

# $(\alpha, \beta, \gamma)$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 电子结构和光学性质研究

段永华<sup>1)2)†</sup> 孙勇<sup>1)</sup><sup>1)</sup> (昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)<sup>2)</sup> (昆明理工大学云南省新材料制备与加工重点实验室, 昆明 650093)

(2012 年 2 月 29 日收到; 2012 年 5 月 10 日收到修改稿)

基于第一性原理的密度泛函理论赝势平面波方法, 采用局域密度近似, 计算了不同结构的  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>,  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和  $\gamma$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的电子结构、态密度以及光学性质. 计算结果表明, Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 费米能级附近价带主要是由 Nb 的 4d 轨道及 Si 的 3s 和 3p 轨道贡献, 导带主要由 Nb 的 4d 轨道贡献; Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的光学性质具有各向异性的特征, 其零频介电常数  $\epsilon_1(0) = 207$ , 折射率  $n_0 = 13$ ; 在 15 eV 以上的高能区表现为无色透明.

**关键词:** Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, 第一性原理, 态密度, 光学性质

**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.-b, 78.20.-e, 78.20.Ci

## 1 引言

Nb-Si 基高温合金具有熔点高和相对密度低的特点, 有望克服镍基高温合金的工作温度障碍, 作为新一代高温结构材料已被广泛研究. 在 Nb-Si 基高温合金中含有大量的高温金属间化合物 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, 该化合物有严重的室温脆性, 导致合金的塑性差. 为了克服这种缺陷, 研究人员开发了 Nb<sub>ss</sub>/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 原位复合材料<sup>[1-5]</sup>. 固溶于材料中的 Nb<sub>ss</sub> 相增加了复合材料的韧性, 而金属间化合物则保证了其高温强度. 在此类研究中, 主要是采用合金或微合金化<sup>[6-8]</sup> 以及相稳定性控制<sup>[9]</sup>, 以达到复合材料韧性和高温强度的平衡. 为了改善 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的延展性, 通常需要多种合金化添加剂, 这些合金化元素一般以间隙或置换形式掺杂在 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. 这些合金化元素在 Nb<sub>ss</sub>/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 原位复合材料的替代位置影响着复合材料的电子结构以及力学性能. 在 Nb-Si 基高温合金中存在着不同结构的  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>,  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和  $\gamma$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相. 从铌-硅二元相图<sup>[10]</sup> 得知,  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相在较低温度下是稳定的, 而  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相具有高温稳定性. 只有少数研究者在特定情况下发现了  $\gamma$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相<sup>[1]</sup>.

目前, 对 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的研究主要集中在通过合金化改善其韧性的相关实验<sup>[11,12]</sup> 和第一性原理的理论研究<sup>[13-16]</sup>, 而对其固有性质的理论研究和可供参考的相关数据则很少. 与 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 同属难熔硅化物的 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的光学性质研究表明, Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的发光系数分别为 0.75 和 0.74, 与多数稀土元素的六硼化物的发光系数 (0.57—0.83) 相当, 说明难熔硅化物可用作发光材料<sup>[17]</sup>. 尚未见难熔硅化物 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 光学性质的相关报道. 本文采用基于第一性原理的赝势平面波方法, 对三种不同结构的 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 化合物的能带结构、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计算. 在电子结构的基础上, 对其机理进行了详细分析.

## 2 计算方法与模型

### 2.1 计算方法

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法<sup>[18]</sup>, 从第一性原理出发, 交换关联函数采用局域密度近似 (LDA). 选择超软赝势在倒格子空间中进行计算<sup>[19]</sup>, 分别将 Nb:4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>4</sup>5s<sup>1</sup> 和 Si:3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup> 当作

† E-mail: 19508150@sina.com.cn

价电子, 其他轨道的电子视为芯电子. 经测试  $\alpha$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ,  $\beta$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  和  $\gamma$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的 Brillouin 区  $K$  点分别取  $4 \times 4 \times 2$ ,  $3 \times 3 \times 5$  和  $4 \times 4 \times 6$ , 平面波截止能取 320 eV. 在处理电子弛豫时采用共轭梯度方法的密度混合方案<sup>[20]</sup>. 自洽循环计算的能量收敛值为  $1 \times 10^{-6}$  eV/atom, 各原子间相互作用力低于 0.01 eV/nm. 所有计算工作都在 CASTEP (Cambridge serial total energy package) 模块<sup>[21]</sup>上完成.

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  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  来描述. 通过计算占据态和非占据态波函数矩阵元可以得到介电函数虚部  $\varepsilon_2$ , 再利用 Kramers-Krönig 关系可求出介电函数实部  $\varepsilon_1$ , 进而导出折射率、吸收系数等其他光学常数<sup>[22]</sup>. 计算和分析中所依据的理论公式如下<sup>[23,24]</sup>:

$$\varepsilon_2 = \frac{\pi}{\varepsilon_0} \left( \frac{e}{m\omega} \right)^2 \sum_{V,C} \left\{ \int_{\text{BZ}} \frac{2dK}{(2\pi)^3} |a \cdot M_{CV}(K)|^2 \times \delta[E_C(K) - E_V(K) - \hbar\omega] \right\}, \quad (1)$$

