计算了正交相 Ru₂Si₃ 的能带结构, 并且用光谱椭圆法、紫外可见-近红外光谱法(UV-VIS-NIR)对其光学特性进行了简单的分析, 得出 Ru₂Si₃ 的直接带隙值为 0.42 eV. 2000 年 Henrion 等人^[5]又用了 LMTO-ASA(the linear muffin-tin orbital method in the atomic-spheres approximation)方法对 Ru₂Si₃ 的电子能带结构进行了计算, 得到直接带隙值为 0.4 eV, 并发现 Ru₂Si₃ 的光学性质优于 β -FeSi₂. 2001 年 Shaposhnikov 等人^[6]采用全势缀加平面波法 (FLAPW: full-potential linear-augmented-plane-wave) 计算了 Ru₂Si₃ 的能带结构和态密度, 得到直接带隙值为 0.47 eV, 并分析了极化下的吸收系数. 近年来, Imai 等人^[7]使用基于密度泛函理论 DFT(density functional theory)的第一性原理计算方法对 Ir₃Si₅, RhSi, IrSi, PdSi, PtSi, Pd₃Si, Ru₄Si₃ 等材料的能带结构及态密度进行了计算, 但是并没有对 Ru₂Si₃ 进行具体的计算分析. 目前有关 Ru₂Si₃ 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也只是简单的分析了其吸收系数及极化下的介电函数, 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 Ru₂Si₃ 的能带结构、态密度、介电函数、吸收系数、折射率、反射率、光电导率和能量损失函数进行了全面的计算, 并对其机理进行了详细分析.

1 理论模型和计算方法

1.1 理论模型

Ru₂Si₃ 属于正交晶系, 群空间为 Pbcn(No.60), 晶格常数为 $a = 1.1057$ nm, $b = 0.8934$ nm, $c = 0.5533$ nm^[8]; 晶面角 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; 每个晶胞 (unit cell) 中包含 40 个原子: 其中 16 个钌(Ru)原子和 24 个硅(Si)原子, Ru 原子和 Si 原子在原胞中各有 3 种不同的原子环境, 即 3 套不等价的 Ru 和 Si 原子通过对称变换而构成整个晶胞, 晶胞结构如图 1 所示.

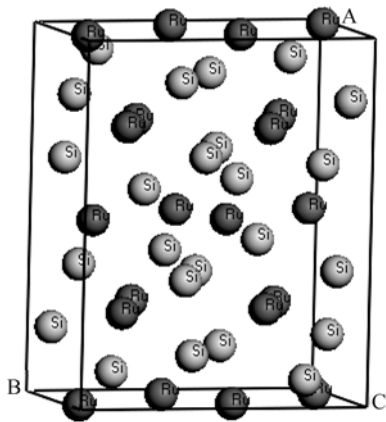


图 1 Ru₂Si₃ 正交相晶体结构示意图

1.2 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)^[9] 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: generalized gradient approximation)进行校正, 它是目前较

为准确的电子结构计算的理论方法.

密度泛函理论中, 单电子运动的薛定谔方程可以表示为(原子单位)

$$\left\{ \frac{-\nabla^2}{2} - \sum_q \frac{Z_q}{|r - R_q|} + \frac{\rho(r)}{|r - r'|} \text{dr} + V_{xc}(r) \right\} \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r), \quad (1)$$

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\Phi_i(r)|^2, \quad (2)$$

其中 Z_q 为核电荷, $\Phi_i(r)$ 为单电子波函数, n_i 为本征态的电子占据数, $\rho(r)$ 为多电子密度. (1) 式中第一项代表体系中有效电子动能; 第二项代表原子核对电子的吸引能, 其具体形式采用规范保持赝势 (norm-conserving pseudopotentials) 表达; 第三项是电子之间的库仑能; 第四项是交换和相关能, 其具体形式可由局域密度近似和广义梯度近似等表示.

