

Co 掺杂 β -FeSi₂ 电子结构及光学性质的 第一性原理研究

闫万珺^{1,2} 周士芸^{1*} 谢 泉² 桂 放¹ 张春红¹ 郭笑天¹

¹ 安顺学院物理与电子科学系, 贵州 安顺 561000
² 贵州大学理学院新型光电子材料与技术研究所, 贵州 贵阳 550025

摘要 采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法, 对不同 Co 含量的 β -FeSi₂ 的能带结构, 态密度、分态密度和光学性质进行了计算和比较。几何结构和电子结构的计算结果表明, Co 掺杂使得 β -FeSi₂ 的晶格常数 a 增大, b 和 c 变化不大, 晶格体积增大。Fe_{1-x}Co_xSi₂ 的能带结构变为直接带隙, 禁带宽度从 0.74 eV 减小到 0.07 eV, Co 的掺入削弱了 Fe 的 3d 态电子, 但费米能级附近的电子态密度仍主要由 Fe 的 3d 态电子贡献。此外, Co 掺杂导致 β -FeSi₂ 的晶格体积增大, 这对掺杂后 β -FeSi₂ 的带隙变窄起到一定的调制作用。光学性质的计算表明, Co 掺入后介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 向低能方向偏移, 且光学跃迁强度明显减弱, 吸收边发生了红移, 光学带隙随 Co 含量增加而减小。计算结果为 β -FeSi₂ 光电材料的设计和和应用提供了理论依据。

关键词 材料; β -FeSi₂; 电子结构; 光学性质; 掺杂; 第一性原理

中图分类号 O474; O481.1; O472+.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0616003

First Principles Study of Electronic Structure and Optical Properties for Co-doped β -FeSi₂

Yan Wanjun^{1,2} Zhou Shiyun¹ Xie Quan² Gui Fang¹ Zhang Chunhong¹ Guo Xiaotian¹

¹ Physics and Electronic Science Department, Anshun University, Anshun, Guizhou 561000, China
² Institute of New Type Optoelectronic Materials and Technology, College of Science, Guizhou University,
Guiyang, Guizhou 550025, China

Abstract By using the first principle pseudo-potential plane-wave method based on the density function theory, geometrical structure, electronic structure and optical properties of Co-doped β -FeSi₂ are calculated and analyzed. The calculated results of the geometrical structure and electronic structure show that the lattice constant a increases while b and c have little change, the volume of lattice expands, the band structure changes from indirect to direct and the band gap reduces from 0.74 eV to 0.07 eV with increasing of Co from 0 to 0.25. Moreover, it was found that Co-doping can increase the volume of β -FeSi₂, which also reduces the band gap. Optical properties calculation indicates that after doping Co, the imaginary part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ moves to a lower energy, the intensity in optical transition decreases, the optical absorption edge generates a red shift, and the optical band gap decreases with increasing concentrations of Co. These results offer theoretical data for design and application of optoelectronic material of β -FeSi₂.

Key words materials; β -FeSi₂; electronic structure; optical properties; doping; first principle

OCIS codes 160.4670; 160.4760; 160.6990; 160.6000

收稿日期: 2011-01-10; 收到修改稿日期: 2011-02-21

基金项目: 国家自然科学基金(60566001, 60766002)、科技部国际合作重点项目(2008DFA52210)、贵州省科技厅自然科学基金[黔科合 J 字(2009)2055, 黔科合 J 字(2010)2001]和贵州省教育厅自然科学基金(黔教科 2008082)资助课题。

作者简介: 闫万珺(1978—), 女, 博士研究生, 副教授, 主要从事电子功能材料方面的研究。

E-mail: yanwanjun7817@163.com

导师简介: 谢 泉(1964—), 男, 博士, 教授, 主要从事电子功能材料方面的研究。E-mail: qxie@gzu.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: s. y. zhou@163.com