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{2e}{\varepsilon_0 m^2} \sum_{V,C} \int_{\text{BZ}} \frac{2dK}{(2\pi)^3} \times \frac{|a \cdot M_{CV}(K)|^2}{[E_C(K) - E_V(K)]} \times \frac{\hbar^3}{[E_C(K) - E_V(K)]^2 - \hbar^2\omega^2}, \quad (2)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1]^{1/2}, \quad (3)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1]^{1/2}, \quad (4)$$

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + k^2(\omega)}{[n(\omega) + 1]^2 - k^2(\omega)}, \quad (5)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} = \frac{\varepsilon_2(\omega)\omega}{n(\omega)c}, \quad (6)$$

以上各式中,  $C, V$  分别代表导带和价带,  $\text{BZ}$  为第一布里渊区,  $K$  为倒格矢,  $|a \cdot M_{CV}(K)|^2$  为动量跃迁矩阵元,  $a$  为单位方向矢量,  $E_C(K)$ ,  $E_V(K)$  分别为导带和价带上的本征能级,  $\omega$  为角频率,  $n(\omega)$  为折射率,  $k(\omega)$  为消光系数,  $R(\omega)$  为反射系数,  $\alpha(\omega)$  为吸收系数.

## 2.2 晶体结构与模型

$\text{Nb}_5\text{Si}_3$  有三种结构, 即  $\alpha$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ,  $\beta$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  和  $\gamma$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  和  $\beta$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  都为四方晶系,

属于  $I4/mcm$  空间群; 而  $\gamma$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  晶体结构为六方晶系, 其空间群为  $P6_3/mcm$ .  $\alpha$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的晶格参数为  $a = b = 0.6557$  nm,  $c = 1.186$  nm;  $\beta$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的晶格参数为  $a = b = 1.002$  nm,  $c = 0.5069$  nm;  $\gamma$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的晶格参数为  $a = b = 0.7536$  nm,  $c = 0.5248$  nm<sup>[25]</sup>.  $\alpha$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  晶胞中的原子坐标分别为 Nb(0, 0, 0), Nb(0.166, 0.666, 0.15), Si(0, 0, 0.25) 和 Si(0.375, 0.875, 0)<sup>[26]</sup>;  $\beta$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  晶胞中的原子坐标分别为 Nb(0.074, 0.223, 0), Nb(0, 0.5, 0.25), Si(0, 0, 0.25) 和 Si(0.17, 0.67, 0)<sup>[27]</sup>;  $\gamma$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  晶胞中的原子坐标分别为 Nb(0.2473, 0, 0.25), Nb(0.333, 0.667, 0) 和 Si(0.6063, 0, 0.25). 它们的晶胞结构如图 1 所示, 其中黑色和灰色原子分别代表 Nb 原子和 Si 原子. 从图 1 可以看出,  $\alpha$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  和  $\beta$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  晶胞中含有 20 个 Nb 原子和 12 个 Si 原子;  $\gamma$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  晶胞中有 10 个 Nb 原子和 6 个 Si 原子.

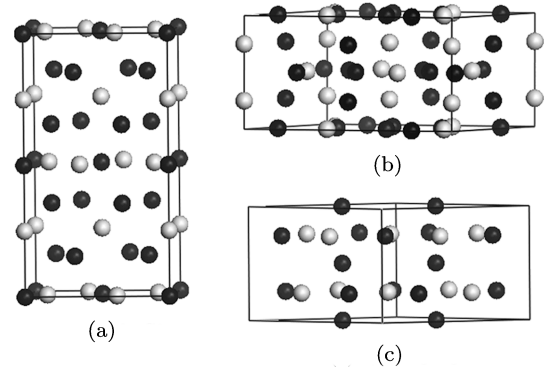


图 1  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的晶体结构 (a)  $\alpha$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ; (b)  $\beta$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ; (c)  $\gamma$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 结构参数优化

为了得到稳定的  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  结构模型, 在实验晶格常数的基础上对原胞体积和总能量进行了优化计算, 计算得到的稳定结构的  $\alpha$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ,  $\beta$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  和  $\gamma$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的晶格参数见表 1. 由表 1 可以看出, 几何优化后的理论晶胞参数与实验值十分接近, 误差小于 1.5%, 说明优化计算产生的结构畸变较小.

### 3.2 能带结构和态密度

在结构优化的基础上, 利用 LDA 处理交换关联泛函, 通过计算得到了  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的能带结

构、总体态密度和局域态密度. 赝势计算中涉及 Nb:4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>4</sup>5s<sup>1</sup> 和 Si:3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup> 轨道. 其费米能级附近的能带结构如图 2 所示, 图中虚线代表费米能级. 从图 2 可知, 三种不同晶体结构的 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 都不存在带隙, 电子很容易获得能量而跳跃至导带而导电. 能带结构图表明 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 费米能级附近 -12—0 eV 的价带区基本上可以分为两个

区域, 即 -6—0 eV 的上价带区, -11—-6 eV 的下价带区. 从图 2 中可以看到, 在费米面以下到 -12 eV 的价带区和费米面以上到 +4 eV 之间的导带区, α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 γ-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 分别共有 34 条价带能级和 9 条导带能级, 34 条价带能级和 15 条导带能级, 以及 34 条价带能级和 23 条导带能级.