在模拟过程中, 采用周期性边界条件, 单电子轨道波函数满足布洛赫(Bloch)定理, 采用平面波基组展开为

$$\Phi_i^k(r) = \exp(ik \cdot r) \sum_g c_i^k(g) \exp(ik \cdot r), \quad (3)$$

式中 g 是原胞的倒格矢, k 是第一布里渊(Brillouin)区的波矢, $c_i^k(g)$ 是单电子轨道波函数的傅里叶(Fourier)级数.

计算用的晶格常数都为实验值, 首先用 BFGS 算法^[10-13] (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, 它可以迅速找出能量最低的结构, 而且可以对晶格原子的位置进行优化: 将原胞中的价电子波函数用平面波基矢进行展开, 超软赝势(USPP: ultra-soft pseudopotential)用以平面波展开的能量截至值为 330 eV, 迭代过程中的收敛精度为 1×10^{-6} eV. 交换关联势采用 Perdew-Burke-Erzerhof(PBE)提出的广义梯度近似(GGA)方法^[14]. 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack^[15] 形式的高对称特殊 k 点方法, 计算使用了 8 个对称的 k 点, 并且 k 网格点设置为 $4 \times 5 \times 5$, 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,

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \quad (4)$$

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa. \quad (5)$$

在讨论光与固体相互作用时, 通常采用绝热近似和单电子近似. 由于间接跃迁为二级过程, 发生的几率比直接跃迁要低得多, 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, 带间跃迁的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. 根据直接跃迁几率的定义和克喇末-克朗尼格(Kramers-Kronig)色散关系可以推导出晶体介电函数的虚部和实部、吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、反射率 $R(\omega)$ 、复光电导率等, 并可对光学性质进行分析^[16,17].

从直接跃迁几率的定义可推导出下面计算的理论公式:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\pi}{\varepsilon_0} \left(\frac{e}{m\omega} \right)^2 \cdot \sum_{V,C} \left\{ \int_{BZ} \frac{2d\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \times |\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{CV}(\mathbf{K})|^2 \delta[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K}) - \hbar\omega] \right\}, \quad (6)$$

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{2e^2}{m^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d\mathbf{K} \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{|\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{CV}(\mathbf{K})|^2}{[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})]/\hbar} \times \frac{1}{[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})]^2/\hbar^2 - \omega^2}, \quad (7)$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}, \quad (8)$$

其中 C, V 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区, $\mathbf{K}$ 为倒格矢, $|\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{CV}(\mathbf{K})|^2$ 为动量跃迁矩阵元, ω 为角频率, $E_C(\mathbf{K})$ 和 $E_V(\mathbf{K})$ 分别为导带和价带上的本征能级.

2 计算结果和讨论

2.1 体系优化

为了得到体系的稳定结构, 在 Ru_2Si_3 实验晶格常数附近对原胞体积和总能量进行了优化计算, 通过计算这些不同原胞体积下体系的总能量, 得出了

Ru_2Si_3 的晶格常数 a, b, c . 表 1 是 Ru_2Si_3 正交相结构优化后的晶格常数.

表 1 Ru_2Si_3 正交结构优化后的晶格常数

物理参数/nm	实验值	理论值	误差/%
a	1.1057	1.1075	2.4
b	0.8934	0.8896	1.6
c	0.5533	0.552	0.2

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%. 本文以下的计算结果都是在这个平衡晶格常数下给出的.

2.2 能带结构

采用优化后的晶格常数, 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 Ru_2Si_3 沿布里渊区高对称点方向的能带结构. 图 2 为 Ru_2Si_3 禁带附近的能带结构的片断, 图中虚线(零点)代表费米能级. 从图 2 中可以看到, 在费米面与 -2~2 eV 之间的能级曲线分别相应地构成 Ru_2Si_3 的价带和导带. 第一布里渊区中高对称 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, Ru_2Si_3 的能带在价带的 G 点得到最大值 0 eV, 同时也在导带的 G 点取得最小值 0.51 eV, 因此 Ru_2Si_3 是直接带隙型半导体材料, 并且在 G 点处有一个直接跃迁的带隙, 带隙宽度 $E_g = 0.51$ eV.

