

S, Se 共掺杂 Si 光电特性的第一性原理计算分析*

陈福松¹⁾²⁾ 杜玲艳^{1)2)†} 谭兴毅³⁾⁴⁾ 李强³⁾

1) (四川轻化工大学自动化与信息工程学院, 自贡 643000)

2) (四川轻化工大学人工智能四川省重点实验室, 宜宾 644000)

3) (湖北民族大学智能科学与工程学院, 恩施 445000)

4) (重庆三峡学院教师教育学院, 万州 404100)

(2024 年 10 月 13 日收到; 2025 年 1 月 17 日收到修改稿)

基于第一性原理研究了 S, Se 单掺杂以及共掺杂 Si 的光电特性, 对掺杂前后晶体的几何结构、稳定性、能带结构和电子态密度以及光学性质进行比较分析. 计算结果表明, S 掺杂 Si 与 Se 掺杂 Si 的光电特性极其相似, 其禁带中均出现一条新的杂质能级, 主要由 S 的 3s 态与 Se 的 4s 态电子形成, 杂质能级的形成促进低能光子的吸收, 增大了掺杂 Si 材料在近红外波段的光吸收率; 与单晶硅相比, S 掺杂 Si 与 Se 掺杂 Si 的光吸收谱, 在 0.6 eV 处出现了一个新的峰值, 该峰值正是由电子从杂质能级向导带跃迁产生. S, Se 共掺杂 Si 在工作温度下表现出良好的稳定性; 价带与导带之间出现两条杂质能级, 分别由 S 的 3s 态与 Se 的 4s 态电子形成; S, Se 共掺杂 Si 的光吸收率在低能区较单掺杂 Si 有较大提升, 新增吸收峰出现在 0.65 eV 处, 形成原因与单掺杂相似. 然而, 由于两条杂质能带间的间接跃迁过程, 共掺杂 Si 在低能区的吸收峰更大. 且与相同浓度的单掺杂 Si 相比, S, Se 共掺杂 Si 的光吸收率在 0.81—1.06 eV 范围内明显提高.

关键词: 掺杂 Si, 第一性原理, 光电特性**PACS:** 71.15.-m, 71.20.-b, 71.55.-i**DOI:** 10.7498/aps.74.20241434**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241434

1 引言

随着大数据时代的到来, 高速通信以及海量数据存储成为了亟待攻克的难题^[1], 单纯依靠电子作为信息载体进行运算与信息传输, 已难以突破微电子技术延时的极限. 硅基光电子技术顺势而生, 其核心在于利用光子作为信息载体实现信号的传输与探测等功能. 硅材料凭借成本低廉、制造工艺成熟以及无毒无污染等优势, 长期以来在微电子领域得到了广泛的应用, 但由于单晶硅对近红外及红外波段的光反射率极高, 且在室温下的禁带宽度为 1.12 eV, 这使得硅在通信波段的吸收系数

极低, 很大程度上限制了其在光电子领域的发展. 目前, 市面上常选用锗^[2]、III-V 族^[3] 等对红外光区敏感的材料制作近红外探测器, 但这些材料大多成本较高、具有毒性, 且最重要的是与现有互补金属氧化物半导体 (CMOS) 工艺不兼容, 这一系列因素限制了它们在硅基光电子器件方面的进一步应用. 倘若能通过掺杂在单晶硅中引入特殊的杂质能级, 拓宽硅基探测器的光谱探测范围, 则有望拓展硅基光电探测器的应用范围. 1998 年, Her 等^[4] 报道了在 SF₆ 气氛中使用飞秒激光辐照单晶硅, 可在其表面产生微米量级的尖锥阵列结构, 且在硅中能形成硫元素的超饱和掺杂, 这种掺杂硅因其表面呈黑色, 被称为黑硅, Wu 等^[5] 在研究黑硅的光学

* 国家自然科学基金 (批准号: 12304469) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dulingyan@suse.edu.cn

特性时发现这种材料在近红外波段有 90% 以上的吸收率. 这一发现引起了学术界的极大关注, 二十多年来, 国内外众多课题组纷纷致力于这种掺杂硅的制备与光电特性的改良研究. 例如, 通过在 Si 中掺入 VI 族元素, 能够将其吸收范围扩展至带隙以下的红外波段^[6-9], 但在热退火后, 掺杂 Si 的红外吸收会有所下降^[6]. 后续研究者采用先刻蚀后掺杂的二步法工艺制备 S 掺杂微纳结构硅, 成功确保了即使在热退火后, 其近红外波段仍具有较高的吸收率^[8]. 高宇辰^[10]发现在 Si 中掺入惰性元素可以使其制备的光电探测器件在 1310 nm 波段具有良好的光电响应度. 另外, 人们还纷纷将目光投向 Mo^[11], Zn^[12], III-V 族^[13] 等元素, 实验结果表明由这些元素掺杂硅制备的红外探测器在光电响应度上均有显著的提升. 对 Si 掺杂结构以及掺杂后材料光电特性的变化机理研究有望为掺杂硅的制备与光电特性改良研究提供更精确的理论指导, 因此近年来国内外众多学者开展了掺杂 Si 的理论研究^[14-20]. Wang 等^[14]通过对 B, P 单掺杂及共掺杂 Si 的理论研究, 分析得出了在相同掺杂浓度下, B 掺杂形成的 p-Si 在近红外光吸收方面强于 P 掺杂形成的 n-Si, 且经 B, P 共掺杂的 p-Si 与 n-Si 杂质补偿后, n-Si 近红外吸收可通过杂质补偿增强, 而 p-Si 情况相反. Xue 等^[15]通过第一性原理计算 C 掺杂 Si 的吸附能与电子特性, 证明了 C-Si 的稳定性及其导电性并非随着 C 含量的增大而单调增长, 找到了 C 的最佳覆盖度为 0.5, 且在不同浓度的 Co 元素重掺杂 Si 的实验中发现, Co 的最大掺杂浓度为 $2.601 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 当掺杂浓度进一步增大时, 掺杂模型表现出了从绝缘体-金属转变的整个过程. 梁伟华等^[16]在硅纳米线中掺杂 Ni, 通过第一性原理来研究该材料的结构稳定性、电子特性和光学性质; 结果表明, Ni 优先占据硅纳米线表面附近的取代位点, 并且在硅纳米线禁带中引入了杂质能级, 其主要由 Ni 的 3d 轨道贡献; 在掺 Ni 硅纳米线的低能区出现较强的吸收峰, 并伴有吸收带的加宽. VI 族元素作为黑硅结构的标志性掺杂元素, 大量的实验研究都围绕其展开, 但对于 VI 族元素共掺杂 Si 的光电特性研究, 无论在理论上还是实验上均涉猎较浅. 因此, 本文以具有代表意义的 S, Se 作为掺杂原子, 以第一性原理投影缀加平面波赝势方法, 分别对 S, Se 单掺杂以及共掺杂后 Si 的晶体结构、稳定性、电子特性和光学性质进行对比研究,

来探讨掺杂后 Si 材料光电特性发生变化的内部机理, 以此为实验工作提供理论参考.

