

文章编号: 1000-5773(2002)03-0188-06

# FeS<sub>2</sub> 能隙的外压微扰调制\*

肖 奇, 邱冠周, 胡岳华, 王淀佐

(中南大学矿物系无机材料研究所, 湖南长沙 410083)

**摘要:** 采用基于密度泛函理论的自洽赝势方法, 计算了 FeS<sub>2</sub> 在外压调制下的电子结构性质。计算结果表明: 随着压缩度的增加, 外压调制下的 Fe—S 键长缩短, FeS<sub>2</sub> 小的能隙变宽, Fe 的 *d* 电子与 S 的 *p* 电子杂化增强, 原子间相互作用增大。这一能隙随压力增大而增大的结果, 与非导体在高压下金属化的特征相反。

**关键词:** 密度泛函理论; 电子结构; 能隙; 调制

**中图分类号:** O521.2      **文献标识码:** A

## 1 引 言

FeS<sub>2</sub> 光吸收系数高(当波长  $\lambda < 1 \mu\text{m}$  时, 吸收系数  $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), 可制作极薄(小于 200 nm)的太阳能薄膜电池, 价格便宜, 资源丰富, 无毒, 适合于大规模生产, 具有很好的环境相容性, 被认为是一种极具发展潜力的太阳能电池材料<sup>[1]</sup>。

太阳能电池的转换效率是禁带宽度的函数, 电池材料的禁带宽度决定着太阳能电池的“极限转换效率”。由“极限转换效率”与禁带宽度之间的关系可知, 一般电池材料的最佳禁带宽度  $E_g$  为 1.1~1.4 eV<sup>[2]</sup>。由此可见, FeS<sub>2</sub> 光学带隙( $E_g = 0.95 \text{ eV}$ )偏小, 为此人们进行了大量的实验工作, 以提高其光学带隙。K. Buker<sup>[3]</sup>通过实验研究表明: 掺入微量 Zn(小于  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )可使 FeS<sub>2</sub> 光学带隙提高 0.07 eV。但是对该实验现象的理论解释却存在着分歧: V. Eyert 等<sup>[4]</sup>认为在外压作用下, S—S 键长较 Fe—S 键长压缩更大, 从而导致带隙增大; 而 I. Opahle 等人<sup>[5]</sup>的观点却相反, 他们认为 Fe—S 键压缩导致带隙增大。

根据 ZnS<sub>2</sub> 和 FeS<sub>2</sub> 的电子结构分析可知, Zn 3*d* 态能量位置远远低于 FeS<sub>2</sub> 价带的位置, 电子因素的影响可忽略。因为 Zn 原子半径大于 Fe 原子半径, 微量 Zn 原子造成 FeS<sub>2</sub> 晶格畸变, 从而影响 FeS<sub>2</sub> 禁带宽度。为了深入理解该现象, 我们模拟等静压力下 FeS<sub>2</sub> 电子结构的变化。贝尔纳(Bernal)<sup>[6]</sup>认为, 任何非导体材料在足够大压强下, 都可以实现价带与导带的重叠, 从而出现金属导电特性, 即金属化。文献[7~9]中对高压下金属及化合物的研究结果表明, 第一性原理的计算方法是高压物性研究的可靠途径。我们采用基于密度泛函理论的自洽赝势第一原理方法, 模拟计算了 FeS<sub>2</sub> 在外压调制作用下的电子结构, 并对带隙随压力变宽的现象作了较详细的讨论, 为提高 FeS<sub>2</sub> 带隙提供可靠的理论依据。

## 2 理论模型与计算方法

### 2.1 FeS<sub>2</sub> (Pyrite) 晶体结构

FeS<sub>2</sub> 有两种多形体: 黄铁矿和白铁矿, 其中黄铁矿型 FeS<sub>2</sub> (Pyrite) 是理想的太阳能电池材料, 所以

\* 收稿日期: 2001-07-18; 修回日期: 2001-12-16

基金项目: 国家杰出青年科学基金(59925412)

