

# OsSi<sub>2</sub> 电子结构和光学性质的研究\*

李旭珍 谢 泉<sup>†</sup> 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)

(2009 年 8 月 1 日收到; 2009 年 8 月 8 日收到修改稿)

采用基于第一性原理的密度泛函理论赝势平面波方法, 对正交相 OsSi<sub>2</sub> 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 0.813 eV; 其价带主要由 Os 的 5d 和 Si 的 3p 态电子构成; 导带主要由 Si 的 3s, 3p 以及 Os 的 5d 态电子构成; 静态介电常数  $\epsilon_1(0) = 15.43$ ; 折射率  $n = 3.93$ . 并利用计算的能带结构和态密度分析了 OsSi<sub>2</sub> 的介电函数、吸收系数、折射率、反射率、光电导率和能量损失函数的计算结果, 为 OsSi<sub>2</sub> 的设计与应用提供了理论依据.

**关键词:** OsSi<sub>2</sub>, 第一性原理, 电子结构, 光学性质

**PACC:** 7115H

## 1. 引 言

半导体材料是支撑电子信息产业发展的支柱, 20 世纪, 我们已经生产了各种有用的半导体器件. 上世纪 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. 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, 它具有很高的热容量, OsSi<sub>2</sub> 的具有相当好的晶体性质的多晶样品可以通过机械合金技术得到; 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>[1-4]</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. 1997 年, Filonov 等人<sup>[1]</sup> 用 Muffin-Tin 球轨道法

(LMTO) 计算得出的带隙值为 0.95 eV; 2001 年, Migas 等人<sup>[2]</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, 而 1996 年 van Ek 等用同样的方法计算得出的带隙值为 0.06 eV<sup>[5]</sup>.

目前, 国内对 OsSi<sub>2</sub> 的电子结构的理论和实验研究工作几乎尚未开展, 虽然在国外关于它的理论研究有相关报道, 但是在光学性质的理论研究方面报道了介电函数和反射率. 本文采用基于第一性原理的赝势平面波方法, 对 OsSi<sub>2</sub> 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, 并对其结果进行了详细分析.

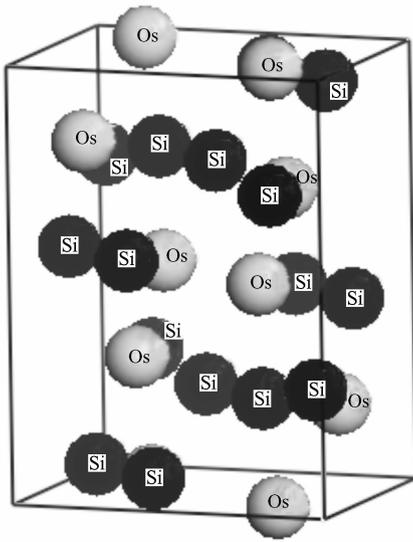
## 2. 理论模型和计算方法

### 2.1. 理论模型

半导体 OsSi<sub>2</sub> 属于正斜方晶结构的 Cmca 空间群. 它的原胞总共有 24 个原子, 其中包括八个锇和十六个硅原子. OsSi<sub>2</sub> 的晶格参数  $a$ ,  $b$ ,  $c$  分别选为 1.014, 0.811 和 0.822 nm. 晶胞结构如图 1 所示.

\* 国家自然科学基金(批准号:60566001, 60766002), 科技部国际合作专项项目(批准号:2008DFA52210), 贵州省信息产业厅项目(批准号:0831)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: qxie@gzu.edu.cn

图1 正交相 OsSi<sub>2</sub> 的晶胞结构示意图

## 2.2. 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)<sup>[6]</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, 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<sup>[7-10]</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  $E_{\text{cut}} = 380 \text{ eV}$ , 迭代过程中的收敛精度为  $5 \times 10^{-7} \text{ eV}$ . 选取局域密度近似 (LDA) 来处理交换关联能部分, 交换关联势采用超软 (ultrasoft) 赝势<sup>[11]</sup>, 布里渊区积分采用 Monkhorz-Pack<sup>[12]</sup> 形式的高对称特殊  $k$  点方法, 能量计算都在倒易空间中进行.