2 模型构建与计算方法

2.1 模型构建

选取空间群为 $Fd\bar{3}m$ 的六方 A4 构型的 Si, 晶格常数 $a = b = c = 0.543 \text{ nm}$, 晶面角 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 计算时采用 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞结构, 总原子数为 64, 以此建立 S, Se 单掺杂及共掺杂的模型. 对于单掺杂的超晶胞, 分别用 S 和 Se 原子来替换一个 Si 原子, 如图 1 所示, 掺杂浓度为 1.56%. 对于共掺杂的超晶胞, 为最大程度减小 S 和 Se 原子间的相互作用力, 以图 2 所示建立共掺杂模型, 掺杂浓度为 3.12%.

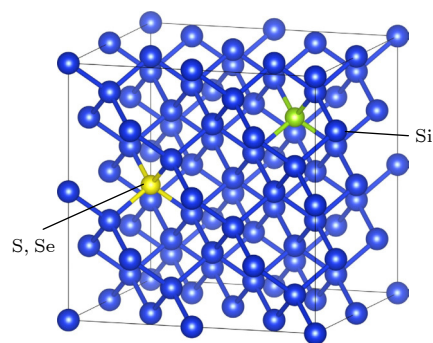


图 1 S, Se 单掺杂模型示意图

Fig. 1. Schematic diagram of S and Se single doping model.

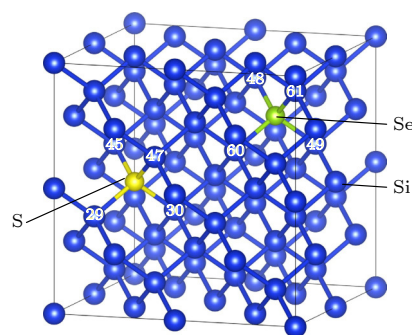


图 2 S, Se 共掺杂模型示意图 (数字代表 Si 原子序号)

Fig. 2. Schematic diagram of the co-doping model of S and Se (Numbers represent Si atomic number).

2.2 计算方法

本文利用 VASP 软件对 S, Se 共掺杂硅体系做了基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算, 并与 S, Se 单掺杂模型进行对比. 计算过程中交换关联函数使用广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew-

Burk-Emzerhof (PBE)^[21] 来描述; 采用投影缀加平面波 (PAW)^[22] 赝势来处理离子实与价电子之间的相互作用; 分子动力学模拟用 Shuichi^[23] 恒温器控制正则系综 (NVT) 中的温度.

计算时先对所建立的模型进行结构优化, 使其得到最优的几何结构后再进行单点能和性质的计算. 设置 330 eV 的截断能用于平面波展开, 时间步长设为 1 fs, 能量收敛精度为 1.0×10^{-8} eV, 每个原子上力的收敛标准为 -0.02 eV/Å, 能量计算在倒易空间中完成, k 点网络取 $3 \times 3 \times 3$, 计算中不考虑自旋极化.

3 计算结构分析及讨论

3.1 晶格常数与形成能

为了比较掺杂前后 Si 的晶格常数及其键长的变化, 分别对 Si 单晶胞、Si($2 \times 2 \times 2$) 超晶胞、Si₆₃S, Si₆₃Se 和 Si₆₂(Se, S) 进行结构优化, 优化后的结构参数见表 1. 从表 1 Si 单晶胞相关数据不难看出, 结构优化后的晶格常数较优化前要大一些, 但变化仅有 0.7%. 这与交换关联能使用 GGA 有关, 一般情况, 采用 GGA 计算得到的晶格常数和分子键长均稍有增大^[24]. 表中数据还表明, 掺 S 超晶胞的晶格常数最小, 小于纯硅的超晶胞, 掺 Se 的晶格常数最大, 这是因为 S 的原子半径最小 (1 Å), Se 的原子半径最大 (1.15 Å), Si 的原子半径则居中 (1.1 Å). 而 Si—X 的键长比同一晶胞中 Si—Si 的键长更长, 也比单晶硅中 Si—Si 的键长更长, 且 Si—Se 比 Si—S 的键长更长, 这是由于 S^{2-} 与 Se^{2-} 的半径分别为 1.84 Å 和 1.98 Å, 均大于 Si 的原子半径.

表 1 结构优化后单晶硅、Si 超晶胞、S, Se 单掺杂及共掺杂硅的晶格常数及键长

Table 1. Lattice constants and bond lengths of single crystal silicon, Si supercell, S, Se single doping and co-doping silicon after structure optimization.

Compound	Lattice constant/Å	Bond length/Å		E^f /eV
		Si—X	Si—Si	
Si单晶胞	5.467	—	2.367	—
Si($2 \times 2 \times 2$)	10.934	—	2.367	—
Si ₆₃ S	10.928	2.463	2.365	1.24
Si ₆₃ Se	10.946	2.558	2.368	1.27
Si ₆₂ (Se, S)	10.944	2.457 (Si—S)	2.364	2.54
		2.552 (Si—Se)	2.367	

为了初步探究 S, Se 元素在 Si 超胞中的稳定性, 进一步计算了 S, Se 掺入 Si 材料后的杂质形成能, 形成能 $E^f[\text{Si}_n\text{X}]$ 的计算公式^[25] 为

$$E^f[\text{Si}_n\text{X}] = E[\text{Si}_n\text{X}] - E[\text{X}] - \frac{n}{n+1} E[\text{Si}_{n+1}], \quad (1)$$

其中 $E[\text{Si}_n\text{X}]$ 代表掺杂后晶体的总能, $E[\text{X}]$ 代表最稳定形式的 X 元素的能量, $E[\text{Si}_{n+1}]$ 代表 $n+1$ 个 Si 原子的总能量, 计算结果列入表 1 中. 一般情况下, 掺杂浓度越高, 杂质原子的半径越大, 杂质掺入本体材料越困难, 杂质形成能则越大, 从表 1 可以看出, 无论是 S, Se 单掺杂 Si 还是共掺杂 Si, 其形成能均很好地遵循这个规律.

3.2 动力学性质

材料的稳定性对于其是否能够实际应用有着决定性的作用. 为了探究 S, Se 共掺杂硅结构在工作温度下的稳定性, 在 298 K 的温度下对共掺杂后的材料结构进行动力学模拟. 图 3 分别给出了 S, Se 原子替代 Si 原子与周围 4 个硅原子成键的键长随时间的变化, 可知共掺杂结构在一定局域范围内

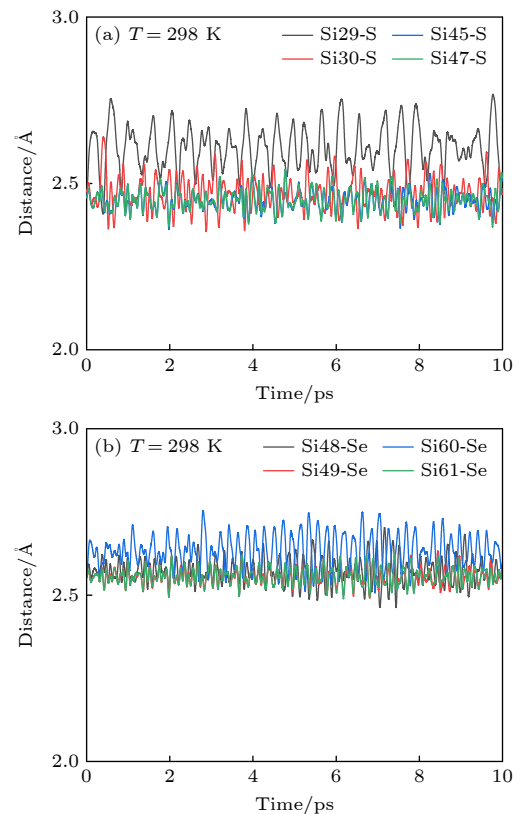


图 3 S (a), Se (b) 原子与周围 Si 原子成键键长随时间变化图

Fig. 3. Plot of the bond length of S (a) and Se (b) atoms with the surrounding Si atoms as a function of time.