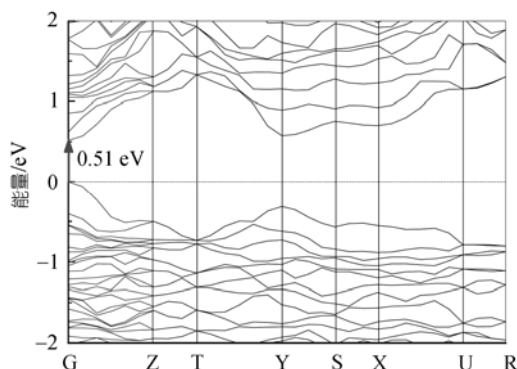


图 2 Ru_2Si_3 禁带附近的能带结构

2.3 电子态密度

计算中 Ru_2Si_3 的 Ru 原子的 $4p^6 4d^7 5s^1$ 为价电子, Si 原子的 $3s^2 3p^2$ 为价电子. 图 3 为 Ru_2Si_3 的总态密度

表 2 第一布里渊区中高对称 k 点在价带顶 E_V 和导带底 E_C 的特征能量值(eV)

	G	Z	T	Y	S	X	U	R
E_V	0.000	-0.503	-0.737	-0.313	-0.567	-0.550	-0.790	-0.807
E_C	0.51	1.123	1.330	0.574	0.755	0.701	1.150	1.303

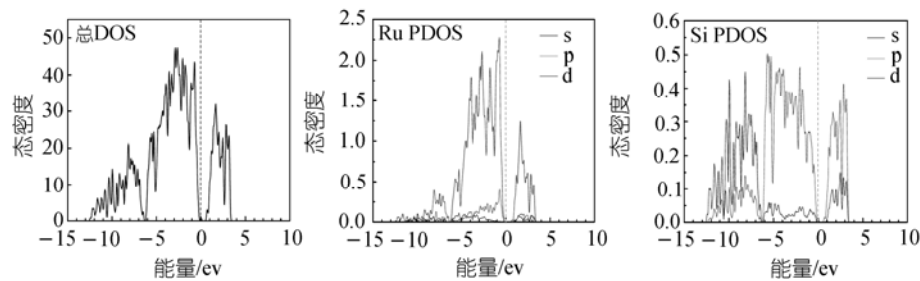


图 3 Ru₂Si₃ 的总态密度及 Ru, Si 的部分态密度

图(DOS)和 Ru, Si 的部分态密度图(PDOS). 对于总态密度, 单位是 electrons/(cell eV), 对于各亚层电子的态密度, 单位是 electrons/(atom eV).

从图 3 可以看出, 在电子能量较小的范围(-14 ~ -5 eV), Ru₂Si₃ 的态密度主要由 Si 的 3s 态电子和 Ru 的 4d 态电子构成, Ru 的 4p 态电子和 Si 的 3p 态电子只有很小的贡献; 在-5 ~ 0 eV 的能量范围内, Ru₂Si₃ 的态密度主要由 Ru 的 4d 态电子构成, Ru 的 4p 态电子和 Si 的 3p 态电子也有所贡献(图中 $E = 0$ eV 处为电子费米能级); 在能量大于 0 eV 的范围, Ru₂Si₃ 的态密度主要由 Ru 的 4d 态电子和 Si 的 3p 态电子共同构成, 而 Ru 的 4p 态电子和 Si 的 3s 态电子也有较小的贡献. 可见, Ru₂Si₃ 价带主要是由 Si 的 3p, 3s 态电子及 Ru 4d 态电子构成. 而且, 价带的延展从 0 ~ -12.7 eV, 其最大的峰值出现在能量为 -3.28 eV 的位置; 导带主要由 Ru 的 4d 及 Si 的 3p 态电子构成. 由此可以看出, Ru₂Si₃ 的电传输性质及载流子类型主要由 Si 的 3p 层电子及 Ru 的 4d 层电子决定.