## 3. 计算结果和讨论

### 3.1. 体系优化

为了得到体系的稳定结构, 在 OsSi<sub>2</sub> 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 OsSi<sub>2</sub> 的晶格常数  $a, b, c$ . 表 1 是 OsSi<sub>2</sub> 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原胞参数与实验值比较接近, 误差在 3.5% 左右.

表 1 OsSi<sub>2</sub> 正交结构的原胞优化后的晶格常数

物理参量	实验值	理论值	误差/%
$a/\text{nm}$	0.649	0.626	3.5
$b/\text{nm}$	0.649	0.626	3.5
$c/\text{nm}$	0.822	0.813	1.1

### 3.2. 电子结构

晶体的电子结构一般包括能带结构、态密度<sup>[13]</sup>. 在结构优化的基础上, 利用 LDA 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 OsSi<sub>2</sub> 沿布里渊区高对称点方向的能带结构. 图 2 为 OsSi<sub>2</sub> 费米面附近的能带结构的片断, 从图 2 可以看到, 在费米面与  $-4 \text{ eV}$  和  $4 \text{ eV}$  之间分别构成 OsSi<sub>2</sub> 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, OsSi<sub>2</sub> 的能带在价带的  $G$  点和  $Z$  点之间得到最大值  $0 \text{ eV}$ , 而在导带的  $Y$  点取得最小值  $0.813 \text{ eV}$ , 因此 OsSi<sub>2</sub> 表现出间接带隙半导体的性质, 带隙宽度  $E_g = 0.813 \text{ eV}$ . 这个计算结果与其他理论计算结果<sup>[1,2]</sup> 比较近似.

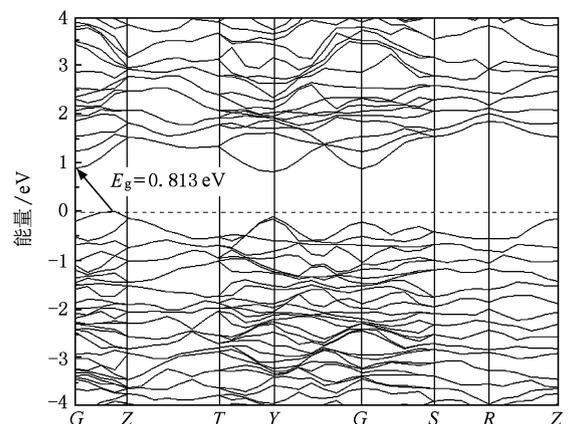
图 2 OsSi<sub>2</sub> 的能带结构

图 3 为 OsSi<sub>2</sub> 的总态密度图和部分态密度图. 由图可知, 在电子能量较小的范围 (对应于能带结构图中位于  $-15 \sim -7 \text{ eV}$  范围之间的下价带区),

OsSi<sub>2</sub> 的能态密度曲线主要由 Si 的 3s 与 3p 电子的能态密度构成;在 -7 eV 到费米面处(对应于能带结构中位于 -7—0 eV 范围之间的上价带区)的能态密度曲线,则主要由 Os 的 5d 态电子和 Si 的 3p 态电子的能态密度构成;在电子能量为 0—5 eV 范围内(对应于能带结构图中位于 0—5 eV 范围之间

的导带区)的态密度曲线则主要由 Os 的 5d 态电子及 Si 的 3p,3s 态电子的能态密度构成. 综合起来看,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. 由此可以看出,OsSi<sub>2</sub> 的电传输性质及载流子类型主要由 Os 的 5d 层电子及 Si 的 3p 层电子决定.