表 1 结构优化后的 α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 γ-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的晶格参数

晶格参数		优化值	计算值 <sup>[13]</sup>	实验值	偏差 (%)
α-Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	<i>a</i> /nm	6.508	6.598	6.557 <sup>[28]</sup>	1.05
	<i>c</i> /nm	11.72	11.878	11.86 <sup>[28]</sup>	1.18
	<i>c</i> / <i>a</i>	1.801	1.800	1.808 <sup>[28]</sup>	0.38
β-Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	<i>a</i> /nm	9.926	10.062	10.020 <sup>[14]</sup>	0.94
	<i>c</i> /nm	4.995	5.050	5.069 <sup>[14]</sup>	1.46
	<i>c</i> / <i>a</i>	0.503	0.502	0.506 <sup>[14]</sup>	0.59
γ-Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	<i>a</i> /nm	7.455	7.541	7.536 <sup>[25]</sup>	1.07
	<i>c</i> /nm	5.195	5.257	5.248 <sup>[25]</sup>	1.01
	<i>c</i> / <i>a</i>	0.697	0.697	0.696 <sup>[25]</sup>	0.14

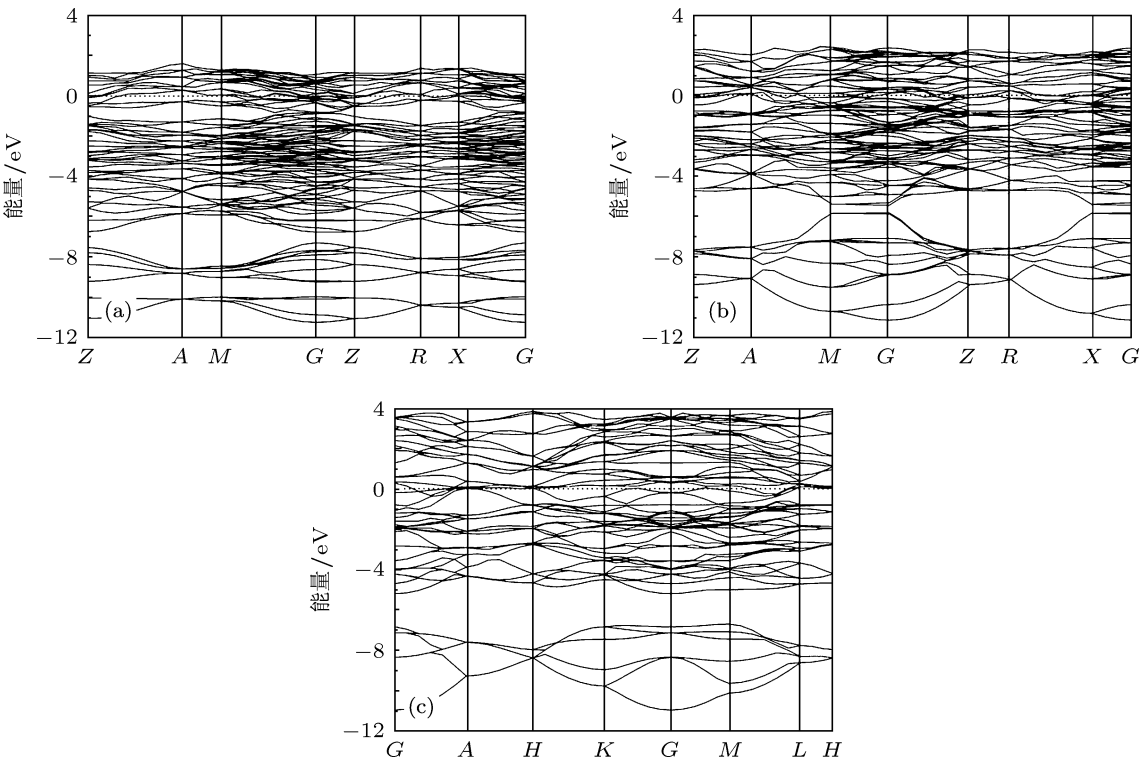


图 2 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的能带结构 (a) α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>; (b) β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>; (c) γ-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>

图3为计算得到的 $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 费米能级附近总态密度和分态密度图,图中虚线代表费米能级.显然, $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 费米能级附近 $-6\sim 0\text{ eV}$ 的上价带区主要由Nb的4d轨道贡献,Si的3p轨道有部分贡献; $-11\sim -6\text{ eV}$ 的下价带区主要由Si的3s轨道贡献; $0\sim 4\text{ eV}$ 的导带则主要由Nb的4d轨道贡献.因此, $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 费米能级附近价带主要是由Nb的4d轨道及Si的3s和3p轨道贡献.作为过渡金属硅化物, $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 费米面的价带存在Nb的d态电子和Si

的p态之间的强烈杂化,导致 $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 的载流子迁移率较大而具有超导性.有研究表明, $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 的超导转变温度大于 $20\text{ K}$ ;而 $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 是II型超导体,其超导转变温度仅为 $0.7\text{ K}$ <sup>[29]</sup>.此外,图3表明 $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ , $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 和 $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 的总态密度都存在一个d态的准带隙.如果电子的费米能级处于准带隙中,化合物的结构更稳定<sup>[30]</sup>. $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 的费米能及正好处于准带隙上,使其成为最稳定的化合物,这与Chen等<sup>[13]</sup>的计算结果一致.