2.4 光学性质

2.4.1 Ru₂Si₃ 复介电函数

晶体的光学响应通常用复介电函数 $\epsilon(q, \omega)$, 其中 q 是光子和电子相互作用的动量传递, ω 代表能量的传递. 通常我们采用电偶极子近似, 即 $q=0$. 介电函数作为沟通带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁, 反映了固体能带结构及其他各种光谱信息^[17]. Ru₂Si₃ 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 Ru₂Si₃ 的能带结构和态密度来解释.

图 4 为 Ru₂Si₃ 光学介电函数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 的变化曲线(实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 的关系: $\epsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi}$

$P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$). 在低能段, 介电函数的实部 ϵ_1 随能量的增加而增大, 当能量大约为 1.85 eV 时达到最大值, 与反射谱中 1.95 eV 处的带边反射峰相对应. 然后随着光子能量增大而逐渐减小, 经计算得到静态介电常数 $\epsilon_1(0)=16.83$ (与文献[6]中提到的相近似). ϵ_2 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, 图 4 中 ϵ_2 的基本吸收边位于 1.04 eV, 而在能量为 2.26 eV 处 ϵ_2 达到第一峰值, 这源于能带图上价带顶到导带底的电子跃迁. 随着光子能量的增大, ϵ_2 逐渐增加, 出现第二阶段峰值, 这源于带间跃迁. 在入射光能量小于 6 eV 的范围内, Ru₂Si₃ 的介电函数虚部 ϵ_2 出现了 5 个介电峰: $E_0 \sim E_4$, 他们所对应的光子能量分别为 1.23, 2.26, 2.72, 3.79, 5.35 eV, 其中 1.23 eV 对应于图 2 中 Y 点的费米面下第二条能级到 S 点的费米面上第三条能级的带间跃迁; 2.26 eV 对应于图 2 中 T 点的费米面下第 1 条能级到 X 点费米面上第 7 条能级的带间跃迁; 2.72 eV 对应于图 2 中 T 点的费米面下第 1 条能级到 X 点的费米面上第 19 条能级的带间跃迁; 3.79 eV 对应于图 2 中 R 点的费米面下第 2 条能级到 X 点的费米面上第 24 条能级的带间跃迁; 5.35 eV 对应于图 2 中 T 点的费米面下第 25

条能级到 Y 点的费米面上第 24 条能级的带间跃迁. 随着光子能量的继续增大, ε_2 最终趋近于 0.

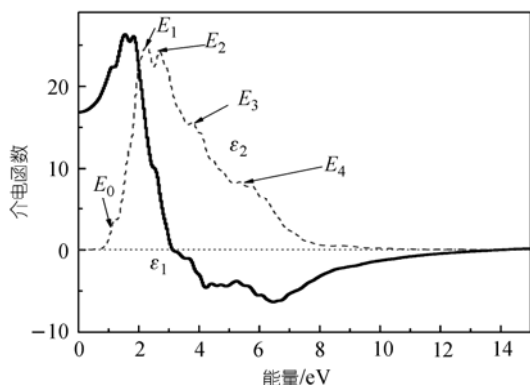


图 4 Ru_2Si_3 的介电函数的实部 ε_1 和虚部 ε_2

2.4.2 Ru_2Si_3 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 Ru_2Si_3 的吸收系数(图 5). 由图 5 可知, 在能量低于 0.28 eV 以及能量大于 15.7 eV 的范围 Ru_2Si_3 对光的吸收为零. 当光子能量大于 0.506 eV 后吸收系数开始增大(与文献[5]中计算的 0.5 eV 结果一致), 与计算的直接带隙 0.51 eV 相对应. 吸收系数在能量为 6.38 eV 处达到最大峰值 $2.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 能量大于 6.38 eV 后吸收系数随着光子能量的增加逐渐减小, 能量达到 15.7 eV 时吸收系数减小到零. 对于 Ru_2Si_3 , 具有数量级为 10^5 cm^{-1} 的吸收系数, 光的吸收实际上集中在晶体很薄的表面层内. 这是由于, 半导体材料内部有自由电子存在, 光波在传播过程

