

文章编号: 1673-5196(2015)04-0024-07

铈掺杂氮化硅电子结构及其光学性能的第一性原理

力一轩¹, 张 飞², 郭 鑫², 尹建波², 卢学峰²

(1. 内蒙古第一机械集团有限公司, 内蒙古 包头 014032; 2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用密度泛函理论下的平面波赝势方法和广义梯度近似, 计算稀土元素铈掺杂氮化硅体系的电子结构及其光学性能. 结果表明: 随掺杂浓度的提高, 能带密度逐渐增加, 带隙逐渐减小, 分别为 1.609、1.117、0.655 eV, 接近半导体带隙特征; 差分电荷密度图表明, 随掺杂浓度的提高, 铈与氮成键的共价性逐渐降低, 离子性逐渐升高, 并通过布居值得到验证; 掺杂一个铈原子体系在低能区的介电常数和损耗较小, 表明其作为电介质材料在光电器件应用中可体现较长的使用寿命, 同时在可见光区具有低的吸收系数和反射率, 呈现“透明型”性质, 说明光在该体系中更容易传播, 也表明其作为光学元件具有潜在的应用前景.

关键词: 稀土掺杂; 氮化硅; 电子结构; 光学性能; 第一性原理

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A

First principle of electronic structure of cerium doped silicon nitride and its optical properties

LI Yi-xuan¹, ZHANG Fei², GUO Xin², YIN Jian-bo², LU Xue-feng²

(1. Inner Mongolia First Machinery Group Co. Ltd, Baotou 014032, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: Electronic structure and optical properties of rare-earth element doped silicon nitride system are calculated by using plane wave pseudo-potential method (PWP) and the generalized gradient approximation (GGA) in density functional theory (DFT). The results show that with the increasing of the doping concentration, the density of the energy band will increase gradually and the band gap will gradually decreases to 1.609, 1.117, 0.655 eV, respectively, approaching to the band gap characteristics of the semiconductor. It is shown by the graph of difference charge density that with the increasing of the doping concentration, the covalent bond of Ce-N will decrease and ionicity increases by degrees, which is verified by the population values. The dielectric constant and loss in the low energy region are smaller for the system doped with one Ce-atom, indicating that this system may exhibit a longer serving life in applications as a dielectric material in optoelectronic devices. Meantime, this system will display a feature of “transparent type” because of its low absorption coefficient and reflectivity, demonstrating that light spreads more easily in this system. This also illustrates that the new system has potential applications as optical elements.

Key words: rare-earth doping; silicon nitride; electronic structure; optical properties; first principle

作为结构功能一体化的氮化硅陶瓷, 不仅具有耐高温、耐腐蚀、高强度、抗氧化、抗热震、自润滑等

优点, 而且电学、热学性能优异, 同时还具有较低的密度及低的介电常数等特点, 因此, 在微电子、光电子、航空航天、汽车、化工、太阳能电池等领域倍受青睐, 也引起了各国工作者的广泛兴趣^[1-3]. 随基础器件向小尺度发展, 量子效应更能体现纳米半导体材料的特点, 这类器件以其超高频、超高集成度、低功

收稿日期: 2014-10-27

基金项目: 国家自然科学基金(51402142, 51164022), 甘肃省自然科学基金(1310RJYA006, 1212RJYA004)

作者简介: 力一轩(1992-), 男, 内蒙古包头人, 助理工程师.

耗等特点成为研究热点. 各国研究者已广泛开展了各种量子器件、分子器件的研制, 为使纳米氮化硅进一步应用于纳米电子器件, 对其功能性的研究变得尤为重要. 但目前由于各种原因, 还很难通过实验对纳米氮化硅的独特性能进行测试与评价, 而第一性原理计算已被广泛应用于材料的模拟^[4], 是解决该问题的有效途径之一.

已有研究表明, 利用第一性原理局域密度近似计算得到的 β 氮化硅的带隙为 4.5 左右^[5], 虽然有些偏高, 但说明通过合适的掺杂处理有可能使其跌落到宽禁带半导体行列, 可在微波器件领域具有很好的应用前景. 非常适合于制作抗辐射、高频、大功率和高密度集成的电子器件. 研究者前期工作中利用第一性原理计算了 β 氮化硅的晶格常数、禁带宽度、电子结构和光学性能, 其结果和其他文献计算值符合较好^[6]; 之后计算了铝、钙掺杂体系的电子结构和光学性能, 后者掺杂后带隙明显降低, 展示出半导体的特点^[7-8]. 由于稀土元素具有特殊的电子结构, 性质活泼, 掺杂后可能会产生独特的性质, 已有报道利用稀土掺杂 γ 氮化硅, 体系产生了半导体的带隙特征^[9-10]. 基于此, 本文拟利用第一性原理系统研究铈掺杂氮化硅体系的电子结构和光学性能, 全面细致地对氮化硅掺杂体系进行研究. 利用几何优化确定体系稳定时的总能量和晶格常数, 计算掺杂后体系的结合能及形成能; 考察掺杂后体系的能带、电子态密度及各电子轨道的贡献; 确定掺杂后体系的介电常数、吸收系数等光学性能.