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

	$G$	$Z$	$T$	$Y$	$G$	$S$	$R$	$Z$
$E_V/\text{eV}$	-0.203	-0.136	-0.521	-1.001	-0.203	-0.412	-0.540	-0.136
$E_C/\text{eV}$	0.883	1.533	1.344	0.813	0.883	1.537	1.843	1.533

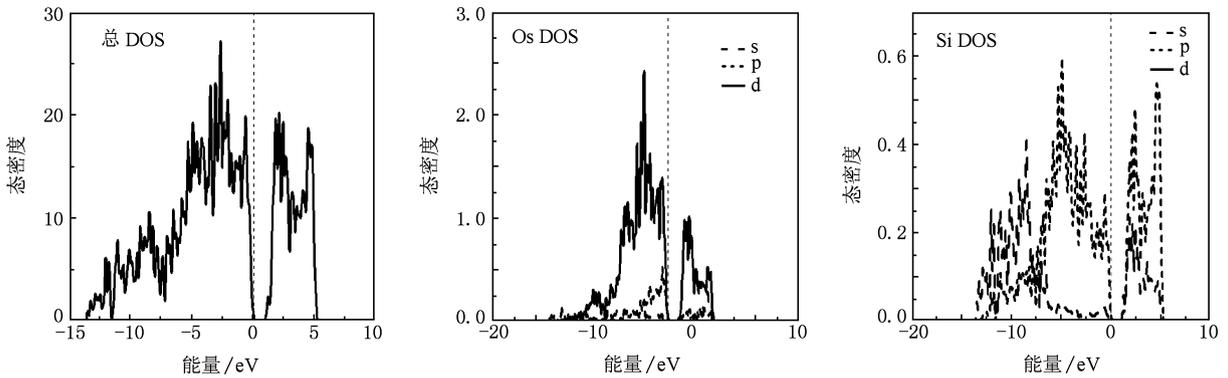


图 3 OsSi<sub>2</sub> 的总态密度及 Os, Si 的部分态密度

### 3.3. 光学性质

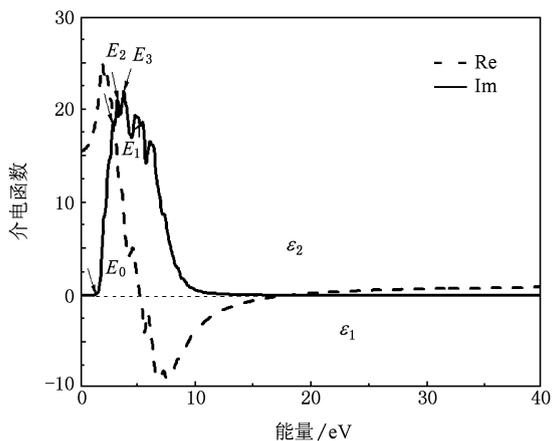
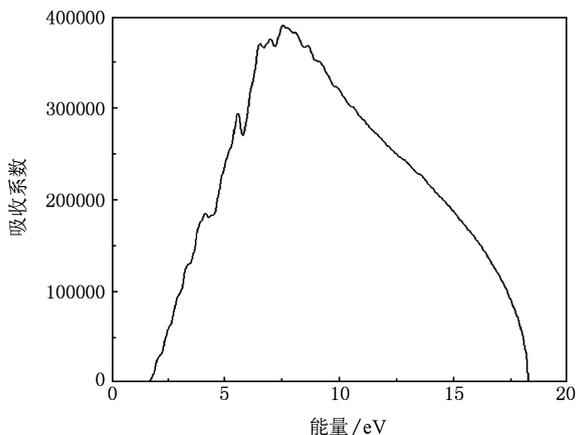
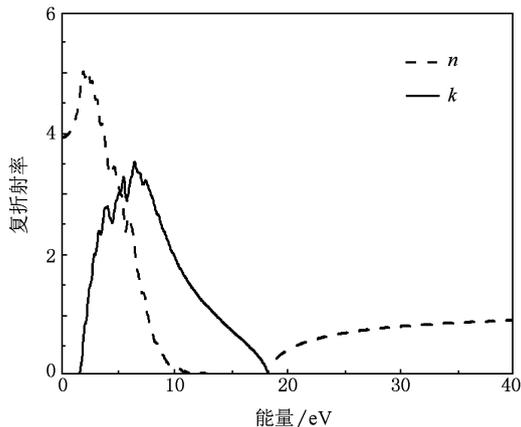
#### 3.3.1. OsSi<sub>2</sub> 复介电函数

