

掺杂半导体 β -FeSi₂ 电子结构及几何结构 第一性原理研究*

潘志军 张澜庭[†] 吴建生

(上海交通大学材料科学与工程学院教育部高温材料及测试开放实验室, 上海 200030, 中国)

(2004 年 10 月 27 日收到, 2005 年 3 月 21 日收到修改稿)

采用基于第一性原理的密度泛函理论全势线性缀加平面波法, 使用广义梯度近似处理交换相关势能, 首先计算了 β -FeSi₂ 的电子结构及其各元素各亚层电子的能态密度. β -FeSi₂ 的电子能态密度主要由 Fe 的 d 层电子和 Si 的 p 层电子的能态密度确定. 其次通过计算不同掺杂系统的总能量确定了掺杂原子在 β -FeSi₂ 中的置换位置, 在 β -FeSi₂ 中, Co 置换 Fe_{II} 位置的 Fe 原子, Al 置换 Si_I 位置的 Si 原子. 这种择位置换与现有的计算结果完全一致. 最后计算了 Fe_{1-x}Co_xSi₂ 和 Fe(Si_{1-x}Al_x)₂ 的电子结构, 对它们的电子结构特征进行了分析, 并探讨了电子结构对其热电性能(塞贝克系数、电传输及热传输性能)的影响.

关键词: 第一性原理, 电子结构, 热电性能, FeSi₂

PACC: 7120, 7210, 7215J, 7155D

1. 引 言

过渡族金属硅化物由于具有良好的高温稳定性、高电导率及较好的抗氧化性能而成为科研热点之一^[1-3]. 这些优良的性能使金属硅化物广泛应用于航空航天、微电子及光电领域^[4-6]. FeSi₂ 作为一种常见的金属硅化物受到重视和广泛研究. FeSi₂ 存在两种相, 即高温 (> 1255K) 时的 α -FeSi₂ 和低温 (< 1255K) 时的 β -FeSi₂. 在 1255K, 发生 α -FeSi₂ 向 β -FeSi₂ 转变的相变. α -FeSi₂ 属四方晶系, β -FeSi₂ 属正交晶系, 空间群为 *Cmca*. 近年来 β -FeSi₂ 作为一种潜在的高性能热电材料再次成为科研热点^[7-10].

热电材料的热电性能用热电优值 Z 表征, Z 由材料的塞贝克系数 S 、电导率 σ 及热导率 κ 决定, 即 $Z = S^2 \sigma / \kappa$ ^[11]. 塞贝克系数、电导率和热导率都是热电材料的固有属性, 由热电材料的费米面附近的能带简并度、载流子(电子和空穴)有效质量、载流子迁移度、约化费米能、声子热导率等微观量决定^[12]. 而这些微观量可直接或间接由其电子结构反映出来, 因此研究和计算热电材料的电子结构成为必要. 另

外, 掺杂还能有效改变晶胞体积及晶胞内各原子的晶体学位置, 因此掺杂是调制电子结构的有效手段, 可影响热电材料的热电性能. β -FeSi₂ 为典型的半导体, 其能隙在 0.70—0.90eV 范围内^[13, 14]. β -FeSi₂ 作为一种潜在的高性能热电材料, 其电子结构(能带结构和电子能态密度)计算已成为计算材料领域的科研热点. 本文的研究目的有三个: 1) 计算 β -FeSi₂ 的电子结构, 分析其电子结构特征, 并与现有计算及实验数据进行比较; 2) 通过计算系统总能量确定 Fe 侧 Co 掺杂时 Co 的择位置换位置及 Si 侧 Al 掺杂时 Al 的择位置换位置; 3) 计算 Fe_{1-x}Co_xSi₂ 和 Fe(Si_{1-x}Al_x)₂ 的电子结构, 并分析掺杂对 β -FeSi₂ 热电性能的影响.

2. 计算方法

本文采用基于第一性原理的密度泛函理论(density functional theory)全势线性缀加平面波法^[15](full potential linearized augmented plane wave)进行计算, 使用广义梯度近似(general gradient approximation)处理交换相关势能(WIEN2K 软件包^[16]). β -FeSi₂ 的

* 上海市应用材料研究与发展基金(批准号 0317)和国家自然科学基金(批准号 50131030)资助的课题.