1 计算模型和方法

1.1 计算模型

采用平面波赝势从头算方法, 基于密度泛函理论的 CASTEP 模块的广义梯度近似 (GGA) 修正方法 (PW91), 对铈 (Ce) 掺杂 β 氮化硅超晶胞进行计算. 氮化硅属于高共价键化合物, β 氮化硅的空间群为 P63/m, 六方晶系, 含有 2 个基本单元, 共 14 个原子, 如图 1 虚线框所示, 初始选定的晶胞参数为 $a = 0.7611 \text{ nm}$, $c = 0.2911 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 构建的模型是 Si-N 层以 ABAB 顺序堆垛起来的, 根据空间群结构可以将坐标分成 2c 和 6h 两类, 其中氮原子具有 2 种占位: N^{2c} 位置如图中较小原子所示, 有 2 个原子, 与周围 3 个最近的硅原子相邻, 都处于同一个平面内; 而 N^{6h} 位置有 6 个原子, 与周围 3 个硅原子同位于一个轻微皱褶的平面内. 所有的硅原子具有相同的占位, 为 6h 位, 如图中较大原子所示, 每个硅原子位于稍微不规则的正四面体中心,

与一个 N^{2c} 原子和 3 个 N^{6h} 原子成键. 对单胞进行结构优化和弛豫后, 建立 $2 \times 1 \times 1$ 超晶胞模型, 利用铈原子替换硅原子来实现元素的掺杂, 如图较大原子所示.

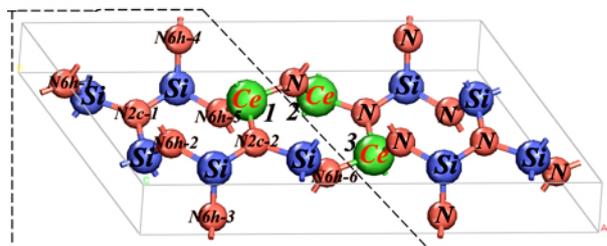


图 1 β 氮化硅超晶胞 ($2 \times 1 \times 1$) 的晶体结构图

Fig. 1 Crystalline structure of supercell of β -silicon nitride

1.2 计算方法

对掺杂后的模型再进行优化处理, 采用三维周期边界条件, 为减少平面波基个数, 使用超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用. 在自洽场运算中, 采用作用力、应力和位移等判据的组合来计算, 收敛标准为: 原子间作用力定为 $1 \times 10^{-1} \text{ eV/nm}$; 最大位移定为 $5 \times 10^{-5} \text{ nm}$; 单原子能量定为 $5 \times 10^{-6} \text{ eV}$; 内应力设为 $2 \times 10^{-2} \text{ GPa}$; 布里渊区的 k 点取样使用 $4 \times 4 \times 10$ 的 Monkhorst-Pack 网络, 动能截止值为 770 eV ; 参与计算的各原子的价态电子为: N 为 $2s^2 2p^3$, Si 为 $3s^2 3p^2$, Ce 为 $4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. 根据前期的经验, 交换关联能利用 GGA (PW91) 近似和超软赝势来进行优化和计算, 利用掺杂后结构的结合能和形成能来表明体系的稳定性, 其定义分别为^[9]

$$E_b = E_T - E_{\text{sum}} \quad (1)$$

$$E_f = E_T - E_{\text{Si}_3\text{N}_4} + n_{\text{Si}}\mu_{\text{Si}} - n_{\text{X}}\mu_{\text{X}} \quad (2)$$

式中: E_b 为结合能, E_f 为形成能, E_T 为掺杂后体系的总能量, $E_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ 为无掺杂体系的总能量, μ_{Si} 为硅的化学势, μ_{X} 为掺杂元素的化学势, E_{sum} 为体系各原子的个数与化学势乘积的和.

2 结果和讨论

2.1 结构优化结果

利用玻恩-奥本海默近似, 对晶格常数和原子坐标进行弛豫, 收敛标准为原子间作用力、位移、单电子能量、内应力均小于设定值, 计算结果如表 1 所示. 计算的各原子坐标位置和晶格常数与实验值相比具有很好的一致性, 误差较小, 说明计算结果是可靠的. 从掺杂后的数据结果看, 当掺杂一个原子时, 总能量为 -6617.6830 eV , 随掺杂浓度的升高, 总能量逐渐降低, 当 x 为 $3/4$ 时, 总能量降为 -8525.9551 eV . 由于稀土元素铈的原子半径比较大, 所以掺杂后晶格

常数和体积都变大. 掺杂后体系的带隙逐渐变窄, 分别为 1.609、1.117、0.655 eV, 接近与半导体相匹配

的带隙. 同时, 掺杂后的结合能和形成能逐渐升高, 说明高浓度掺杂较难实现.