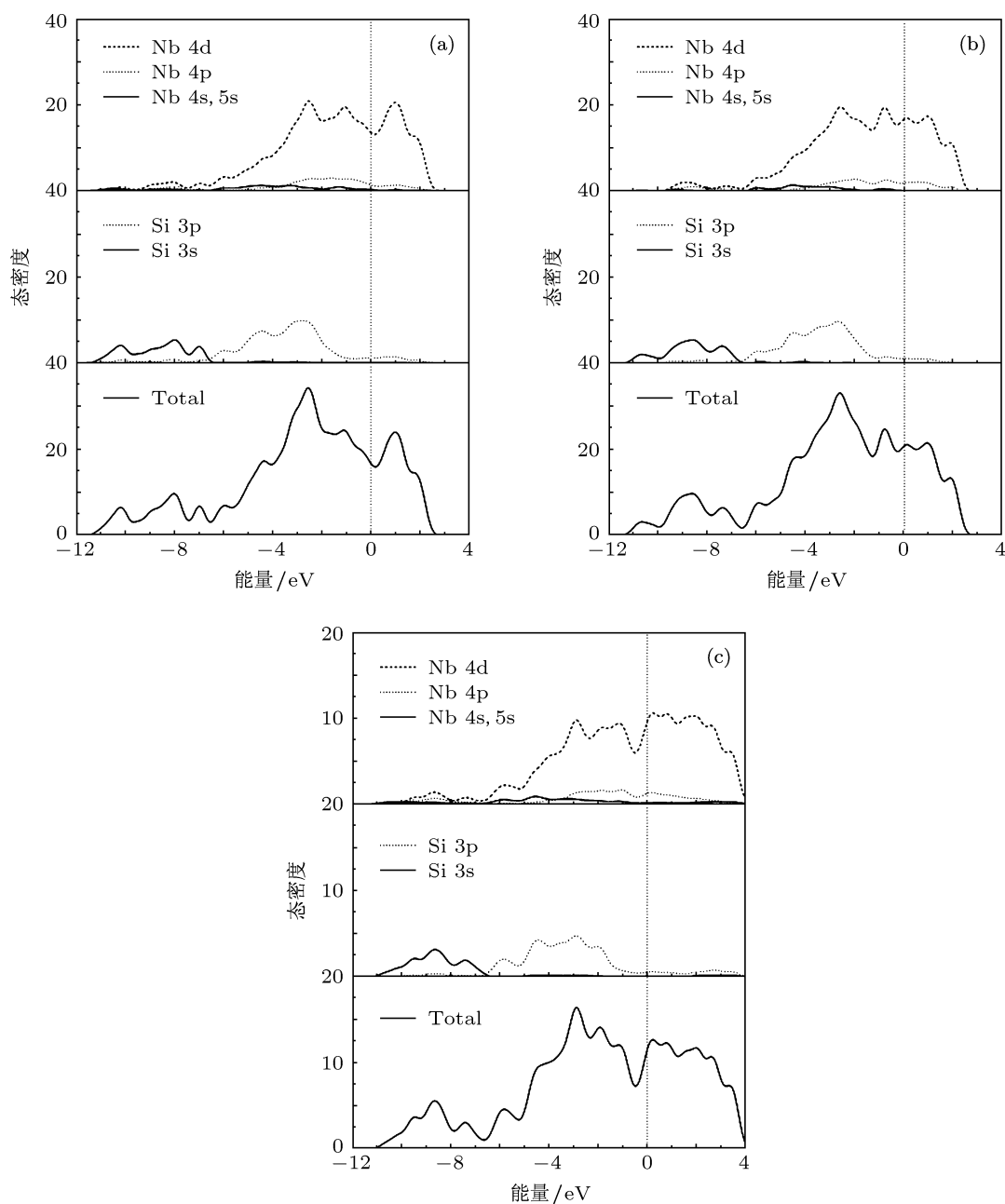


图3  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的总态密度及分态密度 (a)  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ ; (b)  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ ; (c)  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$

### 3.3 光学性质

#### 3.3.1 $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 复介电函数

晶体材料的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光谱信息. 图 4 是计算得到的  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的复介电函数实部  $\varepsilon_1$  和虚部  $\varepsilon_2$  的变化曲线, 实部和虚部各有三条曲线, 分别代表介电函数沿晶体三个主轴方向的分量. 从图 4 可以看出, 具有四方晶系结构的  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  和  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  以及具有六方晶系结构  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  的实部和虚部  $x$  与  $y$  方向重合, 而与  $z$  方向并不完全重合, 表明  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ ,  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  和  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  沿三个方向上的光学性质存在差别, 体现了  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  晶体的各向光学异性的特点.  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ ,  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  和  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  的  $\varepsilon_1$  在光子能量为零时最大, 它们的零频介电常数  $\varepsilon_1(0)$  约为 207,  $\varepsilon_1$  随着光子能量的增加逐渐减小, 在  $\varepsilon_2$  的下降沿达到极小值, 此时对应的光子能量分别为 1.97, 1.68 和 1.72 eV, 随后又逐渐增加, 在 1.20—13.70 eV 范围内  $\varepsilon_1 < 0$ , 从矢波方程  $\omega^2\varepsilon = c^2(K \cdot K)$  可知,

$\varepsilon_1 < 0$  意味着矢波  $K$  为虚数, 即光不能在此频域内传播.