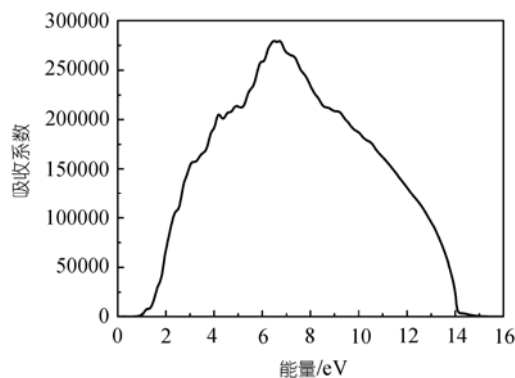


图 5 Ru_2Si_3 的吸收系数

中在导电媒质内激起传导电流, 光波的部分能量转换为电流的焦耳热.

2.4.3 Ru_2Si_3 复折射率

由复折射率和介电函数的关系 $\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2$, $\varepsilon_2 = 2n\kappa$, 可以得到 Ru_2Si_3 折射率 n 和消光系数 κ (图 6). 折射率 $n_0 = 4.1025$, n 的主要峰值出现在能量为 1.50 ~ 2.07 eV 范围内, 最大峰值处对应的光子能量的值为 1.88 eV, 光子能量大于 2.07 eV 后折射率随光子能量的增加逐渐减小. 由图 6 可知在能量处于 3.1399 ~ 14.0566 eV 的范围内 $\varepsilon_1(\omega) < 0$, 由微分克喇末-克朗尼格关系知道, $\varepsilon_1(\omega)$ 可以从 $\varepsilon_2(\omega)$ 的微分并在一个相当宽的频率区间内积分得到, 因此, $\varepsilon_1(\omega)$ 在 $\varepsilon_2(\omega)$ 上升和下降的斜率最大处分别出现极大和极小, 并与实轴两次相交, 该频率为 3.1399 和 14.0566 eV, 其中 3.1399 eV 与共振效应频率(记为 ω_0)很近, 14.0566 eV 与等离子体频率(记为 ω_p)很接近. 由于 $n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) = \varepsilon_1(\omega)$, 因此在这一频域内, $\varepsilon_1(\omega)$ 的谷对应 $\kappa(\omega)$ 的峰, 并且在高频和低频极限下, $\kappa(\omega)$ 趋近于 0; 同样由微分的克喇末-克朗尼格关系可以得到, $n(\omega)$ 在 $\kappa(\omega)$ 的上升沿和下降沿出现峰和谷, 这对应了反射率在 3.1399 ~ 14.0566 eV 的范围内达到极大值. 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, 也就是说, 在此频域内光不能在固体中传播; 由式 $\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2$ 看出, 在这一频域内 $\kappa(\omega) > n(\omega)$, 实际上 n 很小, 此时反射率比较大, Ru_2Si_3 呈现出金属反射特性. 与吸收系数相对应, Ru_2Si_3 的消光系数 κ 在能量低于 0.24 eV 以及能量大于 15.7 eV 的范围内为零, κ 的主要峰值出现在能量为 2.57 ~ 6.38 eV 范围内, 能量大于 6.38 eV 后消光系数随光子能量的增加而减小, 在光子能量达到 15.7 eV 时消光系数 κ 减小到零. 同时, 消光系数在带边表现出强烈的吸收特征.