表 1 掺杂前后的原子坐标、晶格常数、带隙、结合能和形成能

Tab. 1 Atomic coordinate, lattice constant, band gap, binding energy and formation energy before and after doping

| 物理参数 | 本文计算 | 实验值 ^[11] | 物理参数 | $x=1/4$ | $x=1/2$ | $x=3/4$ |
|-------------------------------------|-------------|---------------------|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| $2a/\text{nm}$ | 1.530 18 | 1.525 44 | $2a/\text{nm}$ | 1.563 02 | 1.615 45 | 1.613 95 |
| b/nm | 0.765 09 | 0.762 72 | b/nm | 0.781 22 | 0.796 64 | 0.796 54 |
| c/nm | 0.292 24 | 0.291 82 | $c/$ | 0.293 77 | 0.295 96 | 0.300 49 |
| 体积/ $(\times 10^{-3} \text{ nm}^3)$ | 0.296 303 6 | 0.294 032 | 体积/ $(\times 10^{-3} \text{ nm}^3)$ | 0.310 192 5 | 0.330 094 2 | 0.345 080 1 |
| $x\text{N}(2c)$ | 0.333 3 | 0.333 3 | 带隙/eV | 1.609 | 1.117 | 0.655 |
| $y\text{N}(2c)$ | 0.666 7 | 0.666 7 | 总能/eV | -6 617.683 0 | -7 572.108 0 | -8 525.955 1 |
| $x\text{N}(6h)$ | 0.332 5 | 0.339 9 | 结合能/eV | -209.932 6 | -202.951 2 | -195.388 3 |
| $x\text{Si}(6h)$ | 0.178 8 | 0.184 2 | 形成能/eV | 6.343 | 10.328 | 14.891 |

2.2 能带结构分析

材料的宏观特性是由内部的微观结构决定的, 如电导率、光学介电函数、超导等都是由电子结构决定的, 而能带由原子轨道所构成的具有分立能级的准连续的分子轨道组成. 计算掺杂前后的能带如图 2 所示, 从图 2a 可看出, 无掺杂体系的禁带宽度约为 4.336 eV, 氮化硅的价带包括 32 个价带, 分成 2 组, 价带 1~8 为能量低的一组, 所占宽度约为 4 eV, 价带 9~32 为能量高的顶价带, 所占宽度约为 10 eV, 2 组价带之间存在 4.5 eV 左右的能隙, 价带

顶是比较平坦的, 体系带隙约为 4.336 eV. 掺杂一个铈原子之后(如图 2b), 能带结构有了明显的变化, 禁带宽度明显变窄, 为 1.609 eV, 而且能带高达 80 条, 密度大大增加, 最低价带出现在 -33 eV 处, 而且只有一条能带, 这是由掺杂元素的 s 态电子轨道贡献引起的; 在其上部的第 2 条到 19 条为次价带, 所占宽度大约为 6 eV, 是由 N 的 2s 轨道贡献引起的; 在约 -12 eV 处单独出现一条价带, 为第 20 条能带; 再往上为顶价带, 第 21~68 条价带, 所占宽度为 10 eV, 与未掺杂时相比密度大大增加, 是由 N 的