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<sup>[14]</sup>,体系在较小波矢下对光场的线性响应由复介电常数  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  的虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  决定<sup>[15]</sup>. OsSi<sub>2</sub> 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 OsSi<sub>2</sub> 的能带结构和态密度来解释,基于第一性原理的赝势平面波方法,我们计算出了 OsSi<sub>2</sub> 的介电函数的实部  $\varepsilon_1$  和虚部  $\varepsilon_2$ . 图 4 为理论计算的 OsSi<sub>2</sub> 的介电函数的实部  $\varepsilon_1$  和虚部  $\varepsilon_2$  随光子能量变化的曲线图. 从图 4 可以看出计算得到的静态介电常数  $\varepsilon_1(0) = 15.43$ . 在能量为 1.01 eV 处  $\varepsilon_2$  达到第一峰值,  $\varepsilon_2(\omega)$  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—5 eV 内范围内,图 4 对 OsSi<sub>2</sub> 的介电函数虚部标示了 4 个介电峰:  $E_0, E_1, E_2, E_3$ , 对应的光子能量分别为

1.01 eV, 3.25 eV, 3.80 eV, 4.80 eV, 分别对应了图 2 中  $G$  点的第 96 条能级(从图 2 中能量最低的价带依次往上数)到  $G$  点的第 97 条能级的带间跃迁;  $Z$  点的第 96 条能级到  $T$  点的第 109 条能级的带间跃迁;  $G$  点的第 93 条能级到  $S$  点的第 107 条能级的带间跃迁;  $G$  点的第 95 条能级到  $G$  点的第 116 条能级的带间跃迁.

#### 3.3.2. OsSi<sub>2</sub> 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 OsSi<sub>2</sub> 的吸收系数(图 5). 由图 5 可知,从吸收谱中可以看出能量为 0—20 eV 范围内,在能量低于 1.01 eV 以及能量大于 18.55 eV 的范围 OsSi<sub>2</sub> 对光的吸收为零,表明在波长大于 1228 nm 和波长小于 66.66 nm 的范围是透明的. 吸收系数在能量为 7.55 eV 处达到最大峰值 389937.6  $\text{cm}^{-1}$ , 能量大于 7.55 eV 时吸收系数随着光子能量的增加逐渐减小,能量达到 18.59 eV 时吸收系数减小到零.

图4 OsSi<sub>2</sub> 的介电函数的实部  $\epsilon_1$  和虚部  $\epsilon_2$ 图5 OsSi<sub>2</sub> 的吸收系数图6 OsSi<sub>2</sub> 的复折射率

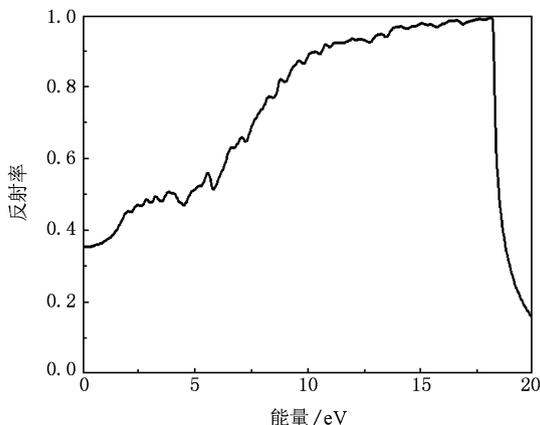
### 3.3.3. OsSi<sub>2</sub> 复折射率

由复折射率和介电函数的关系  $\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2$ ,  $\epsilon_2 = 2n\kappa$ , 得到 OsSi<sub>2</sub> 复折射率(图6). 折射率  $n_0 =$