图 4 中介电函数的虚部  $\varepsilon_2$  变化曲线表明,  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ ,  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  和  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  的  $\varepsilon_2$  随光子能量的增加呈先增大后减小的趋势, 在入射光能量为 0—8 eV 的范围内,  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ ,  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  和  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  的  $\varepsilon_2$  有明显的介电峰, 其峰位对应的光子能量分别为 0.91, 0.88 和 0.92 eV, 这是由能级间的电子跃迁所产生的:  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  的  $\varepsilon_2$  位于 0.91 eV 处的介电峰对应于能带结构图 2(a) 中  $M$  点的第 36 条能级 (从图 2 中能量最低的价带依次往上数) 到  $M$  点的第 39 条能级的带间跃迁;  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  的  $\varepsilon_2$  位于 0.88 eV 处的介电峰对应于能带结构图 2(b) 中  $G$  点的第 40, 41 条能级到  $G$  点的第 43 条能级的带间跃迁;  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  的  $\varepsilon_2$  位于 0.92 eV 处的介电峰对应于能带结构图 2(c) 中的  $H$  点第 37 条能级到  $H$  点的第 39 条能级的带间跃迁. 结合态密度图 3 可知,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  能级间的电子跃迁均主要来源于 Nb 的 4d 轨道上的电荷转移.

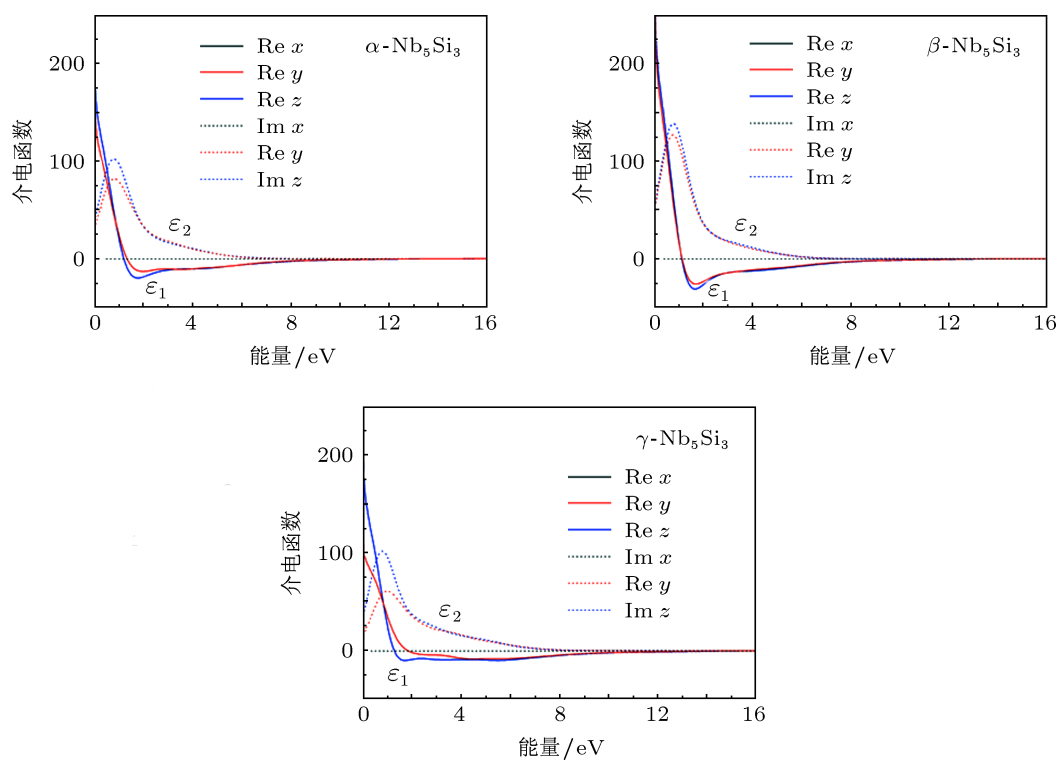


图 4  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的复介电函数

### 3.3.2 $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 复折射率

分别取  $\varepsilon_1$  和  $\varepsilon_2$  三个主轴方向的平均分量的平均值, 由 (3) 和 (4) 式计算得到  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的复折射率, 如图 5 所示. 图 5 中实部折射率  $n$  是描述材料光学性质的重要参数之一, 虚部消光系数  $k$  是直接描述电磁波在材料内部衰减情况的参数. 与图 4 对比发现,  $n$  和  $k$  随光子能量的变化趋势分别和复介电函数的实部  $\varepsilon_1$  和虚部  $\varepsilon_2$  的变化

趋势相似.  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ ,  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  和  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  的折射率  $n_0$  约为 13.  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ ,  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  和  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  的消光系数  $k$  随着光子能量的增加呈先增大后减小的趋势, 在 1 eV 附近达到峰值, 此后随光子能量增大  $k$  值逐渐减小, 在 15 eV 左右减小到零. 表明当光子能量为 15 eV 左右时达到  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的固有振荡频率, 此时表征吸收的光学参量再次趋近于零,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  将表现为紫外光学透明的特征.