[†]E-mail: jantingzh@sytu.edu.cn

空间群为 $Cmca$, 计算所采用的晶体学参数引自文献 [17] 的实验数据, 即 $a = 0.9863\text{nm}$, $b = 0.7791\text{nm}$, $c = 0.7883\text{nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $\beta\text{-FeSi}_2$ 单胞包含有 48 个原子, 共有四种非等同原子: 两种 Fe 原子 (Fe_I , Fe_{II}) 和两种 Si 原子 (Si_I , Si_{II}). $\beta\text{-FeSi}_2$ 单胞中各非等同原子的坐标如表 1 所示.

表 1 $\beta\text{-FeSi}_2$ 单胞中各非等同原子及其坐标

非等同原子	原子位置	原子坐标
Fe_I	8d	(0.21465 0.00000 0.00000)
Fe_{II}	8f	(0.00000 0.30861 0.31504)
Si_I	16g	(0.12823 0.27465 0.05120)
Si_{II}	16g	(0.37271 0.04499 0.22608)

本文的计算结果考虑了 Fe, Si 原子芯电子的相对论效应, Fe, Si 原子的 Muffin-tin 半径 (R_{mt}) 分别取 2.0a.u. 和 1.8a.u. , 芯电子和价电子的分界能量为 $-6.0R_y$ (里德伯), Fe 原子的 $3d^64s^2$ 为价电子, Si 原子的 $3s^23p^2$ 为价电子. 为提高计算结构的准确性, 首先对 $R_{mt} \times K_{max}$ 和布里渊区的 k 点数目进行优化. 优化后, $R_{mt} \times K_{max}$ 取值为 7.0 , 整个布里渊区取 17000 点, 约化布里渊区中有 1000 点, 自洽循环计算的收敛标准为 0.0001 电子电量. 对于 Fe 侧 Co 掺杂的 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 电子结构的计算, 首先建立 $2 \times 1 \times 1$ 的超晶胞, 用 Co 原子分别置换超晶胞中的 Fe_I 及 Fe_{II} 位置的一个 Fe 原子, 然后进行弛豫及晶胞常数优化计算. 利用弛豫后的原子坐标和优化后的晶胞常数分别计算两者的系统总能量, 比较两者的系统总能量

的值, 从而确定 Fe 侧 Co 掺杂时 Co 的置换位置. 对于 Si 侧 Al 掺杂的 $\text{Fe}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, 由于 Si 同样有两个非等同位置 Si_I 及 Si_{II} , 故采用同样的方法确定 Al 的置换位置. 分别确定了 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 及 $\text{Fe}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 中的 Co 与 Al 的置换位置后, 再计算两者的电子结构, Co 与 Al 的 R_{mt} 取值分别为 1.9a.u. 和 1.7a.u. , 其他计算参数与非掺杂的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的计算参数设置相同. 掺杂计算时 Co 原子的 $3d^74s^2$ 为价电子, Al 原子的 $3s^23p^1$ 为价电子.

3. 计算结果

本文的计算结果共分为三部分, 第一部分为 $\beta\text{-FeSi}_2$ 费米面附近的电子结构(能带结构及电子态密度 DOS)图(图 1)及 Fe, Si 的各亚层电子态密度图(图 2); 第二部分为 Fe 侧 Co 掺杂(置换位置分别为 Fe_I 及 Fe_{II}) 和 Si 侧 Al 掺杂(置换位置分别为 Si_I 及 Si_{II}) 的不同置换位置的能带差及掺杂原子的稳态位置(见表 2); 第三部分为 Fe 侧 Co 掺杂的电子结构图(图 3)及 Si 侧 Al 掺杂的电子结构图(图 4). 在图 1—图 4 中分别用实线或虚线标出了费米面的位置, 费米面对应能量零点, 其他各能带能量为以费米面为参照面的相对值.