3.93.  $n$  的最大峰值处对应的光子能量的值为 2.34 eV, 光子能量大于 2.34 eV 后折射率逐渐减小. 与吸收系数相对应, OsSi<sub>2</sub> 的消光系数在能量低于 1.01 eV 以及能量大于 18.55 eV 的范围内为零,  $\kappa$  的最大峰值处对应的光子能量的值为 6.49 eV, 能量大于 6.49 eV 时消光系数随光子能量的增加而减小, 在光子能量达到 18.59 eV 时消光系数  $\kappa$  减小到零. 当光子能量大于 18.59 eV 时, 入射光频率大于等于固有振荡频率, 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, OsSi<sub>2</sub> 再次转变为透明的. 同时, 消光系数在带边表现出强烈的吸收特征.

### 3.3.4. OsSi<sub>2</sub> 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  $R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$ , 从 OsSi<sub>2</sub> 的反射谱(图7)中可以看出, 当能量为 18.09 eV 时, 反射率趋近于 1, 这是由于在这一能量范围 OsSi<sub>2</sub> 呈现出金属反射特性, 入射的光大部分被反射了, 对应折射率  $n$  的值趋于零. 这表明 Si 的 3s, 3p 与 Os 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.

图7 OsSi<sub>2</sub> 的反射率

### 3.3.5. OsSi<sub>2</sub> 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. 从 OsSi<sub>2</sub> 复光电导率(图8)的变化曲线可以看出, OsSi<sub>2</sub> 的光电导率的实部在能量低

于 1.014 eV 和能量大于 18.55 eV 的范围内为零, 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.

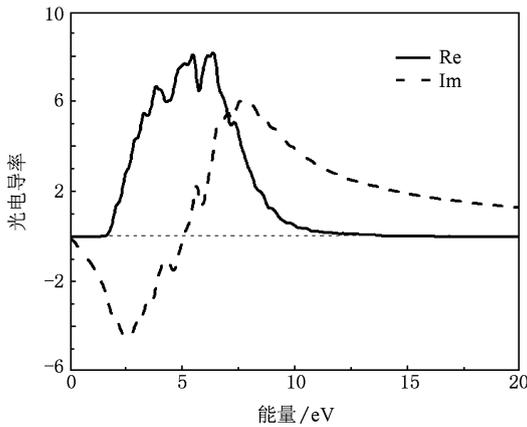


图 8 OsSi<sub>2</sub> 的光电导率

### 3.3.6. OsSi<sub>2</sub> 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(图 9)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. 从 OsSi<sub>2</sub> 损失函数的变化曲线可以

看出最大的能量损失峰大约在 18.24 eV 处, 它对应于 OsSi<sub>2</sub> 体相等离子体边缘能量, 在能量小于 1.37 eV 时 OsSi<sub>2</sub> 的电子能量损失为零.