保持着动态稳定. 接着, 计算了共掺杂模型中 S, Se 原子与初始位置相比偏移距离的均方根误差 (RMSD), 以用于衡量原子偏离平均位置的程度:

$$\text{RMSD}_\alpha(t) = \sqrt{\frac{1}{N_\alpha} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} (r_\alpha(t) - \langle r_\alpha \rangle)^2}, \quad (2)$$

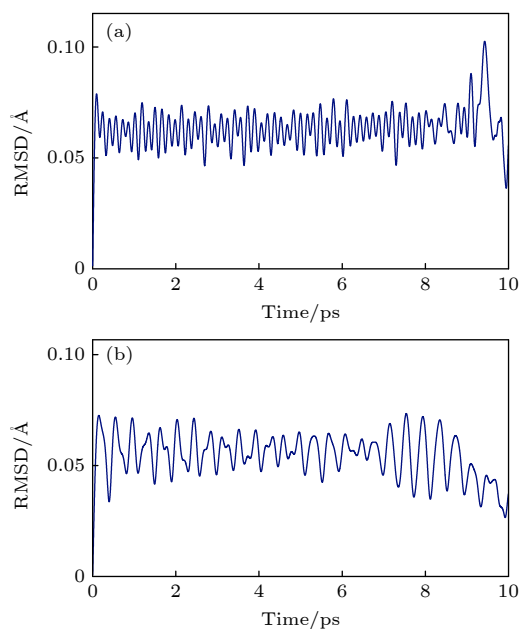


图 4 S (a), Se (b) 原子位置偏移的 RMSD 随时间的变化图
Fig. 4. Plot of the RMSD of the position offset of S (a) and Se (b) atoms as a function of time.

其中 N_α 为原子数目; $r_\alpha(t)$ 是原子 α 在 t 时刻的位置; $\langle r_\alpha \rangle$ 是原子 α 在整个时间段中的平均位置, 其公式为

$$\langle r_\alpha \rangle = \frac{1}{N_t} \sum_1^{N_t} r_\alpha(t), \quad (3)$$

式中 N_t 为整个时间段. S, Se 原子 RMSD 随时间的变化如图 4 所示, S, Se 原子偏离平均位置程度小, 且稳定在一定范围内, 进一步在理论上证明了 S, Se 共掺杂模型的稳定性.

3.3 电子结构特性分析

能带结构与电荷态密度决定了材料的光电特性. 图 5 和图 6 分别给出了掺杂前后 Si 费米能级附近的能带结构和总态密度图, 用于比较 S, Se 共掺杂 Si 与单掺杂 Si 的电子结构特性. 从图 5(a) 可以看到, Si 为间接带隙半导体, 其带隙宽度为 0.6098 eV, 这一计算结果与文献 [26] 得到的计算结果 (0.6 eV) 非常接近, 但与实验值 (1.12 eV) 相差甚远. 这是第一性原理计算中的普遍问题, 主要是由于采用广义梯度近似理论时高估了价电子之间的排斥作用, 使价带宽度增大, 从而挤压禁带带隙的宽度所致 [27]. 但这并不影响对实验结果的分析与比较, 依然能为实验提供指导. 从图 6 可知,

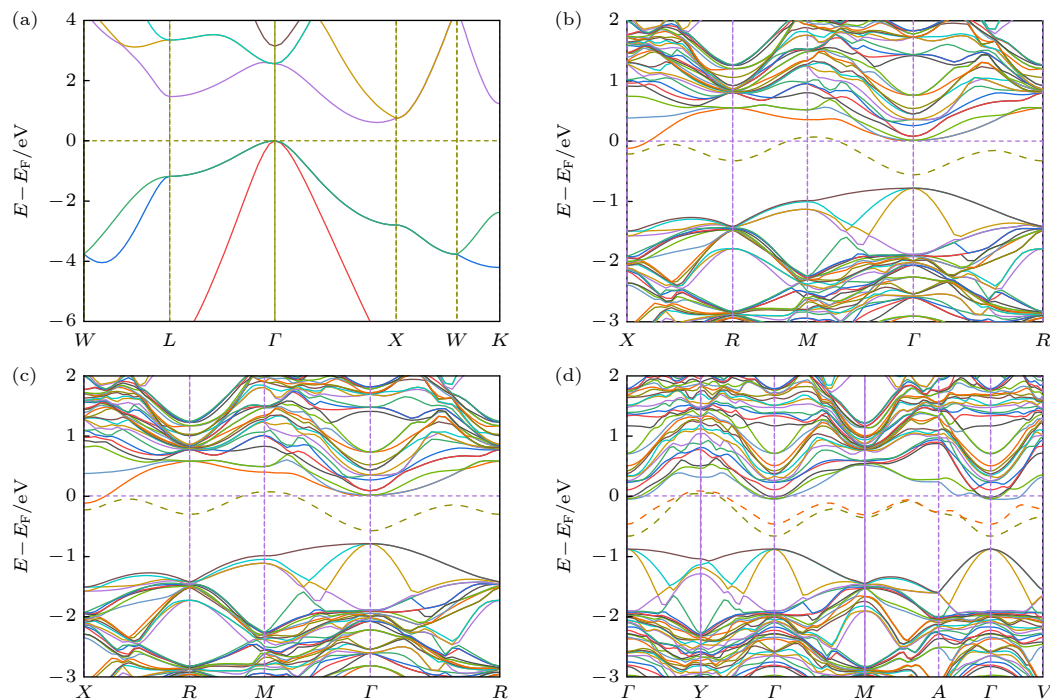


图 5 纯 Si 与掺杂 Si 的能带结构 (a) Si; (b) Si_{63}S ; (c) Si_{63}Se ; (d) $\text{Si}_{62}(\text{Se}, \text{S})$

Fig. 5. Band structure of pure Si and doped Si: (a) Si; (b) Si_{63}S ; (c) Si_{63}Se ; (d) $\text{Si}_{62}(\text{Se}, \text{S})$.