作者简介: 肖 奇(1971—), 男, 博士。

在本文中只讨论黄铁矿型 FeS<sub>2</sub>。黄铁矿型 FeS<sub>2</sub> 的晶体结构数据如下<sup>[10]</sup>:

$$\begin{aligned} & \text{Cubic Point Group } T_h^6 (Pa3), Z=4 \\ & \text{Fe: } (4a) \ 000; 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \\ & \text{S: } (8c) \pm (uuu; u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{u}; \bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u; \frac{1}{2} - u, \bar{u}, u + \frac{1}{2}) \\ & a_0 = 0.5416 \text{ nm}, u = 0.386, d_{s-s} = 0.216 \text{ nm} \end{aligned}$$

其结构类似于 NaCl 晶体结构, Fe 原子位于单胞的角顶和面心, 哑铃形的 S 原子对位于立方体单胞的 12 条棱上。由于单胞中哑铃状的 S 原子具有不同的或相反的取向, 使黄铁矿的对称性从 NaCl 的面心立方  $Fm\bar{3}m$  空间群变为  $Pa\bar{3}$  空间群。

## 2.2 电子结构计算方法

计算工作采用 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 软件完成。CASTEP 软件包提供了界面友好的、从头计算的分子动力学方法 (也称 CP 方法)<sup>[11]</sup>, 该方法有机地结合了密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 和分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 技术, 是目前计算机模拟实验中最先进、最重要的方法之一。

在密度泛函理论 (DFT)<sup>[12]</sup> 中, 固体电子运动 Schrödinger 方程可表示为

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_q \frac{Z_q}{|r - R_q|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc} \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (1)$$

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (2)$$

式中:  $\Psi_i(r)$  表示单电子波函数,  $n_i$  表示本征态的电子占据数,  $\rho(r)$  表示多电子密度。(1) 式中第一项表示体系中的有效电子动能; 第二项表示体系中各原子核对电子的吸引库仑势, 其具体形式是采用规范保持赝势 (Norm-Conserving Pseudopotential) 表达; 第三项表示电子库仑势; 第四项表示交换和相关势, 其具体形式可由局域密度近似 (Local Density Approximation, LDA) 和广义梯度近似 (General Gradient Approximation, GGA) 等方法来表达。

采用周期性边界条件后, 单电子轨道波函数满足 Bloch 定理, 采用平面波展开为

$$\Psi_i^K(r) = e^{iK \cdot r} \sum_g C_i^K(g) e^{ig \cdot r} \quad (3)$$

式中:  $g$  是原胞的倒格矢,  $K$  是第一 Brillouin 区内的波矢,  $C_i^K(g)$  是单电子轨道波函数的 Fourier 系数。

在 CP 方法中, Kohn-Sham 方程自洽过程摒弃了传统自洽过程中工作量庞大的对角化方法, 而是在电子自由度空间中引入虚拟的动力学过程使能量泛函达最小值。最近发展的共轭梯度算法使 CP 方法计算量与传统的标准对角化方法技术相比, 工作量显著减少。

在计算过程中, Kohn-Sham 轨道用平面波展开, 测试表明, 平面波截断能量  $E_{\text{cut}} = 600$  eV, 使单胞能量收敛到  $10^{-5}$  eV, 选取局域密度近似 (LDA)<sup>[13]</sup> 来处理交换相关能部分, 根据 J. S. Lin 等人<sup>[14]</sup> 的优化方法, 生成了 Kleinman-Bylander 形式的规范保持赝势 (Norm-Conserving Pseudopotential), 布里渊区积分采用特殊  $K$  点方法。

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 几何结构优化

黄铁矿 FeS<sub>2</sub> 晶体结构具有两个自由度: 晶格常数  $a_0$  和 Wyckoff 参数  $u$  (决定 S—S 键长)。我们在二维参数空间中确定最佳的几何结构 (如表 1 所示)。由此可见, 我们的计算结果与实验值一致, 表明该计算方法合理。

表 1 FeS<sub>2</sub> 优化几何结构参数Table 1 Theoretical crystal structure parameters of FeS<sub>2</sub> (Pyrite)

Item	$a_0$ /(nm)	$u$	$d_{S-S}$ /(nm)	$d_{Fe-S}$ /(nm)
Theoretical	0.53823	0.38456	0.2144	0.2249
Experimental <sup>[10]</sup>	0.5416	0.385	0.2162	0.2269
Deviation (%)	-0.6	-0.2	-0.2	-0.9