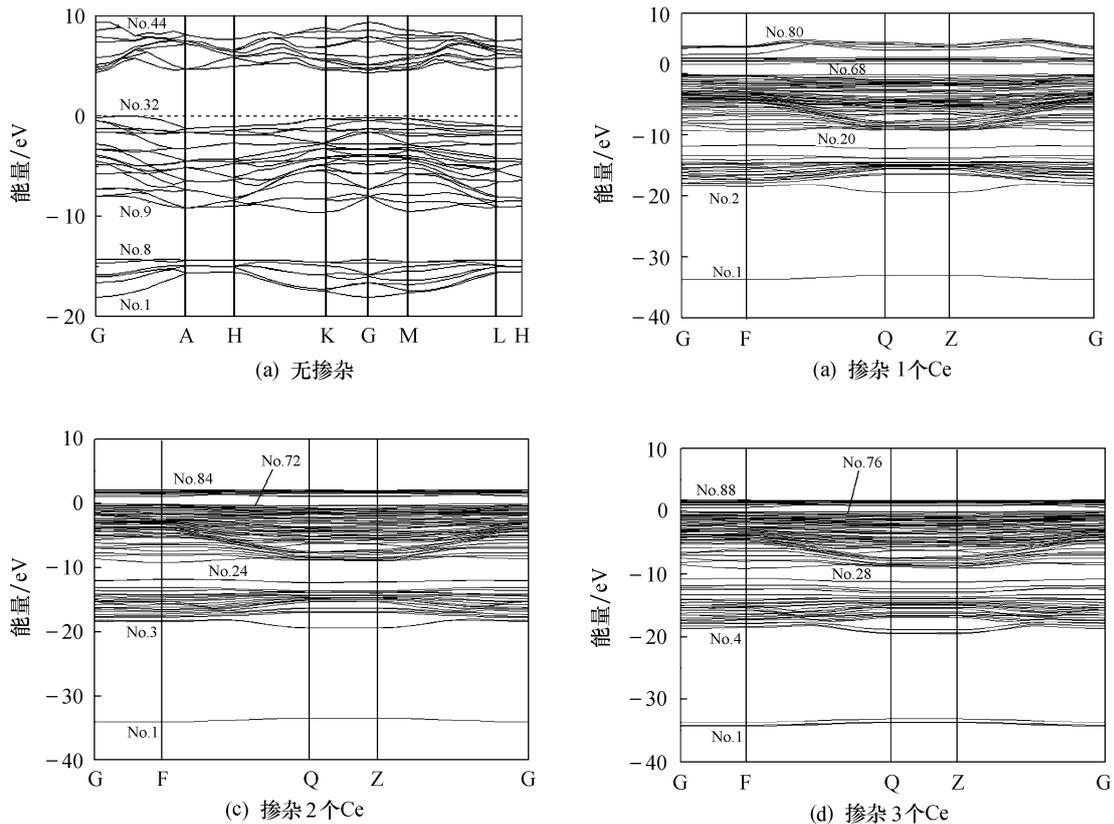


图 2 掺杂前后体系的能带图
Fig. 2 Energy band maps of system

2p 轨道贡献引起的, 导带有 12 条, 虽然数量没变, 但是由于稀土元素掺杂引起费米能级附近发生杂化, 使导带整体下移, 拉近了与价带的距离, 使带隙变小. 随着掺杂原子浓度的升高, 当 2 个铈原子掺杂时(图 2c), 能带总数量为 84 条, 最低价带出现在 -34 eV 处, 有 2 条能带(因为重叠看上去为一条); 次价带为第 3~24 条, 与图 2b 相比, 密度又增加了; 顶价带数量为 48 条, 与掺杂一个铈原子情况相同; 导带也是 12 条, 但与价带顶的距离更小了. 当 3 个铈原子掺杂时(图 2d), 能带总数量为 88 条, 密度继续增加, 最低价带出现在 -34 eV 处, 有 3 条能带(其中 2 条重合), 次价带为第 4~28 条, 与图 2c 相比, 密度又增加了; 顶价带数量为 48 条, 与之前掺杂情况相同; 导带也是 12 条, 与价带顶的距离进一步缩小, 带隙变为 0.655 eV.

2.3 态密度分析

图 3 给出了采用平面波赝势方法计算得到的掺

杂前后的总态密度和分波态密度, 费米能级为 0 eV. 对于无掺杂体系(图 3a), 下价带主要来自于 N 的 $2s$ 态轨道电子贡献, 以及少部分 Si 的 $3s$ 和 $3p$ 态轨道电子贡献; 上价带的峰值主要来自于 N 的 $2p$ 态轨道电子贡献, 也有少部分 Si 的 $3s$ 和 $3p$ 态轨道电子贡献; 导带的峰值主要来自于 Si 的 $3p$ 态轨道电子贡献, 而 N 的 $2s$ 和 $2p$ 态轨道电子贡献较少. 对于掺杂一个铈原子体系(图 3b), 位于 -33.4 eV 处的下价带主要来自于铈的 s 态轨道电子, 与图 2b 中第一条能带相对应, 而次价带和顶价带主要分别来自于 N 的 s 和 p 态轨道电子贡献, 且峰值有所增加, 结合图 2b 可知, 这是由于能带密度增加引起的, 而稀土元素铈的 p 和 d 态轨道电子贡献较少; 导带部分主要来自于铈的 f 态轨道电子贡献, 硅的 p 态轨道电子贡献较小, 铈掺杂后使得导带的峰向左移动, 在费米能级附近发生了与 N 的 $2p$ 态轨道电子的部分杂化, 导致价带顶和导带底的距离变窄, 使禁带宽