2.4.4 Ru_2Si_3 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 $n_1 = 1$, $n_2 = n + i\kappa$, 可得到反射率与复折射率

的关系为: $R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$ (如 5 式). 图 7 为 Ru_2Si_3 的反射谱, 可以看出在能量在 1.95~5.47 eV 范围内有部分反射发生, 但反射谱带间跃迁主要发生在 7.14~13.75 eV 的高能区域, 这一区域内平均反射率可达 85%, 而且当能量为 13.293 eV 时, 反射率更是达到 0.953 趋近于 1, 这是由于在这一能量范围 Ru_2Si_3 呈现出金属反射特性, 入射光大部分被反射了, 对应折射率 n 的值趋于零. 这表明 Si 的 3p 与 Ru 的 4d 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, Ru_2Si_3 的价带电子态分布是不均匀的, 主要由 Si 3p 态贡献的下价带区(-14~-5eV)和 Ru 4d 态贡献的上价带区(-5~0 eV)其态密度表现出强烈的局域化特征, 对 Ru_2Si_3 的电子结构及其成键特征有重要影响.

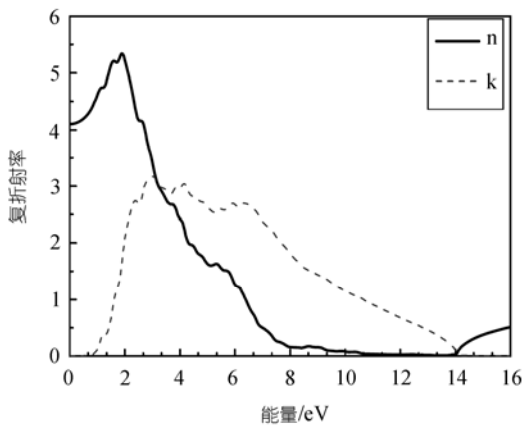


图 6 Ru_2Si_3 的复折射率

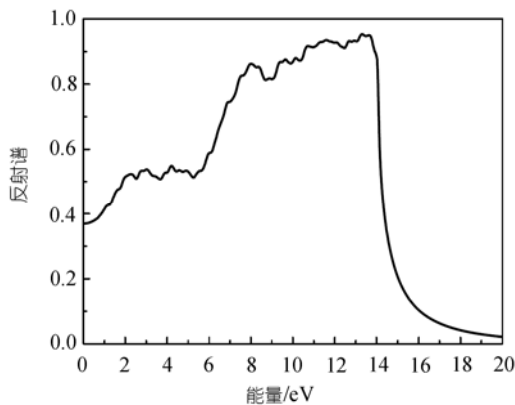


图 7 Ru_2Si_3 的反射谱

2.4.5 Ru_2Si_3 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 8 是 Ru_2Si_3 复光电导率, 从图中可以看出, Ru_2Si_3 的光电导率的实部在能量低于 0.24 eV 和能量大于 15.7 eV 的范围内为零, 主要峰值出现在 2.57~6.38 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. 到 2.7582 eV 达到最大值, 这属于带间激发跃迁结果, 根据能带和态密度的结果可以判断这些带间跃迁主要来源于 Si 的 3p 态电子向 Ru 的 4d 态电子的带间跃迁.