### 3.2 能带结构和态密度计算

采用实验晶格参数计算电子结构。由计算的能带结构(如图 1 所示)和相应总密度、分波态密度(如图 2 所示)可知,我们的计算结果与用其它方法理论计算的结果相似<sup>[15]</sup>,与实验结果基本一致<sup>[16]</sup>。在 -20~5 eV 之间,带结构分为 5 组,根据 S<sub>2</sub><sup>2-</sup> 态 ( $3s\sigma, 3s\sigma^*, 3p\sigma, 3p\pi, 3p\pi^*$  和  $3p\sigma^*$ ) 和晶体场分裂的 Fe<sup>2+</sup> 3d 态 ( $e_g$  和  $t_{2g}$ ) 描述如下:大约在 -20~-10 eV 之间,最低的两个带分别是 S<sub>2</sub><sup>2-</sup> 的成键态  $3s\sigma$  和反键态  $3s\sigma^*$ ;在 -8~-1 eV 之间的一个带是由  $3p\sigma, 3p\pi, 3p\pi^*$  和一小部分成键的 Fe  $3de_g$  态的混合组成;恰好在费米能级下的窄带主要是非键的 Fe  $3dt_{2g}$  态;最后,费米能级以上的未占带对应的是反键  $3p\sigma^*$  和 Fe  $3de_g$  态的混合态。

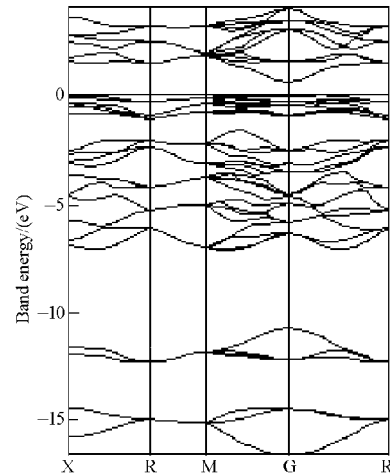
### 3.3 外压调制态密度计算

下面从理论上研究在外压(等静压力)调制下,FeS<sub>2</sub> 电子结构的变化规律。原胞的理论晶格常数为  $a_0$ ,不同原胞体积对应的晶格常数为  $a$ ,若用  $a_0/a$  表示压缩度,不同压缩度代表不同外压,压缩度越大,表示外压越大。在不同压缩度下,FeS<sub>2</sub> 价带宽度  $E_{VB}$ 、禁带宽度  $E_g$  及 Fe 和 S 的电子占据数  $Q_{Fe}$ 、 $Q_S$  的理论计算结果列于表 2 中。由表 2 可知,随着压缩度增加,带隙增加,逐渐趋近于最佳禁带宽度范围(1.1~1.4 eV)<sup>[2]</sup>,有利于提高太阳能电池的“极限转换效率”。另外,Fe 和 S 的占据数有一定变化,但变化不大,每原胞电荷转移数大约为 0.15 个电子。

表 2 FeS<sub>2</sub> 在不同压缩度下的计算结果Table 2 The results of  $E_{VB}$ ,  $Q_{Fe}$ ,  $Q_S$  and  $E_g$  at different  $a_0/a$ 

$a_0/a$	$E_{VB}$ /(eV)	$Q_{Fe}$	$Q_S$	$E_g$ /(eV)
1.0	0.924	7.3702	6.3149	1.013
1.0204	1.019	7.3701	6.3150	1.029
1.0526	1.137	7.3697	6.3151	1.177

不同压缩度下 FeS<sub>2</sub> 的总态密度谱示于图 3,图中纵坐标为任意单位。从图 3 中可以明显看出,随着压缩度的增加,价带宽度略有增加,并向背离费米能级的方向移动,价带内各峰变化不大。处于 -8.27~-1.0 eV 之间的带明显展宽,且带内各峰发生劈裂;处于费米能级处的带隙明显展宽;导带明显展宽并向背离费米能级的方向移动,带内各峰发生劈裂。