4. 分析与讨论

图 1 为 $\beta\text{-FeSi}_2$ 费米面附近的能带结构(a)及与之对应的电子态密度(DOS, 状态数/电子伏特)(b)

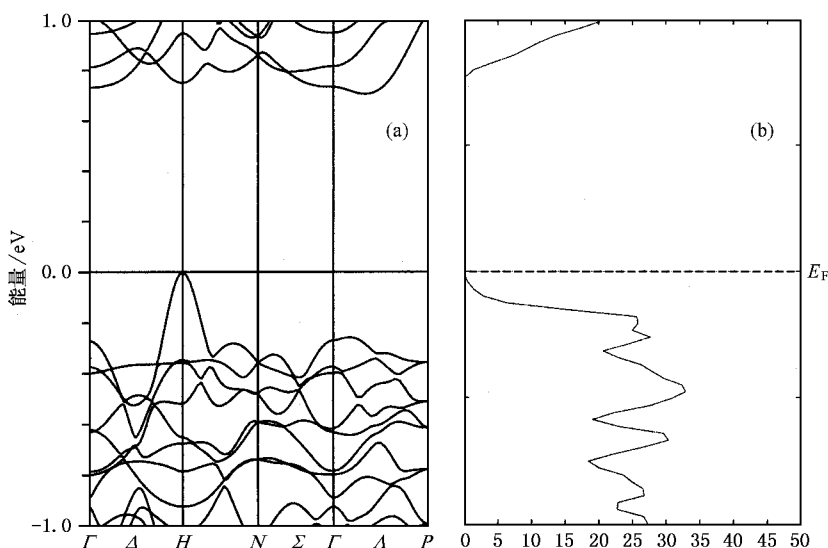


图 1 $\beta\text{-FeSi}_2$ 费米面附近的能带结构(a)及与之对应的电子态密度(DOS, 状态数/电子伏特)(b)

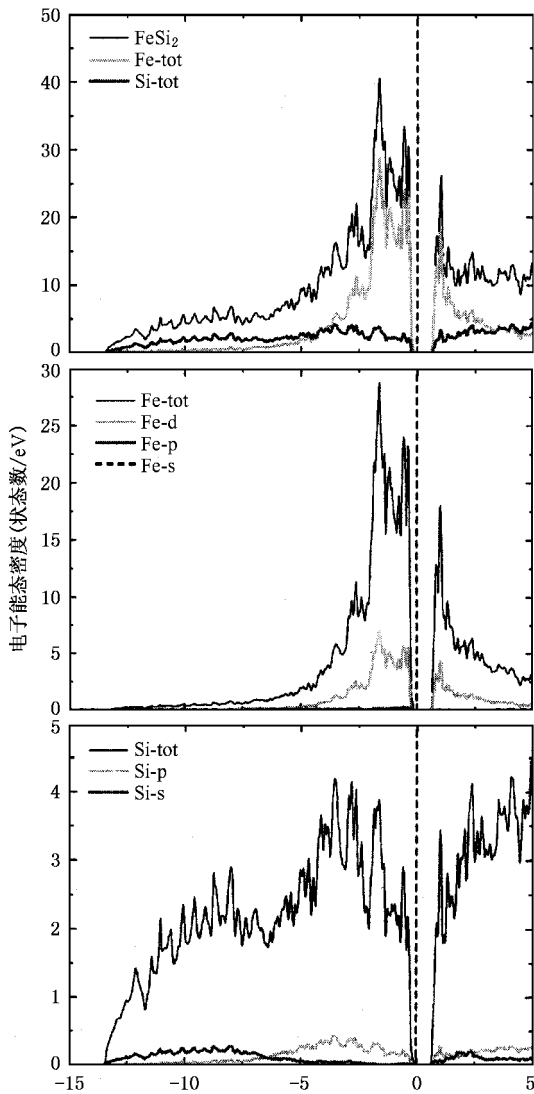


图 2 β -FeSi₂ 及 Fe, Si 各亚层电子的能态密度(能量零点为费米面位置)