S, Se 单掺杂 Si 在 1.17 eV 处存在态密度峰, 而共掺杂后的 Si 材料在此处的态密度峰缺失, 这是由于共掺杂后杂质的浓度升高所引起的, 高浓度的杂质原子增大了电子与杂质离子之间的散射概率, 这使得电子在能量空间中的分布变得更加弥散, 从而导致态密度峰的消失. 为了论证此观点, 建立了与共掺杂相同浓度的单掺杂结构, 并计算了其电荷态密度, 如图 7 所示, 在 1.17 eV 处, 3.12% 浓度的 S, Se 单掺杂 Si 同样缺失了态密度峰. 此外, 3.12% 浓度的掺杂 Si 相比于 1.56% 浓度的掺杂 Si, 其中间带更宽, 这是由于掺杂浓度较高, 增大了杂质能带之间以及杂质能带与导带底之间杂化的概率, 使得中间带的形状以及宽度发生了改变. 图 8 为掺杂前后 Si 的分态密度. 从图 5(a) 与图 8(a) 可以看出其 $-2 \sim 0$ eV 的价带主要由 Si 的 3p 态形成, $0.6 \sim 2$ eV 的导带既含有 Si 的 3s 态电子, 也含有 Si 的 3p 态电子. 这与图 6 中 Si 的总态密度对应一致. 从图 5(b), (c) 中可知, S, Se 单掺杂后 Si 材料的费米能级向上移动进入含杂质能级的扩展导带内, 这是由于杂质掺入后电子增多导致的, 且在禁带中有一条杂质能级出现, 这是 S, Se 掺入后, S 的 3s 态与 3p 态、Se 的 4s 态与 4p 态相互作用所形成的. 并且可能由于 S, Se 同为 VI 族元素, 其掺杂后的 Si 材料显示出相似的电子结构特性, 这与图 6 中 S, Se 单掺杂

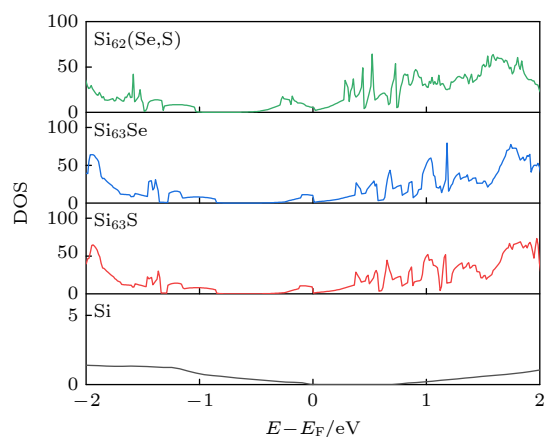


图 6 纯 Si 与掺杂 Si 的总态密度

Fig. 6. Total density of states of pure Si and doped Si.

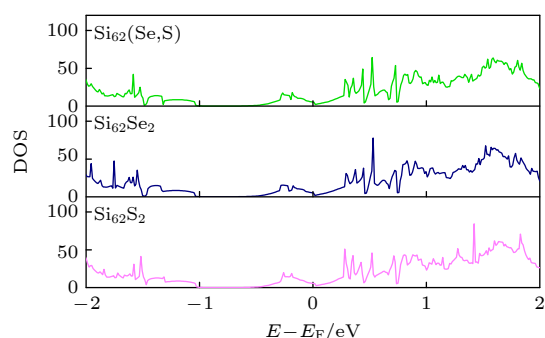
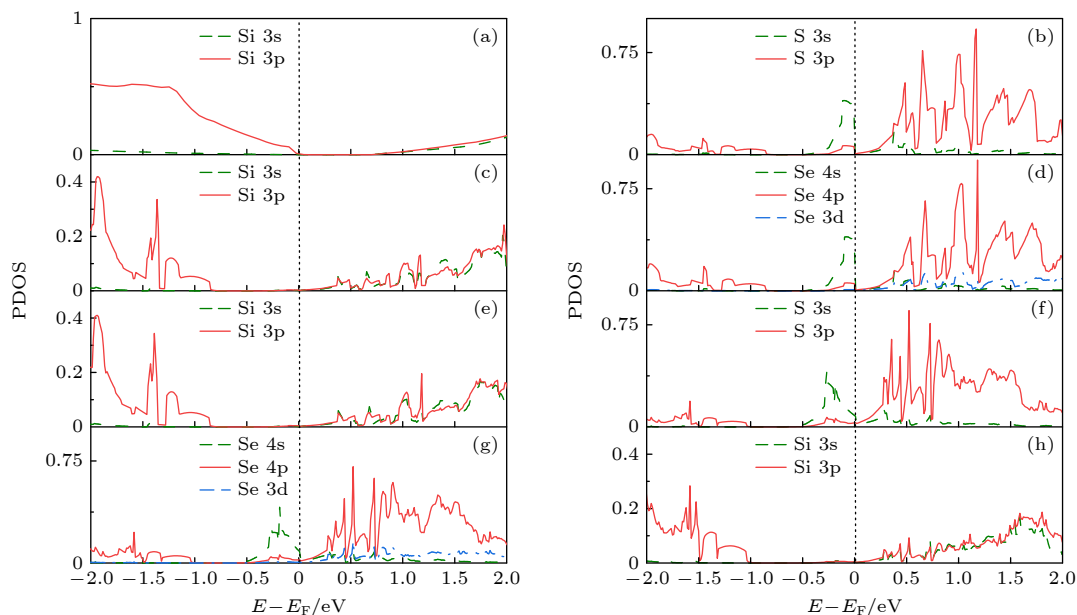


图 7 相同浓度单掺杂与共掺杂 Si 的总态密度

Fig. 7. Total density of states of single and co-doped Si at the same concentration.

图 8 纯 Si 与掺杂 Si 的分态密度 (a) 纯 Si 中的 Si; (b) Si_{63}S 中的 S; (c) Si_{63}S 中的 Si; (d) Si_{63}Se 中的 Se; (e) Si_{63}Se 中的 Si; (f) $\text{Si}_{62}(\text{Se}, \text{S})$ 中的 S; (g) $\text{Si}_{62}(\text{Se}, \text{S})$ 中的 Se; (h) $\text{Si}_{62}(\text{Se}, \text{S})$ 中的 SiFig. 8. Partial density of state of pure Si and doped Si: (a) Si in pure Si; (b) S in Si_{63}S ; (c) Si in Si_{63}S ; (d) Se in Si_{63}Se ; (e) Si in Si_{63}Se ; (f) S in $\text{Si}_{62}(\text{Se}, \text{S})$; (g) Se in $\text{Si}_{62}(\text{Se}, \text{S})$; (h) Si in $\text{Si}_{62}(\text{Se}, \text{S})$.