图 1 FeS<sub>2</sub> 的能带结构Fig. 1 Band structure of FeS<sub>2</sub>

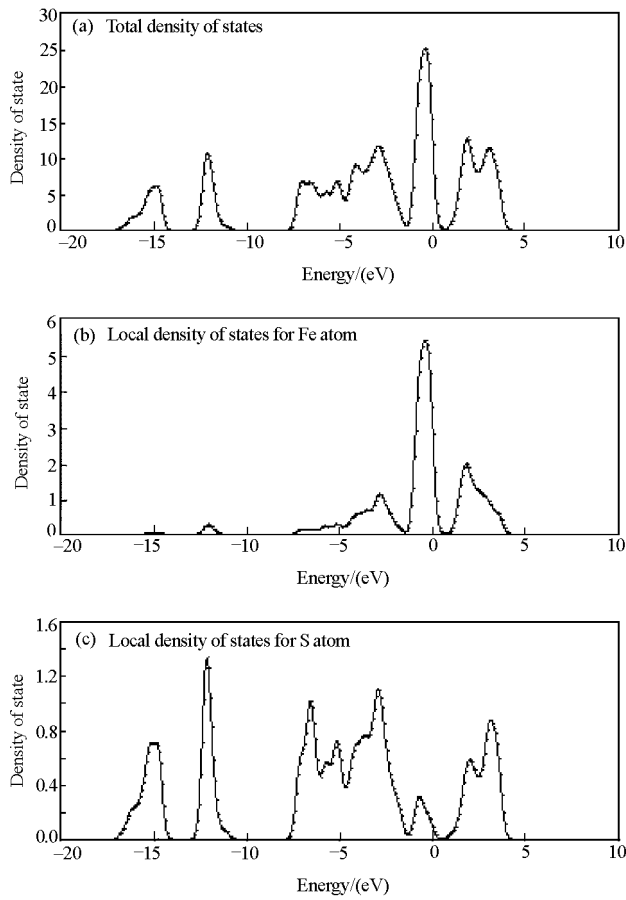


图 2 FeS<sub>2</sub> 的总态密度和局域态密度

Fig. 2 Total and local density of states of FeS<sub>2</sub>

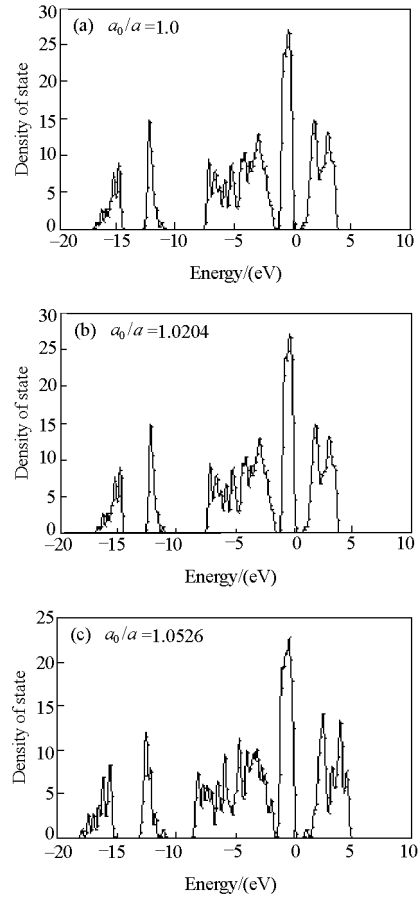


图 3 不同压缩度下 FeS<sub>2</sub> 的总态密度

Fig. 3 The total density of states of FeS<sub>2</sub> at different  $a_0/a$

为了详细分析和研究该现象产生的原因,图 4 给出了 Fe 的  $d$  及 S 的  $p$  分波态密度。从图 4 可以看出,无论 Fe 的  $d$  分波态密度还是 S 的  $p$  分波态密度,均具有与总体态密度相同的变化规律:向背费米能级方向移动最为明显的是导带峰和处于  $-8.27 \sim -1.0$  eV 之间的带峰。由分波态密度可知,这两个区域分别对应的是 Fe  $3de_g$  和 S  $3p$  相互作用形成的成键态和反键态。这两个区域表明在外压下,Fe、S 原子间轨道杂化增强,结果使成键态能量降低,反键态能量升高,从而产生展宽的赝能隙 (Pseudogap),该赝能隙与高压下晶体结合更加紧密、是联系在一起的。因此可以说,外压作用使 Fe—S 键长缩短,从而导致 Fe—S 键共价性增强,是 FeS<sub>2</sub> 在外压下能隙加宽现象的根本原因,我们的理论计算结果与 I. Ophale 等人<sup>[5]</sup>的观点一致。