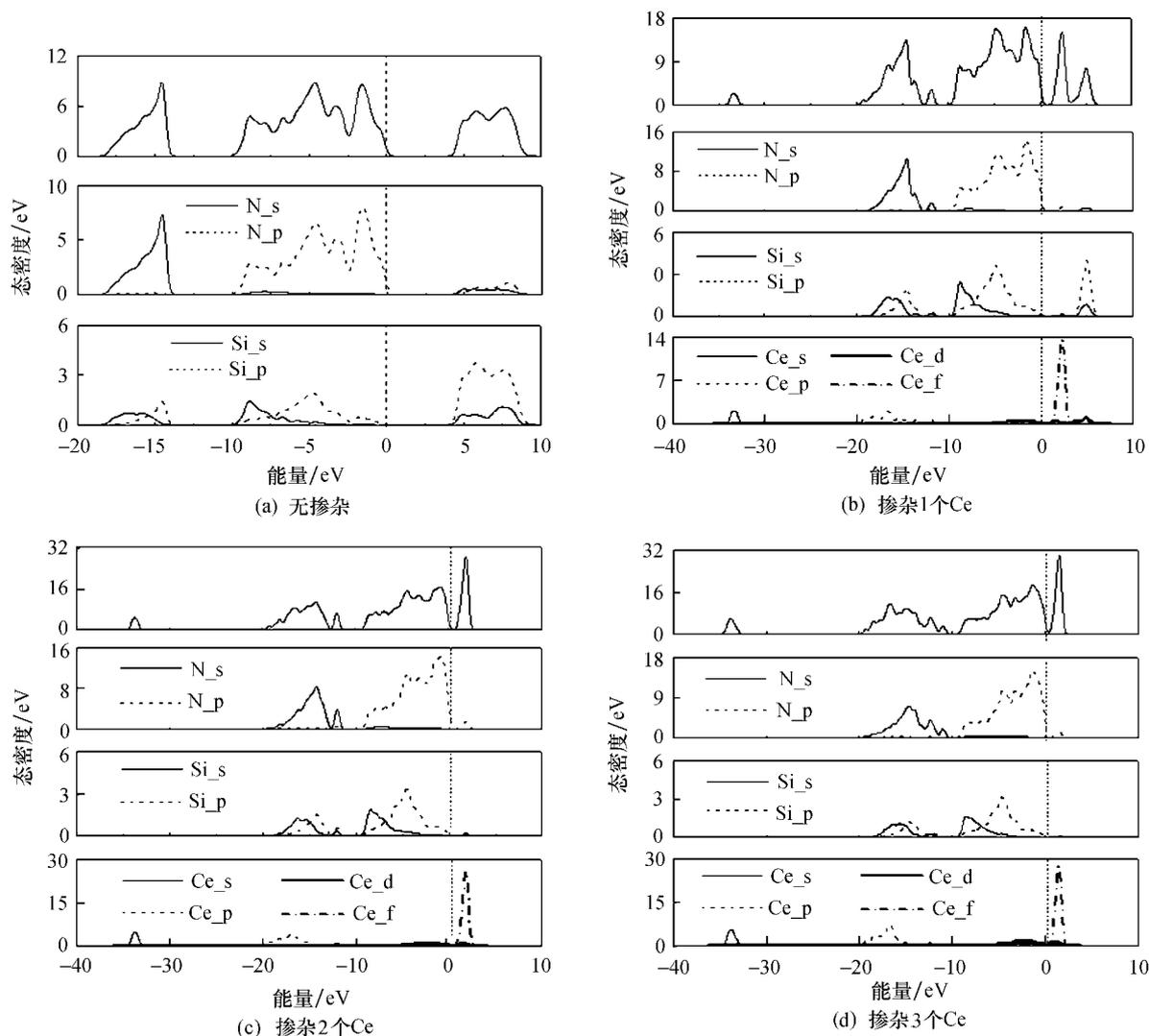


图 3 掺杂前后体系的态密度
Fig. 3 State density before and after doping

度显著降低. 当掺杂 2 个铈原子时(图 3c), 下价带、次价带和顶价带分别主要来自于铈的 s 以及 N 的 2s 和 2p 态轨道电子, 轨道电子贡献情况与掺杂一个铈原子时相近, 但是峰值与图 3b 相比明显增加, 这是由于能带总密度增加所致(见图 2c), 其中铈的 p 态轨道电子贡献的增加是由于能带数量由 19 条(图 2b 中第 2~20 条)增加到了 22 条(图 2c 中第 3~24 条); 导带部分主要来自于铈的 f 态轨道电子贡献, 而硅的 p 态电子轨道基本没有贡献, 由于掺杂浓度的提高, 使得价带顶和导带底的距离进一步拉近, 禁带宽度降低到 1.117 eV. 当掺杂 3 个铈原子时(图 3d), 各轨道电子的贡献情况与图 3c 相似, 铈的 p 态轨道电子对次价带的贡献进一步增加(能带数量为 25 条, 图 2d 中第 4~28 条), 达到 7.4 eV; 导带仍来自于铈的 f 态轨道电子的贡献, 使导带底和价带顶的距离进一步拉近, 带隙为 0.655 eV, 有利于材料电子电导率的增加. 图 3 的分析结果与图 2 能带的结果相一致.