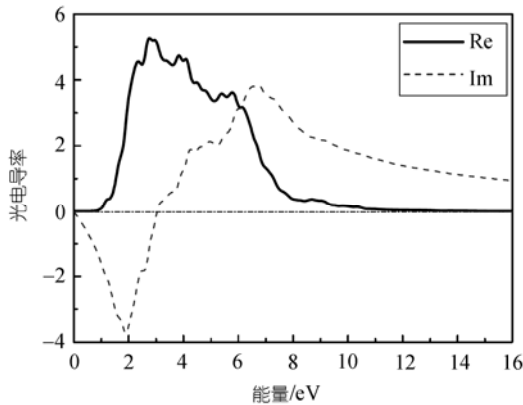


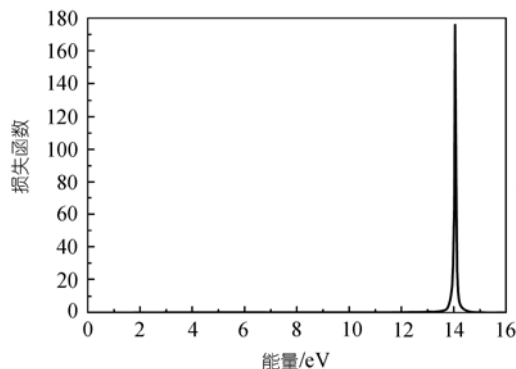
图 8 Ru_2Si_3 的光电导率

2.4.6 Ru_2Si_3 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况, 计算式为

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]}.$$

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 9 为 Ru_2Si_3 的电子能量损失函数. 由图可知, Ru_2Si_3 在能量小于 0.24 eV 时 Ru_2Si_3 的电子能量损失为零, 其最大的能量损失峰大约在 14.0566 eV 处(损失值达到: 175.7867), 它对应于 Ru_2Si_3 体相等离子体边缘能量. 另外, 根据计算的 Si 和 Ru 部分态密度可知: 在 12.5,

图 9 Ru_2Si_3 损失函数

13.14 eV 处的次能量损失峰值来源于 Si 3p 到 Ru 4d 的能级跃迁.

从上述光学性质可以看出, 阻尼谐振子近似下 Ru_2Si_3 可以分为 4 个区域:

(i) $\omega \ll \omega_0$, 低频透明区: 在这一区域内, 表征吸收的光学量, $\kappa(\omega), \sigma_1(\omega), \varepsilon_2(\omega)$ 都随频率减小而趋近于 0, 折射率从静态的 $n(0)$ 随频率的增加而增大, 呈正常色散, Ru_2Si_3 是透明的.

(ii) $\omega \approx \omega_0$, 共振吸收区: 在这一区域内, 与吸收有关的量, $\sigma_1(\omega), \varepsilon_2(\omega)$ 在 $\omega = \omega_0 = 2.7582$ eV 处出现极大, 离开 ω_0 递减, 在高频和低频下, 都趋近于 0. 因此, $\varepsilon_2(\omega), \sigma_1(\omega)$ 的色散曲线峰值在 ω_0 表示一种共振吸收, 即当入射光频率与体系的固有频率相等时, 光与体系的能量交换作用最大, 体系对光的吸收最强, 与吸收系数在能量为 6.38 eV 处达到最大峰值

也是一致的. 在该区域内, 折射率由正常色散转变为反常色散, 即随频率的增加而减小.

(iii) $\omega_0 < \omega < \omega_p$, 金属反射区: 在这一区域内, $\varepsilon_1(\omega) < 0$. 在此频率范围内, 光不能在固体中传播, 反射率很高, Mg_2Si 呈现金属反射特性;

(iv) $\omega \gg \omega_0$, 高频透明区: 在这一区域内, 表征固体吸收的量都趋近于 0, 折射率随频率的变化为正常色散, Ru_2Si_3 再次转变为透明的.

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 Ru_2Si_3 的能带结构、态密度和光学性质进行了分析计算. 计算结果表明 Ru_2Si_3 为典型的直接带隙半导体, 其能带结构在点 G 处的直接带隙为 0.51 eV; 其光学性质主要由 Ru 的 4d 层电子和 Si 的 3p 层电子的态密度决定; 复介电函数的计算表明 Ru_2Si_3 具有各向异性的性质; 吸收系数在能量为 6.38 eV 处达到最大峰值 $2.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$; 折射率 $n_0 = 4.1025$, 消光系数随光子能量的变化与吸收谱完全对应, 在带边表现出强烈吸收特征; 对反射谱和电子能量损失谱与计算所得态密度的关系进行了分析, 结果表明 Ru_2Si_3 的价带电子态分布是不均匀的, 主要由 Si 3p 态贡献的下价带区(-14 ~ -5 eV)和 Ru 4d 态贡献的上价带区(-5 ~ 0 eV)其态密度表现出强烈的局域化特征, 对 Ru_2Si_3 的电子结构及其成键特征有重要影响.