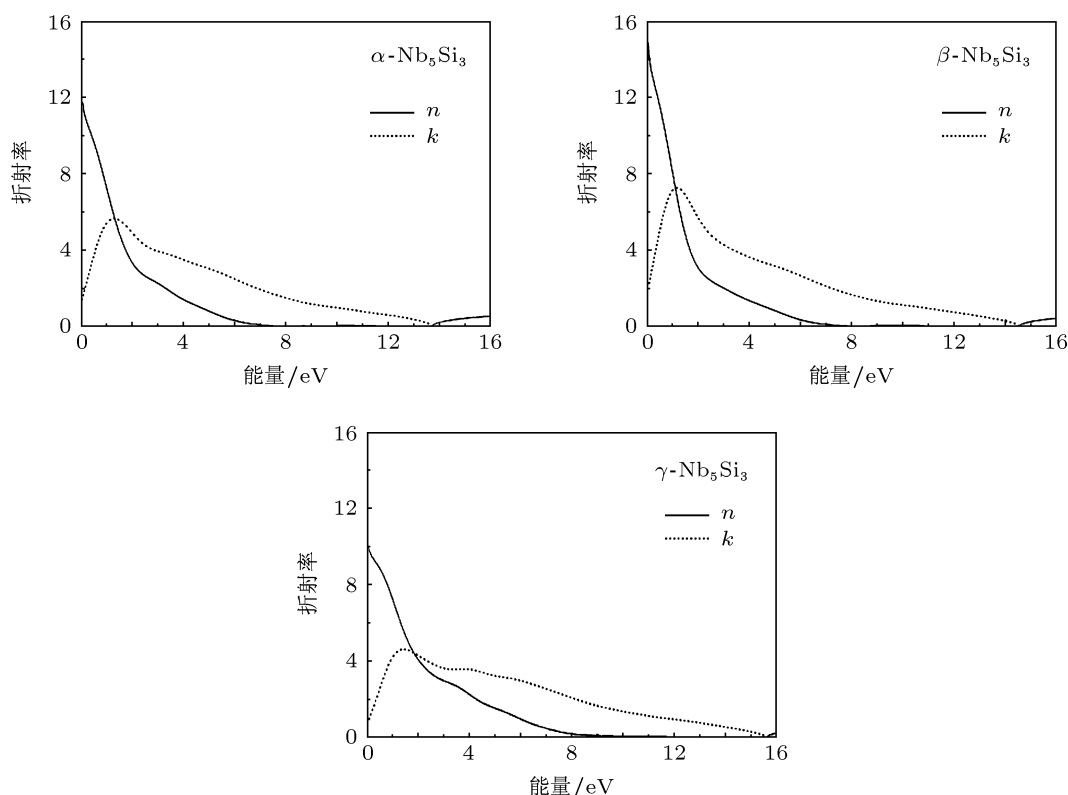


图 5  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的复折射率

### 3.3.3 $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 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式 (6), 可以得到  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的吸收系数 (图 6). 由图 6 可知, 三种  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  晶体的吸收系数呈先增大后减小的趋势, 0.5—12 eV 的能量范围内吸收系数数量级达到  $10^5$  以上, 为强吸收区, 这正是从介电函数预测的结果;  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ ,  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  和  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  分别在能量达到 5.38, 5.55 和 6.43 eV 时吸收系数达到峰值, 峰值分别为  $2.48 \times 10^5$ ,  $2.61 \times 10^5$  和  $2.94 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ; 随着光子能量的增加, 它们的吸收系数逐渐减小, 在能量大于 15 eV 时, 吸收系数减小到零. 表明三种  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  晶体在此频域内对光

的吸收为零, 应该表现为无色透明.

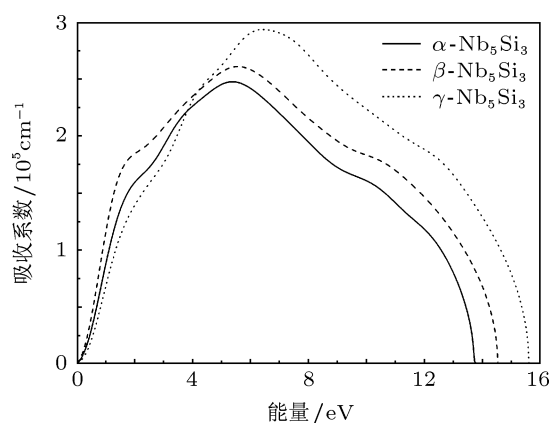


图 6  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的吸收系数

### 3.3.4 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 反射谱

图 7 为本文计算得到的 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的反射率. 可以看出, Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的反射率在光子入射能量为 0—15 eV 区间呈波浪式增加, 在 15 eV 附近达到最大值, 随后随光子能量的增加急剧下降. Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的反射谱对应的带间跃迁主要发生在 0—15 eV 能量范围内, 在此频域内 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的反射率达到 70% 以上, 在能量为 15 eV 左右甚至高达 99% 以上. 在这一能量范围 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 呈现出金属反射特性, 具有高反射特性, 折射率最低, 入射光大部分被反射. 表明 Nb 的 4d 电子具有很深的能级, 这与计算的能带结构和态密度是一致的. 而 15 eV 以上的范围反射率很低, 结合吸收谱分析结果, 得出 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 在此波段表现为光学透明.

此外, 图 7 中光子入射能量为 0—4 eV 区间的 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 反射率曲线表明, 在光子能量分别为 0.90, 0.89 和 0.93 eV 附近,  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>,  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和  $\gamma$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的反射率出现最大值. 与图 4 对比, 这些反射峰与介电峰峰位完全对应. 反射谱是能带体系的最直接的表现形式, 反射谱峰归属于不同的带间跃迁, 都是固体电子在光电磁波场微扰作用下发生带间跃迁的宏观表现, 即反射峰跃迁机制与介电

谱吸收峰跃迁机制相一致.