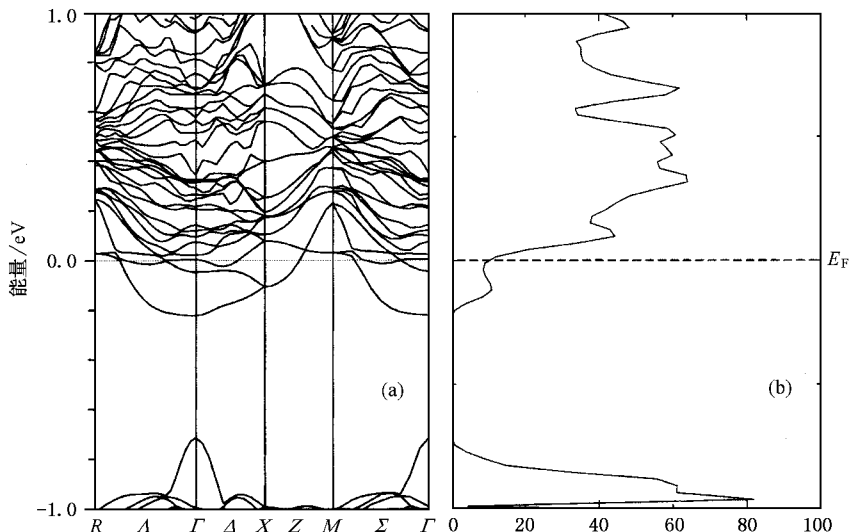


图 3 Fe 侧 Co 掺杂 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 费米面附近的能带结构(a)及与之对应的电子能态密度(DOS, 状态数/电子伏特)(b)

之对应的电子能态密度(b)图.从图 1(a)可知, β -FeSi₂ 在费米面附近存在一能隙,为典型的半导体化合物.在点 H 处直接能隙为 0.74 eV,在点 H 与 $\Delta/3$ 之间存在一值为 0.71 eV 的间接能隙,与现有计算结果及实验数据相符合^[18-20].图 2 为 β -FeSi₂ 的 DOS 及 Fe, Si 各亚层电子的能态密度图.从图 2(a)可知,在电子能量较小的范围(-13.5~-5 eV) β -FeSi₂ 的能态密度曲线主要由 Si 的电子能态密度构成,在 -5~-1 eV 范围内, β -FeSi₂ 的能态密度曲线主要由 Fe 的电子能态密度构成,在 -1 eV 以上 β -FeSi₂ 的能态密度曲线由 Fe, Si 两者的电子能态密度共同确定.图 2(b)显示 β -FeSi₂ 中 Fe 的电子能态密度主要由 Fe 的 d 层电子能态密度确定.由图 2(c)可知, β -FeSi₂ 中 Si 的电子能态密度在 -15~-5 eV 能量范围内主要由 Si 的 s 层电子的能态密度确定,在 -5 eV 以上则主要由 Si 的 p 层电子的能态密度确定.综合图 2(a)(b)(c)可知,在费米面附近 β -FeSi₂ 的能态密度主要由 Fe 的 d 层电子及 Si 的 p 层电子的能态密度确定.因此, β -FeSi₂ 的电传输性质及载流子类型主要由 Fe 的 d 层电子及 Si 的 p 层电子决定.

择位置换时不同置换位置的能量差及稳态位置如表 2 所示.当 Co 的置换位置为 Fe_{||} 位置时, $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 系统的能量更低,即置换位置为 Fe_{||} 位置时, $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 更稳定.因此, Fe 侧 Co 掺杂时的置换位置应为 Fe_{||}.同理, Si 侧 Al 掺杂时 Al 的置换位置应为 Si_I.择位计算结果与文献[21]的结果一致.

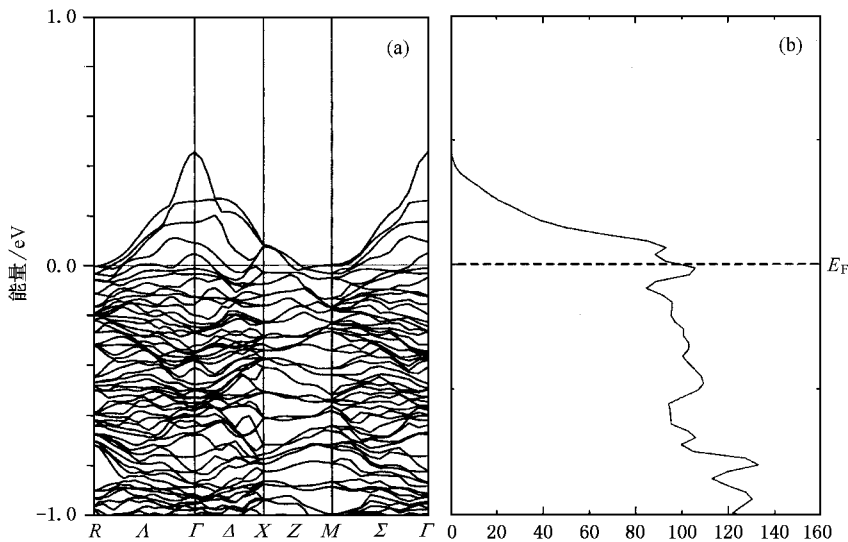


图 4 Si 侧 Al 掺杂 $\text{Fe}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 费米面附近的能带结构 (a) 及与之对应的电子态密度 (DOS, 状态数/电子伏特) (b)