的总态密度很好地吻合. 从图 8(b)—(e) 可以看出, S, Se 单掺杂 Si 材料在价带部分除了原来的 Si 3p 态, 还分别由 S 的 3p 态以及 Se 的 4p 态电子贡献; 导带部分主要由 S 的 3p 态及 Se 的 4p 态、3d 态电子贡献, 还含有 Si 的 3s 态与 3p 态电子. 图 5(d) 中有两条杂质能带, 刚好对应 S, Se 两元素的掺入, 且与单掺杂相比, 其杂质能级起伏较大, 这恰好对应前文对总态密度的分析. 从图 8(f)—(h) 可以看到, S, Se 共掺杂的 Si 材料与单掺杂相似, 价带部分由 Si 3p 态、S 3p 态以及 Se 4p 态电子贡献; 导带部分主要由 S 的 3p 态及 Se 的 4p 态电子贡献, 还含有 Si 的 3s 态与 3p 态、S 的 3s 态及 Se 的 4s 态与 3d 态电子构成; 中间的杂质能带主要由 S 3s 态与 Se 4s 态电子贡献, 还含有 S 的 3p 态及 Se 的 4p 态电子.

3.4 光学性质分析

VASP 软件包基于介电函数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 研究材料的光学特性, 其中介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 可由 (4) 式 [28,29] 求出, 介电函数实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 则可以利用 Kramers-Kronig 色散关系求出. 那么光

吸收系数 $I(\omega)$ 、反射率 $R(\omega)$ 、消光系数 $K(\omega)$ 和能量损失函数 $L(\omega)$ 就能通过 (5) 式—(8) 式推导出:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \sum_{v,c} \int_{\text{BZ}} d^3k \frac{2}{(2\pi)} |eM_{cv}(K)|^2 \times \delta[E_C(K) - E_V(K) - \hbar\omega], \quad (4)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (5)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (6)$$

$$K(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2}, \quad (7)$$

$$L(\omega) = \varepsilon_2(\omega) / [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)], \quad (8)$$

其中, V 和 C 分别代表价带和导带, BZ 代表第一布里渊区, $|eM_{cv}(K)|^2$ 是动量跃迁矩阵元, $E_C(K)$ 和 $E_V(K)$ 分别代表导带和价带上的本征能级, $\hbar$ 为狄拉克常量, ω 为角频率, K 为倒格矢.

图 9 为掺杂前后 Si 的介电函数虚部. 从图 9(a) 可以看到, 单晶 Si 的 $\varepsilon_2(\omega)$ 在 0—1.57 eV 之间极小,

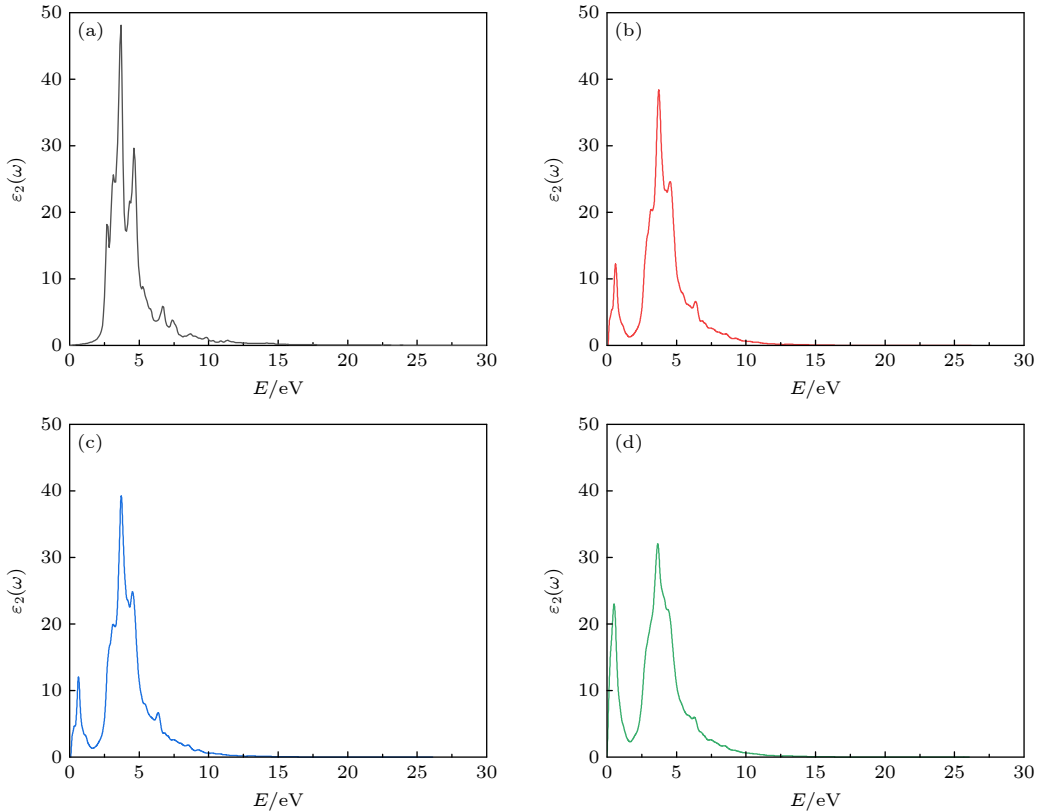


图 9 纯 Si 与掺杂 Si 介电函数的虚部 (a) Si; (b) Si₆₃S; (c) Si₆₃Se; (d) Si₆₂(Se, S)

Fig. 9. Imaginary part of the pure Si and doped Si dielectric function: (a) Si; (b) Si₆₃S; (c) Si₆₃Se; (d) Si₆₂(Se, S).

接近于零, 其在 3.71 eV, 4.6 eV 和 6.75 eV 处分别有 3 个主峰, 3.71 eV 与 4.6 eV 处的峰值主要由价带最高处和导带最低处的电子跃迁产生, 6.75 eV 处的峰值主要由 -6.5 eV 处的价带和导带底之间的带间跃迁形成. 图 9(b), (c) 中, S, Se 单掺杂的 $\varepsilon_2(\omega)$ 在 0—1.57 eV 范围内较大, 并且在 0.55 eV 处出现一个新的峰值, 这是由于 S 的 3s 态与 Se 的 4s 态电子大部分都在费米能级附近且价带电子明显向低能方向移动, 分析不难得出 0.55 eV 处的峰正是由 S 的 3s 态与 3p 态、Se 的 4s 态与 4p 态电子之间的跃迁产生的. 其余 3 个峰和单晶 Si 的主峰基本一致, 分别在 3.67 eV, 4.45 eV 和 6.29 eV 处. 由图 9 可见, 在 3.67 eV 与 4.45 eV 处, 单掺杂的 $\varepsilon_2(\omega)$ 峰值明显变弱, 这是由于掺杂前这两处主峰由价带顶和导带底之间的电子跃迁形成, 而掺杂后费米能级靠近导带, 导致原价带顶处的电子减少, 从而降低了此处电子跃迁的概率; 在 6.29 eV 处, 峰值基本与单晶 Si 保持一致, 且 3 个峰均有向低能方向移动的趋势. 图 9(d) 中, S,

Se 共掺杂的 $\varepsilon_2(\omega)$ 在 0—1.57 eV 范围内更大, 在 0.53 eV 处出现第一个峰值, 这与单掺杂的原理相同, 由于共掺杂 S, Se 两种原子之间的相互作用导致其峰值更大, 这与图 6 总态密度很好地吻合. 其余 3 个峰分别在 3.66 eV, 4.37 eV 和 6.29 eV 处, 与单掺杂相似. 但其峰值与单掺杂有较大差异, 3 个峰的峰值均明显减弱, 4.37 eV 处峰值几乎消失, 且均有向低能方向移动的趋势, 这与单掺杂的情形一致, 和费米能级靠近导带有关.