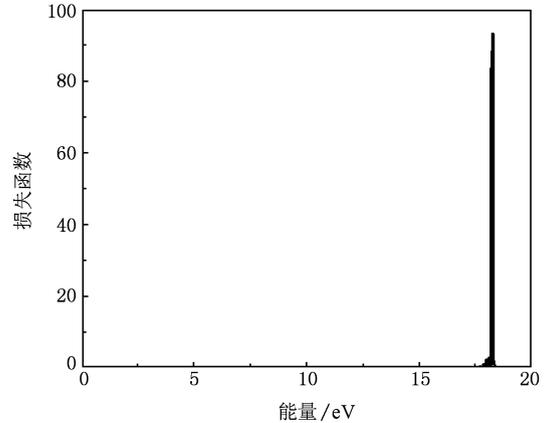


图 9 OsSi<sub>2</sub> 损失函数

## 4. 结 论

本文使用基于第一性原理的密度泛函理论赝势平面波方法对正交相 OsSi<sub>2</sub> 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 OsSi<sub>2</sub> 是具有能隙为 0.813 eV 的间接带隙半导体; 其价带主要由 Os 的 5d 和 Si 的 3p 态电子构成; 导带主要由 Si 的 3s, 3p 以及 Os 的 5d 态电子构成; 静态介电常数静态介电函数  $\epsilon_1(0) = 15.43$ ; 折射率  $n = 3.93$ .

[1] Filonov A B, Migas D B, Shaposhnikov V L, Dorozhkin N N, Borisenko V E, Lange H 1997 *Applied Physics Letters* **70** 996  
 [2] Migas D B, Leo Miglio, Henrion W, Rebiën M, Marabelli F, Cook B A, Shaposhnikov V L, Borisenko V E 2001 *Physical Review* **64** 0752081  
 [3] Benoit Minisini, Jens Roetting, Francois Tsobnang 2008 *Comput. Mater. Sci.* **70** 058  
 [4] Filonov A B, Migas D B, Shaposhnikov V L, Dorozhkin N N, borisenko V E, Heinrich A, Lange H 1999 *Physical Review* **60** 16494  
 [5] van Ek J, Turchi P E A, Sterne P A 1996 *Physical Review B* **54** 7897  
 [6] Segall M D, Philip Lindan J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Physical Review: Condense Matter* **14** 2717

[7] Broyden C G 1970 *J. Inst. Math. Appl.* **6** 222  
 [8] Fletcher R 1970 *Computer Journal* **13** 317  
 [9] Goldfarb D 1970 *Math. Comput.* **24** 23  
 [10] Shanno D F 1970 *Math. Comput.* **24** 647  
 [11] Vanderbilt D 1990 *Physical Review B* **41** 7892  
 [12] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Physical Review B* **13** 5188  
 [13] Dang S H, Li C X, Han P D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6 (in Chinese) [党随虎、李春霞、韩培德 2009 物理学报 **58** 6]  
 [14] Sheng X C 1992 *The Spectrum and Optical Property of Semiconductor* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [沈学础 1992 半导体光谱和光学性质(第 7 版)(北京: 科学出版社)]  
 [15] Feng J, Xiao B, Chen J C 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 10 (in Chinese) [冯 晶、肖 冰、陈敬超 2007 物理学报 **56** 10]

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

Li Xu-Zhen Xie Quan<sup>†</sup> Chen Qian Zhao Feng-Juan Cui Dong-Meng

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

(Received 1 August 2009; revised manuscript received 8 August 2009)

## Abstract

Electronic structure, densities of states and optical properties of orthorhombic OsSi<sub>2</sub> was calculated by the first-principle density function theory pseudopotential method. The calculated results show that OsSi<sub>2</sub> is an indirect semiconductor with the band gap of 0.813 eV, the valence bands of OsSi<sub>2</sub> are mainly composed of Os 5d and Si 3p, the conduction bands are mainly composed of Si 3p, 3s as well as Os 5d. The static dielectric function  $\epsilon_1(0)$  is 15.43, the reflectivity  $n_0$  is 3.93. Furthermore, the dielectric functions, refractivity index, reflectivity, absorption, conductivity and loss function of OsSi<sub>2</sub> are analyzed in terms of the calculated band structure and densities of states. The results offer theoretical data for the design and application of OsSi<sub>2</sub>.

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

**PACC:** 7115H

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60566001, 60766002), the Special Foundation for International Cooperation of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2008DFA52210), the Foundation of the Information Industry of Guizhou Province, China (Grant No. 0831).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: qxie@gzu.edu.cn