表 2 择位置换时不同置换位置的系统总能量、能量差 (ΔE) 及稳态位置

掺杂化合物	不同置换位置的系统总能量/Ry	$\Delta E/\text{meV}$	稳态位置
$\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$	Fe_{I}	-119551.984916	Fe_{II}
	Fe_{II}	-119551.988532	
$\text{Fe}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$	Si_{I}	-117830.906832	Si_{I}
	Si_{II}	-117830.900761	

图 3 为 Fe 侧 Co 掺杂 (置换位置为 Fe_{II}) $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的能带结构及与之对应的电子态密度. 对比图 3 与图 1 可知, Fe 侧 Co 掺杂后, 费米面向导带偏移, 费米面插在导带的中间, β -FeSi₂ 由非简并半导体转化成了简并半导体, 电子的能带简并度明显增大, 在费米面附近, 能带的能峰 (或能谷) 的数目增多; 图 4 为 Si 侧 Al 掺杂 (置换位置为 Si_{I}) $\text{Fe}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的能带结构及与之对应的电子态密度. 对比图 4 与图 1 可知, Si 侧 Al 掺杂后, 费米面向价带偏移, 费米面插在了价带的中间, β -FeSi₂ 也由非简并半导体转化成了简并半导体, 电子能带简并度增大, 能带的能峰 (或能谷) 的数目增多. 对于 Fe 侧 Co 掺杂的 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$, 由于 Co 的核外电子排布 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$) 与 Fe 的核外电子排布 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$) 相似, 只是 d 层相差一个电子, 又由图 2 (b) 可知在 β -FeSi₂ 中 Fe 的 d 层电子对 β -FeSi₂ 的能态密度影响很大, 因此, Fe 侧 Co 掺杂后, 由于 Co 的 d 层多一个电子, Co 原子成为施主, 从而使 Co 掺杂 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的费米面向导带偏移, 使 β -FeSi₂ 从非简并半导体向简并半导体转化, 掺杂

后导电类型为 n 型, 与文献 [22] 的实验结果相符合. 另外, Co 的核外电子与 Fe 的核外电子发生轨道杂化使掺杂后 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的能带结构在费米面附近变得复杂, 且能峰 (或能谷) 的数目增多. 对于 Si 侧 Al 掺杂的 $\text{Fe}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, 由于 Al 的核外电子排布 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$) 与 Si 的核外电子排布 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$) 相似, 只是其最外层电子比 Si 的最外层电子少一个, 故 Al 成为受主, 又由图 2 (c) 可知 Si 的 p 层电子对 β -FeSi₂ 的电子态密度影响颇大, 因此, Si 侧 Al 掺杂使费米面向价带偏移, 掺杂后的导电类型为 p 型, 与文献 [23] 的结果一致. 另外, 由于 Al 的核外电子与 Si 的核外电子同样发生轨道杂化, 从而导致 $\text{Fe}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的能带结构变得复杂, 且费米面附近的能峰 (或能谷) 的数目增多. Fe 侧 Co 掺杂及 Si 侧 Al 掺杂使 β -FeSi₂ 的电子结构发生了显著的变化, 这种变化对其塞贝克系数及电导率会产生比较大的影响.

Chung 等人提出^[24]: 热电材料的塞贝克系数与费米面附近的电子态密度及电子能带结构的复杂度有关, 即

$$S = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2 T}{e} \cdot \left. \frac{d[\ln\sigma(E)]}{dE} \right|_{E_F}, \quad (1)$$

式中 k_B 为波尔兹曼常数, E_F 为费米能, σ_E 为能量为 E 时的电导率.