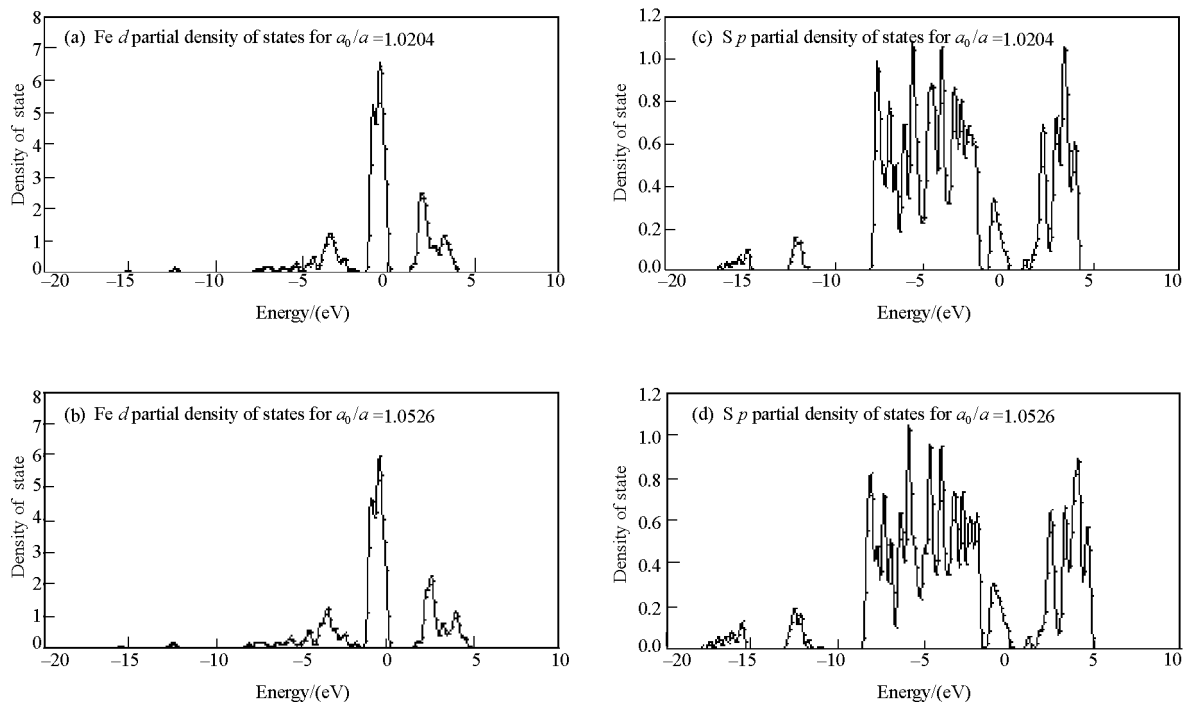


图4 不同压缩度下 Fe、S 分波态密度

Fig. 4 Fe and S partial density of states at different  $a_0/a$ 

## 4 结论

采用基于密度泛函理论的自洽赝势方法,模拟研究了等静压条件下  $\text{FeS}_2$  的电子结构特征,发现  $\text{FeS}_2$  在外压作用下导带峰劈裂,并向背离费米能级的方向移动,带隙展宽其根本原因是,外压使 Fe—S 键缩短,从而导致 Fe—S 键共价性增强。对  $\text{FeS}_2$  带隙随压力增大而展宽的新现象进行分析讨论,为  $\text{FeS}_2$  带隙的调制、发展新型  $\text{FeS}_2$  光电材料提供理论依据,同时对于半导体材料的晶格压缩的经典理论结果,本文中所提出的现象也具有理论上深入研究的重要性。