根据 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的反射率的计算结果可知, Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的价带电子态不是均匀分布的. 结合态密度图 3 可看出, 在费米面附近其价带电子态约 90% 以上是由 Nb 的 4d 态电子贡献的, 表明 Nb 的 4d 电子在该处表现出较强的局域化特征, 这对 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的电子结构及成键特性具有重要影响.

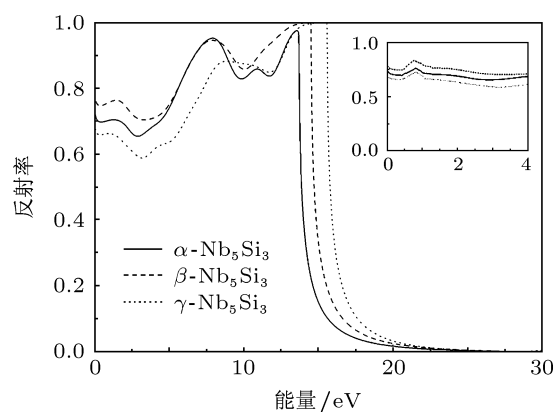


图 7 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的反射率

### 3.3.5 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 光电导率与损失函数

图 8 为 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的复光电导率, 可以看出, Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的光电导率的实部在能量大于 15 eV 的范

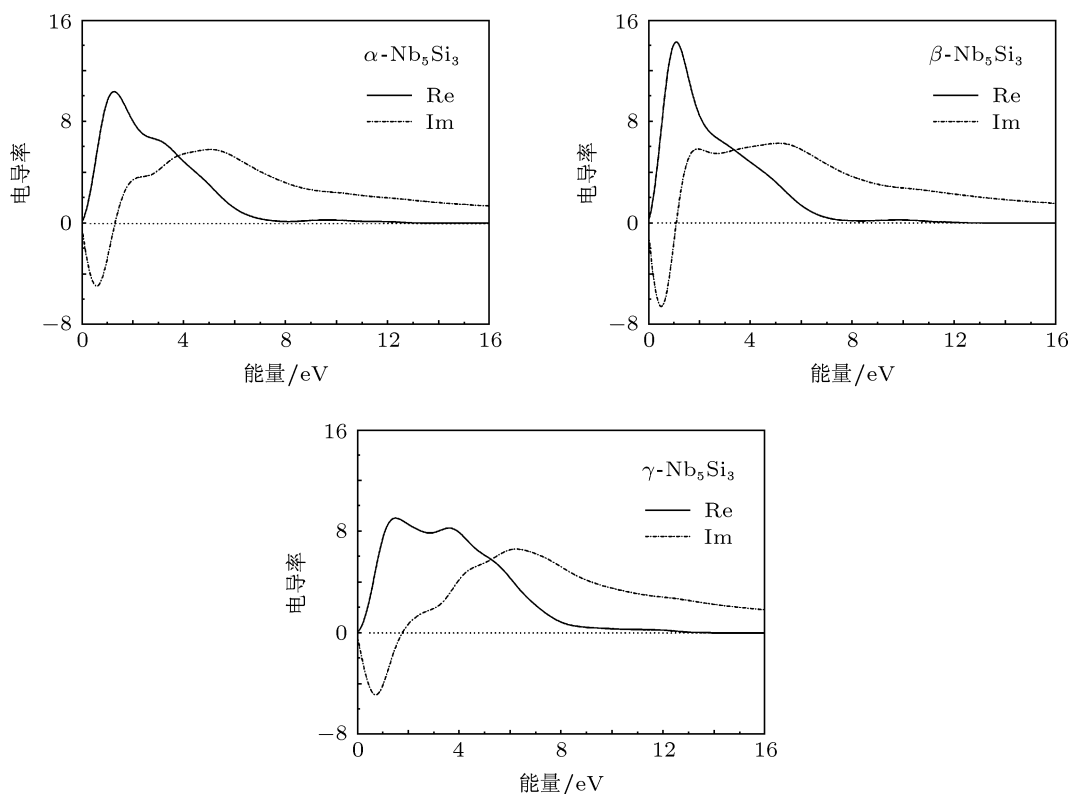


图 8 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的光电导率

围内为零, 其峰值出现在 1 eV 附近, 与前面的消光系数的峰值出现的位置完全对应.

从介电函数可以进一步得到材料的电子能量损失函数来描述电子通过均匀的电介质时能量的损失情况. 计算公式为

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}, \quad (7)$$

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  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的电子能量损失函数. 由图 9 可知,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  最大的能量损失峰大约在 15 eV 附近, 它对应于  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  体相等离子体边缘能量.

## 4 结 论

本文基于第一性原理的赝势平面波方法, 采用局域密度近似系统地计算了三种不同晶体结构的  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的电子结构和光学性质. 理论计算结果

表明:  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  费米能级附近价带主要是由 Nb 的 4d 轨道及 Si 的 3s 和 3p 轨道贡献, 导带主要由 Nb 的 4d 轨道贡献. 介电函数的计算表明,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的光学性质具有各向异性的特征, 其零频介电常数  $\varepsilon_1(0) = 207$ , 折射率  $n_0 = 13$ ; 在 15 eV 以上的高能区表现为无色透明.