由以上分析可知, Fe 侧 Co 掺杂及 Si 侧 Al 掺杂都增大了 β -FeSi₂ 费米面附近的电子能态密度和电子能带的能峰(或能谷)的简并度, 即增大了费米面处电子结构的复杂度. 从(1)式可知, Fe 侧 Co 掺杂及 Si 侧 Al 掺杂都能提高 β -FeSi₂ 的塞贝克系数, 与已有实验结果一致^[25].

另外 Ziman 等人以经典动力学理论为基础, 建立了热电材料的电传输性能与其电子结构间的关系式^[26]

$$\sigma = \frac{e^2}{3} \int N(E) v^2(E) \tau(E) - \frac{\partial \tau(E)}{\partial E} dE, \quad (2)$$

式中 $N(E)$ 为能量为 E 时的能态密度, $\tau(E)$ 为电子的散射率, $v(E)$ 为能量为 E 的电子的平均速率.

由(2)式可知, 热电材料的电导率由费米面处的能态密度、电子平均速率及电子的散射率共同确定. 由本文计算的两种掺杂材料的电子结构看, 在费米面处, 电子能态密度都增大了, 又由于费米面处能峰(或能谷)简并度的增大, 会导致电子的散射率呈增大趋势, 电子散射率增大会导致电子的平均速率下降, 但电子能态密度的增大程度远远大于电子平均速率的下降量, 因此掺杂会提高两种掺分化合物的电导率.

此外, Bilc 等人认为^[27]费米面处的电子能态共振对热电材料的热电性能影响颇大. 对比图 3、图 4 和图 1 可知, 本文中 Fe 侧 Co 掺杂及 Si 侧 Al 掺杂都在费米面处引起了电子能态的共振, 增大了费米面处的电子能态密度, 因此 Co, Al 掺杂能改变 β -FeSi₂ 的热电性能.

到目前为止, 热电材料的热导率与其电子结构间还没有定量的关系式, 但掺入的异类原子会不同程度地增大声子的散射率, 从而降低其晶格热导率^[28]. 又由于掺杂会提高电导率, 因此整体热导率呈上升还是下降趋势没有定论, 主要看哪种导热方式占主导地位. 如果晶格热导率占主导地位, 则掺杂在提高电导率的同时会降低热导率, 从而提高热电优值. 如果载流子导热占主导地位, 则掺杂在提高电导率的同时不可能降低热导率, 则掺杂对热电优值的影响不大^[29]. 根据已有实验结果^[30]可知, Co 及 Al 掺杂的 β -FeSi₂ 主要以载流子导热方式为主, 因此掺杂在提高其塞贝克系数、电导率的同时也增大了其热导率, 故掺杂不能最大程度地提高其热电性能.

5. 结 论

β -FeSi₂ 为典型的半导体, 其能带结构点 H 处的直接能隙为 0.74eV, 点 H 与 $\Lambda/3$ 之间的间接能隙为 0.71eV. β -FeSi₂ 的能态密度主要由 Fe 的 d 层电子与 Si 的 p 层电子的能态密度确定. β -FeSi₂ 属正交晶系, 其空间群为 $Cmca$, 在其晶体结构中存在两种 Fe 原子位置(Fe_I 和 Fe_{II})及两种 Si 原子位置(Si_I 和 Si_{II}). Fe 侧掺杂及 Si 侧掺杂时掺杂原子的置换位置具有择位性, Fe 侧 Co 掺杂时 Co 原子置换 Fe_{II} 位置的 Fe 原子, 而 Si 侧 Al 掺杂时 Al 置换 Si_I 位置的 Si 原子. Fe 及 Al 掺杂后的电子结构显示, 掺杂可引起费米面处的电子能态共振从而提高 β -FeSi₂ 的塞贝克系数和电导率, 但对其热导率的影响趋势不能确定. 总之, 掺杂会明显改变 β -FeSi₂ 费米面的位置及费米面附近的能带结构, 是调制其电子结构的有效手段, 对其热电性能会产生明显影响.