1 引言

大部分的过渡金属硅化物具有金属特性,它们中的一部分(如铁硅化合物 β -FeSi₂)则具有半导体性质。自低温和室温下的电致发光被陆续报道以来^[1,2], β -FeSi₂ 作为最具发展前景的新型光电子半导体材料,在热电领域和光电领域的研究和应用受到了越来越多的关注^[3]。通过掺入 Mn,Co,这种材料可用于热电发电系统的制造^[4]。目前可以通过多种技术获得薄膜和块体的 β -Fe_{1-x}Co_xSi₂,如固相外延法^[5]、反应沉积外延^[5]、分子束外延^[5,6]、离子束合成^[7,8]、化学气相运输^[9]及脉冲激光沉积^[10]等。据报道,Co 在 β -FeSi₂ 的溶解度极限约为 20%^[11]。转换电子穆斯堡尔谱(CEMS)^[8,10]和电子顺磁共振波谱(EPR)^[9]实验证实了 Co 掺入后取代了 FeII 位的 Fe 原子,这与之前的计算是吻合的^[12]。较多的文献报道了二硅化铁在提高它的光发射效率方面遇到的物理极限^[13,14],光学实验研究^[7,10]仅定性地报道了随 Co 掺杂量的增加引起带隙变窄的趋势。作为新型的半导体光电子材料,掺杂对其光电特性的研究仅有为数不多的报道^[12,15,16],这些计算都只讨论了掺入一个或者两个 Co 原子的情况,不能反映出随 Co 含量的不同而带来的带隙变化和相应的光学性质的变化。因此,有必要继续深入地对不同 Co 含量的 β -FeSi₂ 的光电子特性进行理论研究。本文采用赝势平面波方法,对不同 Co 含量(摩尔分数 $x=0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25$)的 β -FeSi₂ 的几何结构、电子结构和光学性质进行了全面的计算。该方法已成功应用于多种材料的光电子特性研究^[17~25]。

2 理论模型与计算方法

铁硅化合物 β -FeSi₂ 属于正交晶系,空间群为 Cmca,每个原胞包含 48 个原子,其中有 16 个 Fe 原子,32 个 Si 原子,晶格常数为 $a=0.9863$ nm, $b=0.7791$ nm, $c=0.7833$ nm;Fe 原子和 Si 原子在原

胞中各有两种不同的原子环境,即两套不等价的 Fe,Si 原子通过对称变换而构成整个晶胞^[26]。当两个以上的 Co 原子替代含有 48 个原子的超级原胞中 16 个 Fe 原子中的两个及以上的原子时,具有多种不同的替代方式,每一种替代方式的能带结构都可能有所不同。实验^[8~10]和理论计算^[12]表明,Co 掺入 β -FeSi₂ 时倾向于替代 FeII 位的 Fe 原子,考虑到对称性,采用 Co 原子分别取代晶胞中 FeII 位对称位置上的 Fe 原子作为研究模型。

本文主要的计算工作由 CASTEP^[27]软件包完成。计算中采用广义梯度近似(GGA)的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)^[28]泛函的计算方案来处理电子间的交换关联能;为减少使用平面波基矢数目,采用超软赝势^[29]处理离子实与电子间的相互作用。选取 Fe 的 3d⁶4s²,Si 的 3s²3p²和 Co 的 3d⁷4s²组态电子作为价电子,其余轨道电子作为芯电子进行计算。采用 BFGS 算法^[30]对体系进行了几何结构优化,在总能量和电荷密度的计算中,平面波的截断能量设置为 400 eV,自洽计算收敛精度设置为每个原子 1 meV,布里渊区的积分采用了 $3 \times 3 \times 3$ 的 Monkhorst-Pack^[31]形式高对称 k 点方法。