2.4 电荷分布

差分电荷密度可以描述体系在成键前后由于原子轨道组合而引起的电子密度分布的变化, 进而反应成键过程中电子的转移情况. 根据原子来计算差分电荷密度($\Delta\rho_e$)^[12]:

$$\Delta\rho_e = \rho_{\text{total}} - \sum_i \rho_i \quad (3)$$

式中: ρ_{total} 为体系总的电子密度分布; ρ_i 为各原子的亚晶格电子密度分布. 图 4 为掺杂前后引起的差分电荷密度的变化图, 灰色表示电子缺失, 黑色表示电子富集, 为了说明成键性质的变化, 截取了掺杂原子附近的电子密度图. 可以看出由于掺杂引起的差分电荷密度发生了显著的变化, 不同掺杂浓度的影响各不相同, 一个铈原子掺杂时电子缺失逐渐降低, 即铈原子周围灰色面积减少, 黑色面积增加; 当掺杂原子数增加到 2 个时, 铈原子附近灰色面积进一步降低, 同时黑色面积增加, 呈现“十字花”形状; 当掺杂 3 个铈原子时, 铈原子附近黑色面积显著增加, 表明电子富集增加, 而氮原子周围电子富集消失.

一般来说, 离子键是由电子转移(失去电子者为阳离子, 获得电子者为阴离子)形成的, 即正离子和负离子之间由于静电引力所形成的化学键, 而共价键是由 2 个或者多个原子共同作用于它们的外层电子, 在理想情况下达到电子饱和状态, 由此组成比较稳定的坚固的化学结构, 所获得的成键电子的原子轨道是重叠的. 因此离子键电子云密度局域在一个原子(电负性较强的原子)周围, 共价键电子云会同

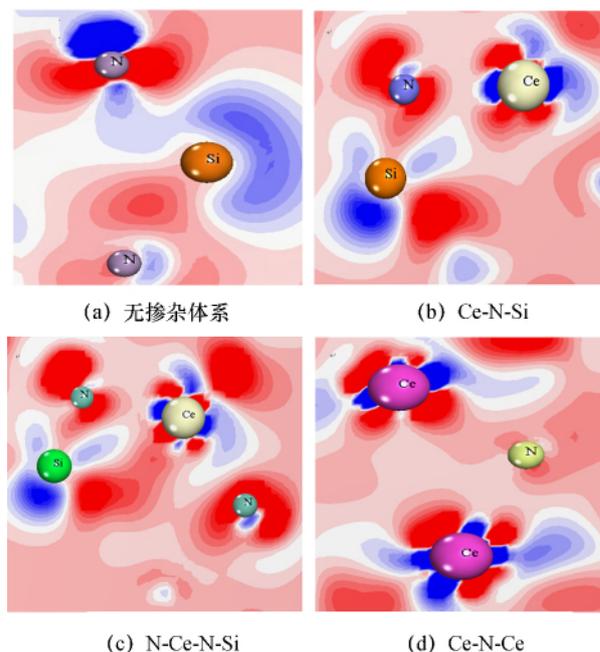


图 4 差分电荷密度变化

Fig. 4 Variation of difference charge density

时包裹着相邻的 2 个原子, 其中分为非极性和极性共价键 2 种, 同种原子吸引共用电子对的能力相等, 电子云均匀地分布在两核之间, 不偏向任何一个原子, 而不同种原子吸引电子的能力不同, 共用电子对偏向于吸引电子能力较强的一方, 使其带部分负电荷, 吸引电子能力弱的原子会带部分正电荷, 这样的共价键称为极性共价键, 电负性相差越大, 极性越大. 结合差分电荷密度图谱变化, 铈掺杂后原子周围电子缺失减少, 同时电子云的位置发生移动, 使不均匀性增大, 说明其与 N 成键的共价性有所降低, 这种趋势随掺杂浓度增加逐渐增强, 在掺杂 3 个铈原子时, 原子附近的电子缺失大大消失, 电子云逐渐向铈原子附近靠近, 聚集在铈原子周围, 说明其向离子性转化的程度最高, 因此可初步得出随掺杂浓度的提高, 铈与氮原子成键的共价性逐渐降低, 离子性逐渐升高. 为了验证这一结论, 计算了布居值.

布居是指电子在各原子轨道上的分布情况, 分析计算所得的布居值可以了解分子中原子的成键情况, 分别按照原子布居和键布居来进行讨论. 键布居包括同一轨道的总布居和不同轨道的重叠布居, 通过键布居可以获得原子成键的具体数值, 从而判定成键的强弱, 并可估计键的共价性和离子性大小, 一般高的布居值说明共价性相互作用较强, 而低的布居值表明键之间的离子性相互作用较强. 表 2 为掺杂前后成键的布居值. 从表 2 布居值可以看出, 掺杂后与 N 原子成键的布居值呈现逐渐降低的趋势, 说

明成键的共价性逐渐减弱,逐步向离子性转变,其结果与差分电荷密度图的变化相一致。

表2 掺杂前后成键的布居值

Tab. 2 Population values of bond before and after doping

| | Si | 掺 Ce | 掺 2Ce | 掺 3Ce |
|------|------|------|-------|-------|
| RE-N | 0.61 | 0.58 | 0.52 | 0.41 |

2.5 光学性能

2.4 节从微观角度讨论了铈元素掺杂后氮化硅的能带和电子结构特点,现从宏观角度计算和分析掺杂后体系的光学性能,其不仅涉及占用和未占用部分的电子结构,还可以揭示价带的特征.材料宏观的光学性能在线性响应区域内是用光的复介电常数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来表示的,其中实部 ϵ_1 体现了材料对电磁波辐射的线性响应并控制着电磁波在介质中的传播行为,而虚部 ϵ_2 是与能带中的带间跃迁密切相关的,即取决于导带和价带的电子跃迁能,计算出虚部后,再根据直接跃迁几率的定义和 Kramer-Kronig 色散关系可以获得介电函数的实部和吸收系数^[13].