图 10 为掺杂前后 Si 的光吸收谱、反射谱、消光系数谱和能量损失谱. 在图 10(a) 光吸收谱内插图能看到, 纯 Si 在 0—0.6 eV 范围内, 光吸收系数几乎为零, 这与 PBE 计算低估了能带带隙有关, 从而使得 Si 材料的光吸收边向低能方向移动. S, Se 单掺杂 Si 的光吸收谱几乎一致, 在 0—1.16 eV 范围内光吸收系数明显提高, 并在 0.6 eV 处出现一个较强的峰, 这是由于 S, Se 的掺入导致费米能级靠近导带底, 杂质能级也靠向导带底, 在低能范围, 电子跃迁更加容易. S, Se 单掺杂 Si 在近红外

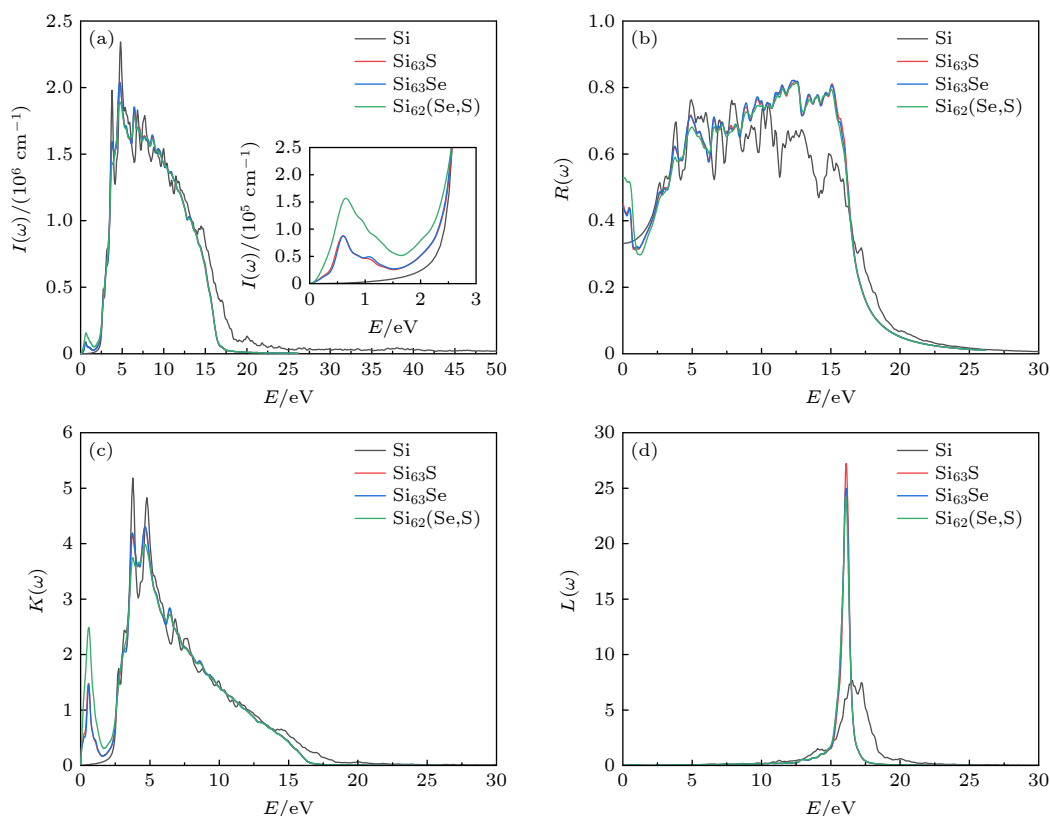


图 10 纯 Si 与掺杂 Si 的光吸收谱 (a)、反射谱 (b)、消光系数谱 (c) 和能量损失谱 (d), 其中图 (a) 中插图为纯 Si 与掺杂 Si 的光吸收谱在 0—3 eV 部分的放大

Fig. 10. Optical absorption spectrum (a), reflection spectrum (b), extinction coefficient spectrum (c) and energy loss spectrum (d) of pure Si and doped Si, the inset in panel (a) shows the amplification of the optical absorption spectrum of pure Si and doped Si at 0—3 eV.

区域的光激发示意如图 11 所示. S, Se 共掺杂的 Si 材料在低能区的波峰与单掺杂相似, 在 0.65 eV 处, 其峰值更高, 为了探讨掺杂浓度的影响, 进一步计算了掺杂浓度为 3.12% 的单掺杂 Si 材料在近红外波段的吸收谱, 如图 12 所示. 可以看到, 在 0.81—1.06 eV 区域内, S, Se 共掺杂 Si 的光吸收率有较大提升, 此区域刚好对应于 1170—1530 nm 的通常用波段. 结合图 8(f), (g), 可以看到共掺杂中, S, Se 提供的杂质能带峰值分别处在费米能级下方 -0.27 eV 与 -0.19 eV 处, 而图 8(b), (d) 中, 单掺杂的 S, Se 提供的杂质能带峰值分别在费米能级下方 -0.1 eV 与 -0.09 eV 处. 故而可分析得到 S, Se 共掺杂不仅使得 Si 的禁带宽度变得更大, 也由于 S, Se 相互作用使得其提供的杂质能级与导带底的宽度更大, 从而导致了低能区域的波峰向高能方向移动; 而由于 S, Se 共掺杂引入两条杂质能级, 大大增大了电子跃迁的概率, 从而导致在近红外区光吸收系数增大; 并且, 电子从 S 杂质能带跃迁至导带过程中, 由于其可以先跃迁至 Se 杂质能带, 再跃迁至导带, 这一间接跃迁过程促进了低能光子的吸收. 可以推断正是由于这一间接跃迁过程增大了 S, Se 共掺杂 Si 在 0.81—1.06 eV 区域内的光吸收率. 因此, S, Se 共掺杂 Si 在近红外区域的光激发示意图如图 13 所示. 图 10(b) 中, 掺杂后 Si 材料的反射率与纯 Si 在 0—1.16 eV 低能区域表现出相反的变化, 均有下降的趋势, 但较之纯 Si 均偏大, 且共掺杂后变化更明显. 与图 10(a) 结合可知, 在低能区, 纯 Si 的吸收系数与反射率均较低, 证明了其近红外波段的高透射率. 图 10(c) 中的消光系数与光吸收系数十分相似, 这是由于消光系数与光吸收系数能通过公式相互转换. 能量损失是描述电子在通过均匀的电介质时能量的损失情况的物理量, 而能量损失峰则描绘等离子的共振频率. 从图 10(d)

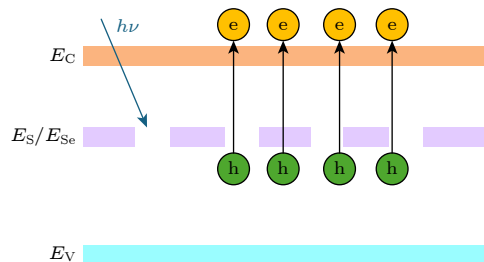


图 11 S, Se 单掺杂 Si 在近红外区域的光激发示意图

Fig. 11. Schematic of the photoexcitation of S and Se single-doped Si in the NIR region.