## 参考文献:

- [1] Ennaoui A, Fiechter S, Jaegermann W, et al. Photoelectrochemistry of Highly Quantum Efficient Single-Crystalline *n*- $\text{FeS}_2$  (Pyrite) [J]. *J Electrochem Soc*, 1986, 133(1): 97–106.
- [2] Sze S M. *Physics of Semiconductor Devices* [M]. New York: Wiley, 1981. 798–780.
- [3] Buker K, Fiechter S, Eyert V, et al. Photoelectrochemistry of Highly Zn-Doped Pyrite as Compared with Isostructural  $\text{FeS}_2$  [J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(1): 261–265.
- [4] Eyert V, Hock K H, Fiechter S, et al. Electronic Structure of  $\text{FeS}_2$ : The Crucial Role of Electron-Lattice Interaction [J]. *Phys Rev*, 1998, 57(11): 6350–6359.
- [5] Opahle I, Koepfner K, Schrig H E. Full-Potential Band-Structure Calculation of Iron-Pyrite [J]. *Phys Rev B*, 1999, 60(20): 14035–14041.
- [6] Huang Kun. *Solid State Physics* [M]. Beijing: High Education Press, 1988. 319. (in Chinese)  
黄昆. *固体物理学* [M]. 北京: 高等教育出版社, 1988. 319.

- [7] Jin Qinghua, Ding Datong, Wang Dingsheng, et al. Equation of State and Electronic Transfer for Al, Cu, Pd and Ta under Ultrahigh Pressures [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1990, 4(1): 17–23. (in Chinese)  
金庆华, 丁大同, 王鼎盛, 等. 高压下铝、铜、铅、钽的状态方程和电子结构 [J]. 高压物理学报, 1990, 4(1): 17–23.
- [8] Wang Xiaobing, Tian Decheng. Electronic Structure of TiB<sub>2</sub> under High Pressures [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1993, 7(1): 75–80. (in Chinese)  
王小兵, 田德诚. TiB<sub>2</sub> 高压下的电子结构研究 [J]. 高压物理学报, 1993, 7(1): 75–80.
- [9] Zhang Haifeng, Li Yongping, Huang Xintang. MoSi<sub>2</sub> Band Gap Modulation at High Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1994, 8(3): 200–204. (in Chinese)  
张海峰, 李永平, 黄新堂. MoSi<sub>2</sub> 能隙的高压调制 [J]. 高压物理学报, 1994, 8(3): 200–204.
- [10] Daid J, Vanhan R. Mineral Chemistry of Metal Sulfide [M]. Cambridge: [s. n.], 1978, 36–38.
- [11] Meyer M, Pontikis V. Computer Simulation in Material Science [M]. Kluwer: Dordrecht, 1991, 283–290.
- [12] Kohn W, Sham L J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects [J]. Phys Rev A, 1965, 140(4): 1133–1138.
- [13] Perdew J P, Alex Zunger. Self-Interaction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems [J]. Phys Rev B, 1981, 23(10): 5048–5079.
- [14] Lin J S, Qteish A, Payne M C, et al. Optimized and Transferable Nonlocal Separable ab Initio Pseudopotentials [J]. Phys Rev B, 1993, 47(8): 4174–4180.
- [15] Folkerts W, Sawatzky G A, Haas C, et al. Electronic Structure of 3D Transition-Metal Pyrites [J]. J Phys C: Solid State Phys., 1987, 20: 4135–4144.
- [16] van der Heide H, Hemmel R, van Bruggen C F, et al. X-Ray Photoelectron Spectra of 3D Transition Metal Pyrites [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1980, 33: 17–25.

## FeS<sub>2</sub> BAND GAP MODULATION UNDER PRESSURE PERTURBATION

XIAO Qi, QIU Guan-zhou, HU Yue-hua, WANG Dian-zuo

(*Institute of Inorganic Materials, Department of Mineral Processing,  
Central South University, Changsha 410083, China*)

**Abstract:** The electronic structure of iron pyrite FeS<sub>2</sub> under external pressure was studied using self-consistent pseudopotential method based on density-functional theory. The results indicate that, with compressibility increasing, the width of band gap becomes wider, and that the interaction between Fe *d* electrons and S *p* electrons is stronger, and length of Fe—S bond becomes shorter. The results are conflict to the rule of metallization of nonconductors at high pressure.

**Key words:** density-functional theory(DFT); electronic structure; band gap; modulation