图5为计算的掺杂前后体系介电函数的实部和虚部随光子能量变化的曲线图,实线为实部,虚线为虚部,其中多晶体系的计算结果与潘洪哲等^[5]人的结果相似,但掺杂体系的光学性能实验报道较少,因此文中计算的光学性能数值只能通过与掺杂前的光学性能进行比较和分析.从图中可以看出,多晶氮化硅体系的静态介电常数为 3.76 eV,当光子能量约为 6.4 eV 时达到最大值,然后随着光子能量的增加而急剧降低,在约为 12.5 eV 时为最小值;虚部在 0~4.2 eV 为零,表明在其范围内没有介电损耗,随光子能量的增加,在 5~15 eV 出现了一些峰值,这源于带间跃迁,与吸收系数是相对应的,当超过 20 eV 后最终趋近于零.当掺杂铈原子后,体系的静态介电常数逐渐降低,且峰值向低能方向移动;虚部在低能区出现了峰值,且峰值向低能方向移动,变化趋势与实部相近,其中掺杂一个铈原子在约 3.16 eV 处出现第一个峰值,这主要是由最高的价带到最低的导带间电子跃迁产生的,随光子能量的增加,逐渐出现了第2个和第3个峰,这源于带间的跃迁,发生的跃迁主要来源于 N 的 2p 轨道电子.与掺杂 2 个和 3 个铈原子相比,掺杂 1 个铈原子在低能区具有最低的介电常数和介电损耗,这是与态密度和带隙相关的,也表明作为一种电介质材料在光电器件的应用中会提高材料的使用寿命,具有潜在的应用前景。

吸收系数是指光波在介质中单位传播距离光强

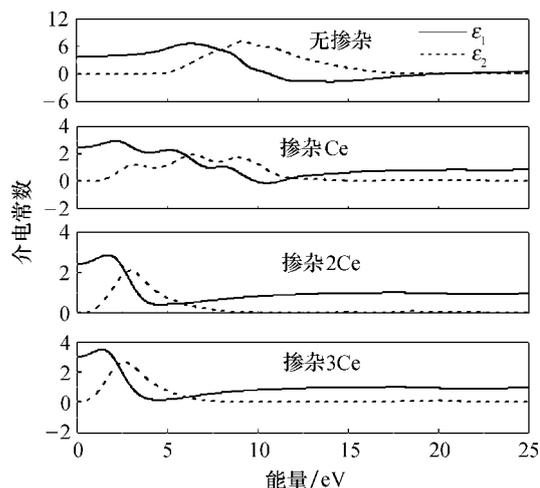
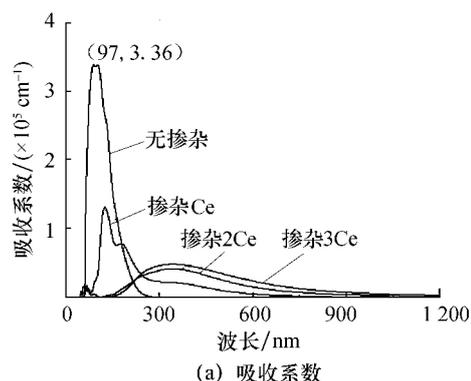
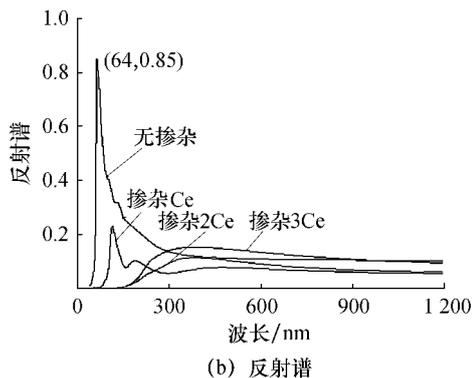


图5 掺杂前后体系的介电常数

Fig. 5 Dielectric constant of supercell



(a) 吸收系数



(b) 反射谱

图6 掺杂前后体系的吸收系数和反射谱

Fig. 6 Absorption coefficient and reflection spectrum of system before and after doping