可以看出, 掺杂后 Si 的能量损失峰都在 16.1 eV, 而纯 Si 有两个能量损失峰, 分别为 16.5 eV, 17.2 eV. 并且能量损失峰的急速下降与图 10(b) 中反射率的变化相对应. 同时, S, Se 共掺杂 Si 的能量损失峰值较单掺杂更低, S 掺杂最高, Se 掺杂居中.

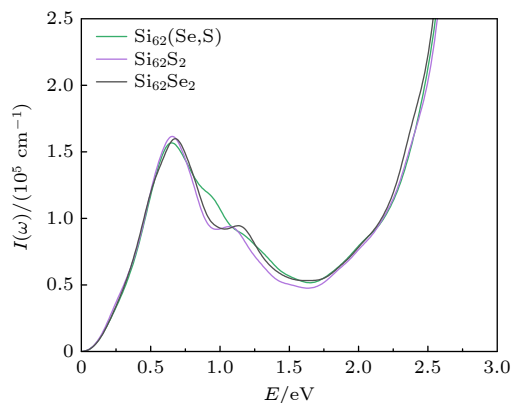


图 12 相同浓度单掺杂与共掺杂 Si 在近红外区域的光吸收谱

Fig. 12. Optical absorption spectra of single and co-doped Si at the same concentration in the near infrared region.

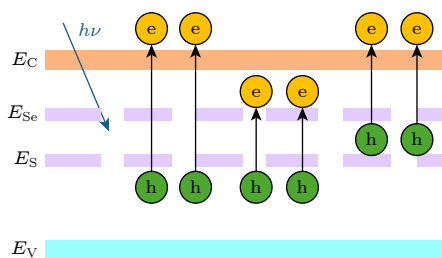


图 13 S, Se 共掺杂 Si 在近红外区域的光激发示意图

Fig. 13. Schematic of the photoexcitation of S and Se co-doped Si in the NIR region.

4 结 论

本文基于 DFT 探讨了 S, Se 单掺杂 Si 以及 S, Se 共掺杂 Si 材料的晶体结构、稳定性、电子特性和光学性质. 计算结果表明: 掺杂后 Si 的能带结构中费米能级上移并进入含杂质能级的扩展导带内, 并且 S, Se 单掺杂 Si 的能带结构在导带底附近出现了 1 条杂质能级, 而 S, Se 共掺杂 Si 的能带结构在导带底附近出现了 2 条杂质能级, 这主要是由 S 的 3s 态与 Se 的 4s 态电子形成, 还含有 S 的 3p 态与 Se 的 4p 态电子. 在光学性质上, 纯 Si 与掺杂后 Si 的主要差别集中在低能区, 介电函数虚部计算结果显示, 虽然由于掺杂后 Si 的费米能级靠近导带, 导致在 3.71 eV 与 4.6 eV 处的峰值降低, 但

也由于 S, Se 原子的掺入, 使得单掺杂 Si 在 0.55 eV 处、共掺杂 Si 在 0.53 eV 处新出现一个较强的峰, 且因为 S, Se 的共同作用, 共掺杂 Si 的峰值更大. 纯 Si 在低能区的光吸收系数与反射率均较低, 证明了其在红外波段的高透过率. 掺杂 Si 的光吸收系数在低能区均要高于纯 Si, 这恰好弥补了纯 Si 在红外光段的低吸收率, S, Se 共掺杂 Si 与相同浓度的单掺杂 Si 相比在 0.81—1.06 eV 范围内也表现出更好的光吸收率. 可以预测 S, Se 共掺杂的 Si 材料在红外探测与太阳能电池领域将具有广泛的应用前景.

参考文献

- [1] Zhou Z P 2014 *Proceedings of Wuhan Opto-Electronic Forum* (Wuhan: Huazhong University of Science & Technology Press) p249 (in Chinese) [周治平 2014 武汉光电论坛论文集 (武汉: 华中科技大学出版社) 第 249 页]
- [2] Michael O, Mathias K, Steffen E, Maurice W, Zili Y, Daniel S, Köllner A C, Joachim N B, Jörg S 2021 *IEEE Sens. J.* **20** 18696
- [3] Yang J J, Jurczak P, Cui F, Li K S, Tang M C, Billiald L, Beanland R 2019 *J. Cryst. Growth* **514** 109
- [4] Her T H, Finlay R J, Mazur E, Wu C, Deliwala S 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1673
- [5] Wu C, Crouch C H, Zhao L, Carey J E, Younkin R, Levinson J A, Mazur E, Farrell R M, Gothoskar P, Karger A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1850
- [6] Tansel T, Aydin O 2024 *J. Phys. D* **57** 295103
- [7] Zhao X N, Lin K, Zhao B, Du W H, Nivas J J, Amoroso S, Wang X 2023 *Appl. Surf. Sci.* **619** 156624
- [8] Zhong H 2019 *M. S. Thesis* (Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China) (in Chinese) [钟豪 2019 硕士学位论文 (成都: 电子科技大学)]
- [9] Du L Y, Yin J, Zeng W, Pang S Z, Yi H 2023 *Mater. Lett.* **331** 133463
- [10] Gao Y C 2022 *M. S. Thesis* (Jilin: Jilin University) (in Chinese) [高宇辰 2022 硕士学位论文 (吉林: 吉林大学)]
- [11] Yang Y, Yi Z R, Chao L, Zhao J H 2023 *Opt. Quantum Electron.* **55** 259
- [12] Ren Z Y 2024 *M. S. Thesis* (Jilin: Jilin University) (in Chinese) [任哲毅 2024 硕士学位论文 (吉林: 吉林大学)]
- [13] Zhu J, Gandi N A, Schwingenschlögl U 2018 *Adv. Theor. Simul.* **1** 1800017
- [14] Wang X Y, Wang T, Ren Q, Xu J T, Cui Y A 2023 *Micro Nanostruct.* **184** 207695
- [15] Xue X W 2018 *M. S. Thesis* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [薛晓晚 2018 硕士学位论文 (大连: 大连理工大学)]
- [16] Liang W H, Ding X C, Chu L Z, Deng Z C, Guo J X, Wu Z H, Wang Y L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8071 (in Chinese) [梁伟华, 丁学成, 褚立志, 邓泽超, 郭建新, 吴转花, 王英龙 2010 物理学报 **59** 8071]
- [17] Tang X, Li W, Xu W, Ren Q Y, Chen Q Y 2024 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **184** 108797
- [18] Wu M, Cai G K, Li Z, Ye L, Wang C 2024 *Vacuum* **225** 113222
- [19] Li J Y, Zhao C L, Li W, Ren Q Y, Xu J, Xu W 2023 *Phys. Scr.* **98** 115408
- [20] Sharif M N, Yang J S, Zhang X K, Tang Y H, Yang G, Wang K F 2024 *Vacuum* **219** 112714
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [23] Shuichi N 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511
- [24] Guan L, Li Q, Zhao Q X, Guo J X, Zhou Y, Jin L T, Geng B, Liu B T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5624 (in Chinese) [关丽, 李强, 赵庆勋, 郭建新, 周阳, 金利涛, 耿波, 刘保亭 2009 物理学报 **58** 5624]
- [25] Kumaravelu G, Alkaisi M M, Bittar A 2002 *29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* New Orleans, LA, USA, May 19–24, 2002 p258
- [26] Du L Y 2018 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China) (in Chinese) [杜玲艳 2018 博士学位论文 (成都: 电子科技大学)]
- [27] Xuan Y Y 2017 *M. S. Thesis* (Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China) (in Chinese) [宣曜宇 2017 硕士学位论文 (成都: 电子科技大学)]
- [28] Khan M, Xu J N, Chen N, Cao W B 2012 *J. Alloys Compd.* **513** 539
- [29] Feng J, Xiao B, Chen C J, Zhou C T, Du Y P, Zhou R 2009 *Solid State Commun.* **149** 1569