参考文献

- 1 Borisenko V E. Semiconducting Silicides. New York: Springer-Verlag, 2001. 1—5
- 2 Poutcharovsky D J, Yvon K, Parth'e E J. Enthalpies of formation of Ru-Ge compounds and of the Gerich RuGe liquid by direct reaction calorimetry. Less-Common Met, 1975, 40: 139—144 [\[DOI\]](#)
- 3 Perring L, Bussy F, Gachon J C, et al. The Ruthenium-Silicon system. J Alloys Comp, 1999, 284: 198—205 [\[DOI\]](#)
- 4 Henrion W, Rebiën M, Antonov V N, et al. Optical characterization of Ru_2Si_3 by spectroscopic ellipsometry, UV-VIS-NIR spectroscopy and band structure calculations. Thin Solid Films, 1998, 313-314: 218—221 [\[DOI\]](#)
- 5 Henrion W, Rebiën M, Birdwell A G, et al. Optical interband spectra and band structure of Ru_2Si_3 and Ru_2Ge_3 . Thin Solid Films, 2000, 364: 171—176 [\[DOI\]](#)
- 6 Shaposhnikov V L, Ivanenko L I, Migas D B, et al. Optical properties of semiconducting Ru_2Si_3 . Opt Mater, 2001, 17: 339—341 [\[DOI\]](#)
- 7 Imai Y, Watanabe A. Electronic structures of platinum group elements silicides calculated by a first-principle pseudopotential method using plane-wave basis. J Alloys Comp, 2006, 417: 173—179 [\[DOI\]](#)
- 8 Poutcharovsky D J, Parthe E. Enthalpies of formation of Ru-Si and Ru-Sn compounds by direct reaction calorimetry. Acta Crystallogr

- B, 1974, 30: 2692—2696 [\[DOI\]](#)
- 9 Segall M D, Philip Lindan J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys Rev Condense Matter*, 2002, 14(11): 2717—2744 [\[DOI\]](#)
 - 10 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 [\[DOI\]](#)
 - 11 Fletcher R. A new approach to variable metric algorithms. *Comput J*, 1970, 13(3): 317—322 [\[DOI\]](#)
 - 12 Goldfarb D. A family of variable-metric methods derived by variational means. *Math Comput*, 1970, 24(109): 23—26 [\[DOI\]](#)
 - 13 Shanno D F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. *Math Comput*, 1970, 24: 647—656 [\[DOI\]](#)
 - 14 Perdew J P, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys Rev B*, 1981, 23(10): 5048—5079 [\[DOI\]](#)
 - 15 Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188—5192 [\[DOI\]](#)
 - 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
 - 17 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

First-principles calculations on the electronic structure and optical properties of Ru₂Si₃

Cui DongMeng, Xie Quan, Chen Qian, Zhao FengJuan & Li XuZhen

Institute of New Type Optoelectronic Materials and Technology, College of Electronic Science & Information Technology,
Guiyang 550025, China

The electronic structure and optical properties of the stable orthorhombic Ru₂Si₃ have been calculated using the first-principle density function theory pseudopotential method. The results show that: Ru₂Si₃ is a direct semiconductor material with a band gap of 0.51 eV. The density of state is mainly composed of Ru 4d and Si 3p. The static dielectric function $\epsilon_1(0)$ is 16.83; the reflectivity n_0 is 4.1025, the biggest peak of absorption coefficient is $2.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Furthermore, dielectric functions, reflection spectra, refractive index and extinction coefficient of Ru₂Si₃ are analyzed in terms of calculated band structure and density of state. The results offer theoretical data for the design and application of the optoelectronic material Ru₂Si₃.

Ru₂Si₃, electronic structure, optical properties, first-principles