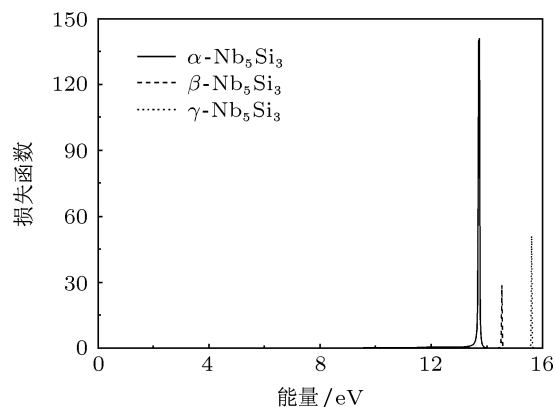


图 9  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  的损失函数

- [1] Kim J H, Tabaru T, Hirai H, Kitahara A, Hanada S 2003 *Scr. Mater.* **48** 1439
- [2] Li W, Yang H B, Shan A D, Zhang L T, Wu J S 2006 *Intermetallics* **14** 392
- [3] Li Y L, Ma C L, Zhang H, Miura S 2011 *Mater. Sci. Eng. A* **528** 5772
- [4] Fu Y M, Liu W, Zong W, Sha J B 2012 *Procedia Eng.* **27** 1152
- [5] Lu Y Y, Zhang J, Tian L X, Li Y L, Ma C L 2011 *Rare Metals* **30** 335
- [6] Qu S Y, Han Y F, Kang Y W 2009 *Sci. China E* **52** 37
- [7] Wang Y Y, Li S S, Wu M L, Han Y F 2011 *Rare Metals* **30** 326
- [8] Xiong B W, Long W Y, Chen Z, Wan H, Yan Y W 2009 *Rare Metal Mater. Eng.* **38** 1112 (in Chinese) [熊博文, 龙文元, 陈哲, 万红, 严有为 2009 稀有金属材料与工程 **38** 1112]
- [9] Miura S, Tanahashi T, Mishima Y, Mohri T 2010 *Mater. Sci. Forum* **654-656** 444
- [10] Fernandes P B, Coelho G C, Ferreira F, Nunes C A, Sundman B 2002 *Intermetallics* **10** 993
- [11] Sekido N, Miura S, Yamabe-Mitarai Y, Kimura Y, Mishima Y 2010 *Intermetallics* **18** 841
- [12] Stewart B, Kumar R S 2011 *Undergraduate Research Opportunities Program* Las Vegas, USA, August 9, p3
- [13] Chen Y, Shang J X, Zhang Y 2007 *Phys. Rev. B* **76** 184204
- [14] Kang Y W, Han Y F, Qu S Y, Song J X 2009 *Chin. J. Aeronautics* **22** 206
- [15] Chen Y, Shang J X, Zhang Y 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 016215
- [16] Shang J X, Guan K, Wang F H 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 085004
- [17] Yi D Q, Du R X, Cao Y 2001 *Acta Metal. Sin.* **37** 1121 (in Chinese) [易丹青, 杜若昕, 曹昱 2001 金属学报 **37** 1121]
- [18] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [19] Vanferbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [20] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [21] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [22] Pan L, Lu T C, Su R, Wang Y Z, Qi J Q, Fu J, Zhang Y, He D W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 027101 (in Chinese) [潘磊, 卢铁城, 苏锐, 王跃忠, 齐建起, 付佳, 张巍, 贺瑞威 2012 物理学报 **61** 027101]
- [23] Huang K 1988 *Solid-State Physics* (Beijing: Higher Education Press) (in Chinese) [黄昆 1988 固体物理 (北京: 高等教育出版社)]
- [24] Shen X C 2002 *The Spectrum and Optical Property of Semiconductor* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质 (第二版) (北京: 科学出版社)]
- [25] Schachner H, Cerwenka E, Nowotny H 1954 *Monatsch. Chem.* **85** 245
- [26] Mendiratta M G, Lewandowski J J, Dimiduk D M 1991 *Metall. Trans. A* **22** 1573
- [27] Pearson W B 1958 *A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys* (London: Pergamon Press)
- [28] Parthe E, Lux B, Nowotny H 1955 *Monatshefte Fuer Chemie* **86** 859
- [29] Willis J O, Waterstrat R M 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 2863
- [30] Sun Z M, Ahuja R, Schneider J M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 224112.



# Electronic structure and optical properties of $(\alpha, \beta, \gamma)$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>

Duan Yong-Hua<sup>1)2)†</sup> Sun Yong<sup>1)</sup>

1) (Faculty of Material Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

2) (Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(Received 29 February 2012; revised manuscript received 10 May 2012)

## Abstract

Based on the first-principles density functional theory, the electronic structures, densities of states and optical properties of the structures  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>,  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> are calculated by using the local density approximation and plane wave pseudopotential method. The calculation results show that the valence band of Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> near the Fermi energy is composed of Nb 4d, Si 3s, 3p orbits and the conduction band is comprised mainly of Nb 4d orbit; the optical properties of Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> possess anisotropic characteristics, the static dielectric function  $\varepsilon_1(0)$  of Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> is about 207, and the refractive index  $n_0$  is 13. Their absorptions in a range above 15 eV approach to zero, showing the optical transparent behaviors.

**Keywords:** Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, first-principles, density of states, optical properties

**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.-b, 78.20.-e, 78.20.Ci

---

† E-mail: 19508150@sina.com.cn