度衰减的百分比,根据介电函数与吸收系数的关系式,可以得到体系的吸收系数,如图 6a 所示.无掺杂体系在波长为 97 nm 处具有最高的峰值 $3.36 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$,掺杂后峰值降低并向右,即向低能方向偏移,发生了红移现象,结合态密度图可知,随掺杂浓度的提高,带隙逐渐变窄,说明电子从价带到导带的跃迁更容易,所以需要的能量减少,吸收峰值就越低.反射谱是指光由空气直接垂直入射到具有复折射率的介质表面时,介质反射电磁辐射的能力,掺杂前后体

系的反射谱如图 6b 所示,可见,无掺杂体系在波长为 64 nm 处具有最高的峰值 0.85,掺杂后峰值降低并向右偏移,无掺杂体系和掺杂 1 个铈原子体系在高能区具有较大的反射率,说明入射光有一部分被反射了.总的来看,无掺杂体系和掺杂 1 个铈原子体系,在紫外区(80~390 nm)吸收系数很高,反射率也较高,呈现“阻隔型”的性质;在可见光区(390~780 nm)具有很小的吸收系数,反射率也较小,呈现“透明型”性质,说明光在体系中更容易传播.

3 结论

利用密度泛函理论下的平面波赝势方法(PWP)和广义梯度近似(GGA),计算了稀土元素铈掺杂氮化硅体系的电子结构及其光学性能.结果表明:掺杂后的体系的带隙逐渐变窄,分别为 1.609、1.117、0.655 eV,接近与半导体相匹配的带隙;体系的结合能和形成能逐渐升高,说明高浓度掺杂较难实现;能带密度逐渐增加,总能带数分别为 80、84、88 条;差分电荷密度图表明,随掺杂浓度的提高,铈与氮成键的共价性逐渐降低,离子性逐渐升高,计算的布居值分别为 0.61、0.58、0.52、0.41,表明成键的共价性逐渐降低,验证了之前结论;掺杂 1 个铈原子体系在低能区的介电常数和损耗较小,表明其作为电介质材料在光电器件应用中具有较长的使用寿命,同时在可见光区具有低的吸收系数和反射率,呈现“透明型”性质,说明光在该体系中更容易传播.

参考文献:

- [1] HANGEN K. Silicon nitride for high-temperature applications [J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(6): 1501-1522.
- [2] LU X F, WEI Y, WANG H J, *et al.* Porosity and oxide layer dependence of thermal shock behavior of porous silicon nitride ceramics [J]. *J Mater Sci Technol*, 2014, 30(12): 1217-1222.
- [3] LU X F, GUO X, LA P Q, *et al.* Insight into the nano-mechanical properties under indentation of β -Si₃N₄ nano-thin layers in the basal plane using molecular dynamics simulation [J]. *Phys Chem Phys*, 2014, 16(35): 18858-18865.
- [4] 路文江, 国星, 冯煜东, 等. 氧在 La/SrMnO₃(001) 表面吸附、解离和表面扩散的第一性原理 [J]. *兰州理工大学学报*, 2013, 39(1): 161-166.
- [5] 潘洪哲, 徐明, 祝文军, 等. β -Si₃N₄ 电子结构和光学性质的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2006, 55(7): 3585-3589.
- [6] LU X F, QIU D, CHEN M, *et al.* First principles calculations of electronic structures and optical properties of Al- and Ca-doped β -Si₃N₄ [J]. *Mater Res Innov*, 2013, 17(3): 201-206.
- [7] LU X F, LA P Q, WEI Y P, *et al.* Observation of atom population, electronic structures and optical properties of β -Si₂[Si_(1-x)Al_x]N₄ ($x=0, 1/4, 1/2$ and $3/4$) based on the first-principles calculations [J]. *Nanosci Nanotech Let*, 2012, 4(12): 1160-1165.
- [8] LU X F, LA P Q, GUO X, *et al.* Electronic structures and optical properties of 2Al- and 2Ca-doped β -Si₃N₄: a first-principles study [J]. *Int J Mod Phys B*, 2013, 27(4): 1-12.
- [9] DING Y C, XIANG A P, LUO J, *et al.* First-principles study electronic and optical properties of p-type Al-doped γ -Si₃N₄ [J]. *Physica B*, 2010, 405(3): 828-833.
- [10] DING Y C, XIANG A P, XU M, *et al.* Electronic structures and optical properties of γ -Si₃N₄ doped with La [J]. *Physica B*, 2008, 403(13/14/15/16): 2200-2206.
- [11] MICHEL B, JEAN C L, ALPHONSO S. Modifications structures du nitrure de silicium en fonction de la temperature [J]. 1983, 18(8): 921-934.
- [12] 张冬云, 张培新, 宋申华, 等. 镍镁掺杂 LiFePO₄ 的电子结构 [J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(8): 2317-2325.
- [13] 王青, 梁纪锋, 兰斌, 等. N/Ga 掺杂 ZnO 光学性质的第一性原理 [J]. *兰州理工大学学报*, 2013, 39(6): 168-172.