First principles study of photoelectric properties of (S, Se) co-doped Si*

CHEN Fusong¹⁾²⁾ DU Lingyan^{1)2)†} TAN Xingyi³⁾⁴⁾ LI Qiang³⁾

1) (School of Automation and Information Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

2) (Artificial Intelligence Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan University of Science & Engineering, Yibin 644000, China)

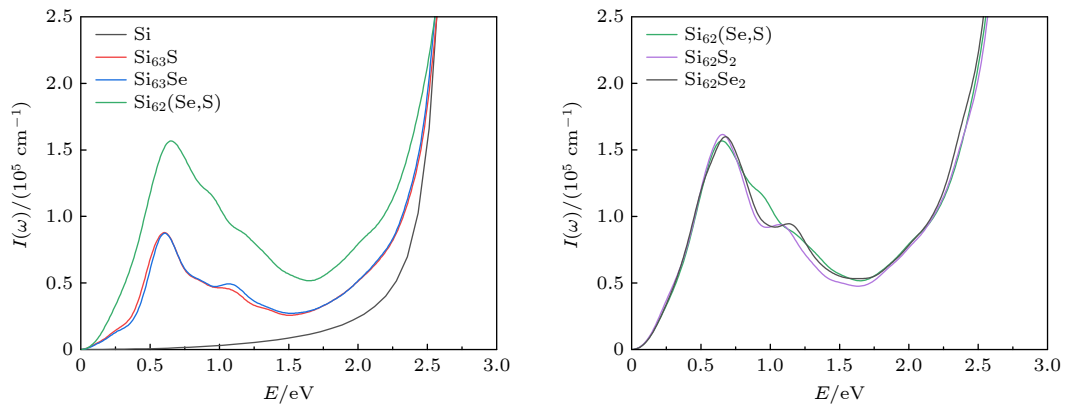
3) (College of Intelligent Systems Science and Engineering, Hubei Minzu University, Enshi 445000, China)

4) (Department of Physics, Chongqing Three Gorges University, Wanzhou 404100, China)

(Received 13 October 2024; revised manuscript received 17 January 2025)

Abstract

In order to provide more accurate theoretical guidance for improving photoelectric properties of chalcogens doped silicon, the lattice structure, stability, band structure, density of state and optical properties of (S, Se) co-doped silicon are systematically investigated based on the first principles, and the related properties are compared with those of S-doped and Se-doped silicon. The calculated results show that the photoelectric characteristics of S-doped Si and Se-doped Si are extremely similar to each other, with a new impurity band appearing in their bandgap. This new impurity band primarily results from the contributions of the 3s state electrons of S and the 4s state electrons of Se, promoting the absorption of low-energy photons and increasing the optical absorptivity of doped Si in the near infrared region. Compared with monocrystalline silicon, the S-doped Si and Se-doped Si have the optical absorption spectra, each with a new peak at 0.6 eV, which is caused by the transition of electrons from the impurity band to the conduction band. The (S, Se) co-doped Si exhibits good stability at operating temperature, and two impurity bands appear between the valence band and conduction band, which are formed by electrons from the 3s state of S and the 4s state of Se, respectively. The optical absorptivity of (S, Se) co-doped Si is greatly improved in the low energy region compared with that of single doped Si, with a new absorption peak appearing at 0.65 eV, similar to the formation observed in singly doped Si. However, due to the indirect transition process between two impurity energy bands, the absorption peak of (S, Se) co-doped Si is larger in the low energy region. Compared with S-doped silicon and Se-doped silicon with the same concentration, the (S, Se) co-doped Si has optical absorptivity that is significantly improved in the range from 0.81 eV to 1.06 eV. This study provides theoretical guidance for applying the (S, Se) co-doped Si to the field of photoelectron such as infrared photodetectors and solar cells.



Keywords: doped Si, first principles, photoelectric characteristic

PACS: 71.15.-m, 71.20.-b, 71.55.-i

DOI: 10.7498/aps.74.20241434

CSTR: 32037.14.aps.74.20241434

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12304469).

† Corresponding author. E-mail: dulingyan@suse.edu.cn

S, Se共掺杂Si光电特性的第一性原理计算分析

陈福松 杜玲艳 谭兴毅 李强

First principles study of photoelectric properties of (S, Se) co-doped Si

CHEN Fusong DU Lingyan TAN Xingyi LI Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 077101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241434

CSTR: 32037.14.aps.74.20241434

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241434>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Si对Inconel 718合金中 γ 相影响的第一性原理研究

First-principles study of influence of Si on γ phase in Inconel 718 alloy

物理学报. 2023, 72(18): 186301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230583>

Sb/SnC范德瓦耳斯异质结光电性质的层间转角依赖性及其应用

Interlayer angle dependence of photoelectric properties of Sb/SnC van der Waals heterojunction and its application

物理学报. 2024, 73(22): 227101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241138>

CuBiI三元化合物晶体结构预测及光电性能第一性原理研究

Structure prediction of CuBiI ternary compound and first-principles study of photoelectric properties

物理学报. 2021, 70(20): 207305 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210145>

应变和电场对Ga₂SeTe/In₂Se₃异质结电子结构和光学性质的影响

Effect of strain and electric field on electronic structure and optical properties of Ga₂SeTe/In₂Se₃ heterojunction

物理学报. 2023, 72(7): 076301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222250>

Nb⁵⁺掺杂钛酸锶结构与性能的第一性原理研究

First principles study of structure and property of Nb⁵⁺-doped SrTiO₃

物理学报. 2021, 70(22): 227101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211241>

In掺杂h-LuFeO₃光吸收及极化性能的第一性原理计算

First principles calculation of optical absorption and polarization properties of In doped h-LuFeO₃

物理学报. 2021, 70(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201287>