[1] Kurganskil S I and Pereslavtseva N S 2002 *Phys. Solid State* **44** 704

[2] Weaver J H, Francioni A and Moruzzi V L 1984 *Phys. Rev. B* **29** 3293

[3] Van EK J and Turchi P E A 1996 *Phys. Rev. B* **54** 7897

[4] Lavoie C et al 2003 *Microelectronic Engineering* **70** 144

[5] Weijs P J W et al 1991 *Phys. Rev. B* **44** 8195

[6] Chabal Y J et al 1982 *Phys. Rev. B* **25** 7598

[7] Jarlborg T 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15002

[8] Ito M et al 2002 *J Appl. Phys.* **91** 2138

[9] Antonov V N and Jepsen 1998 *Phys. Rev. B* **57** 8934

[10] Ito M et al 2002 *J Appl. Phys.* **92** 3217

[11] Yang L et al 2002 *Acta. Phys. Sin.* **53** 537 (in Chinese) 杨磊等 2004 物理学报 **53** 537

[12] Shi X et al 2004 *Acta. Phys. sin.* **53** 1469 (in Chinese) 史迅等 2004 物理学报 **53** 1469

[13] Anderson O K 1975 *Phys. Rev. B* **12** 3060

[14] Bachelet G B and Christensen N E 1985 *Phys. Rev. B* **31** 879

[15] Wang Y X et al 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 214 (in Chinese) 王渊旭等 2004 物理学报 **53** 214

[16] Schwarz K, Blaha P and Madsen G K H 2002 *Computer Phys. Commun.* **147** 71

[17] Dusausoy Y et al 1971 *Acta Crystallogr. Sec. B* **27** 1209

- [18] Mattheiss F L and Hamann D R 1993 *Phys. Rev. B* **47** 13114
- [19] Jarlborg T 1995 *Phys. Rev. B* **51** 11106
- [20] Sales B C *et al* 1994 *Phys. Rev. B* **50** 8207
- [21] Tani J and Kido H 2002 *J Solid State Chem.* **163** 248
- [22] Tani J and Kido H 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 3236
- [23] Tani J and Kido H 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 6426
- [24] Chung D Y ,Hogan T and Brazis P 2000 *Science* **287** 1024
- [25] Ware R M and McNeill D J 1964 *Proc. Inst. Electr. Eng.* **111** 178
- [26] Ziman J M *et al* 1972 *Principles of the Theory of Solids*(Cambridge : Cambridge University Press)89
- [27] D Bilc *et al* 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 146403—1
- [28] Mandrus D *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **51** 4763
- [29] Sofo J O and Mahan G D 1994 *Phys. Rev. B* **49** 4546
- [30] Kim S W *et al* 2003 *Intermetallics* **11** 399

A first-principle study of electronic and geometrical structures of semiconducting β -FeSi₂ with doping *

Pan Zhi-Jun Zhang Lan-Ting[†] Wu Jian-Sheng

(Key Laboratory of the Ministry of Education for High Temperature Materials and Testing ,School of Materials Science and Engineering ,Shanghai Jiaotong University ,Shanghai 200030 ,China)

(Received 27 October 2004 ; revised manuscript received 21 March 2005)

Abstract

Firstly ,the electronic structure of β -FeSi₂ and the density of states (DOS) of subshells of Fe and Si were calculated . The calculations were carried out using the self-consistent full-potential linearized augmented plane wave method within the density functional theory . The general gradient approximation was used to treat the exchange and correlation potential . The DOS of β -FeSi₂ is mainly composed of d-shell electrons of Fe and p-shell electrons of Si . Secondly ,the stable atomic substitution positions of doping atoms were determined by calculating the total energies for Fe_{1-x}Co_xSi₂ and Fe(Si_{1-x}Al_x)₂ . The Fe atom at the Fe_{||} position and the Si atom at the Si_I position were preferentially substituted by Co and Al ,respectively . This preferential substitution is in good agreement with results of the existing publications . Finally ,the electronic structures of Fe_{1-x}Co_xSi₂ and Fe(Si_{1-x}Al_x)₂ were calculated and analyzed as well . The intrinsic relations between electronic structures of Fe_{1-x}Co_xSi₂ and Fe(Si_{1-x}Al_x)₂ and their respective thermoelectric properties including Seebeck coefficient ,electric conductivity and thermal conductivity were discussed in detail .

Keywords : first-principles , electronic structure , thermoelectric property , FeSi₂

PACC : 7120 , 7210 , 7215J , 7155D

* Project supported by Applied Materials Research and Development Foundation of Shanghai(Grant No.0317)and the National Natural Science Foundation of China(Grant No.50131030).

[†]E-mail :lantingzh@sjtu.edu.cn