3 结果与讨论

3.1 几何结构

表 1 给出了未掺杂 β -FeSi₂ 的实验值^[26]和 Fe_{1-x}Co_xSi₂ ($x=0, 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25$)的晶格常数。从表 1 可以看出,Fe_{1-x}Co_xSi₂ 的晶格常数 a 随 x 的增大而增大,而 b 和 c 变化不大,图 1 所示为晶格常数随掺杂量的变化情况,这种变化相当于对 β -FeSi₂ 的晶格施加了一个单轴向的拉力,晶胞体积随着 Co 掺杂量的增大而增大。引起这种变化的原因主要是 Co 的离子半径为 0.0745 nm,而 Fe 的离子半径为 0.0645 nm,Co 离子半径比 Fe 离子半径大,当 Co 离子置换 Fe 离子时,就会引起晶胞体积增大。

表 1 未掺杂 β -FeSi₂ 的实验值、计算值和 Fe_{1-x}Co_xSi₂ 的晶格常数

Table 1 Experimental and calculated structural parameters for Fe_{1-x}Co_xSi₂

Sample	a /nm	b /nm	c /nm	V / nm ³
Undoped β -FeSi ₂ (experimental)	0.9863	0.7791	0.7833	0.601908
Undoped β -FeSi ₂ (calculated)	0.9764	0.7671	0.7720	0.578225
Fe _{1-x} Co _x Si ₂ ($x=0.0625$)	0.9946	0.7738	0.7798	0.600225
Fe _{1-x} Co _x Si ₂ ($x=0.125$)	0.9985	0.7739	0.7798	0.602551
Fe _{1-x} Co _x Si ₂ ($x=0.1875$)	1.0023	0.7741	0.7798	0.604966
Fe _{1-x} Co _x Si ₂ ($x=0.25$)	1.0051	0.7739	0.7795	0.606408

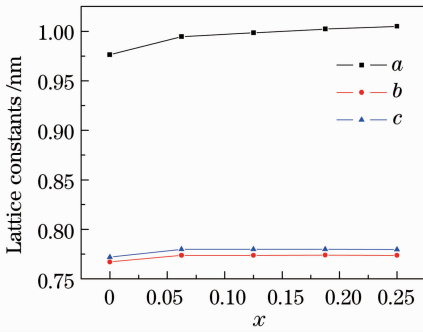

 图 1 晶格常数随掺杂量 x 的变化

 Fig. 1 Lattice constants versus x

3.2 能带结构和态密度

图 2 给出了布里渊区中沿高对称 k 点方向计算得到的未掺杂 β -FeSi₂^[32] 和掺 Co 后 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的能带结构。未掺杂的 β -FeSi₂ 的带隙形成于第 128 条和第 129 条能带之间,在价带的 Y 点到导带的 Z 之间的 Λ^* 点取得最小值 0.74eV , 它的间接带隙只

比靠近的直接带隙的值低 65meV , 在 Λ^* 点 β -FeSi₂ 表现出准直接带隙半导体的性质。

对于 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的能带结构[图 2(b)~2(e)], 在第 128 条能带和第 129 条能带之间也形成了带隙。从 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 价带顶(VBM)和导带底(CBM)在高对称点的特征能量值的变化(表 2)可以看出,随着 Co 掺杂量的增加, β -FeSi₂ 由间接带隙变为直接带隙,且带隙值逐渐减小,这与文献[7]的实验报道是吻合的。可以看到,能带的形状和前面未掺杂的 β -FeSi₂ 的是很相似的。掺入 Co 后,费米面向导带偏移,费米面插在导带中, β -FeSi₂ 由非简并半导体转化成了简并半导体,电子的能带简并度明显增大,费米面附近的能带结构变得复杂。随着掺杂浓度的增加,费米面逐渐深入导带中。这是由于 Co 的核外电子排布与 Fe 相比,只是 d 层相差一个电子,因此,掺杂 Co 原子后,Co 的 d 层比 Fe 多一个电子,Co 原子作为施主提供了电子,从而使 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的费米面向导

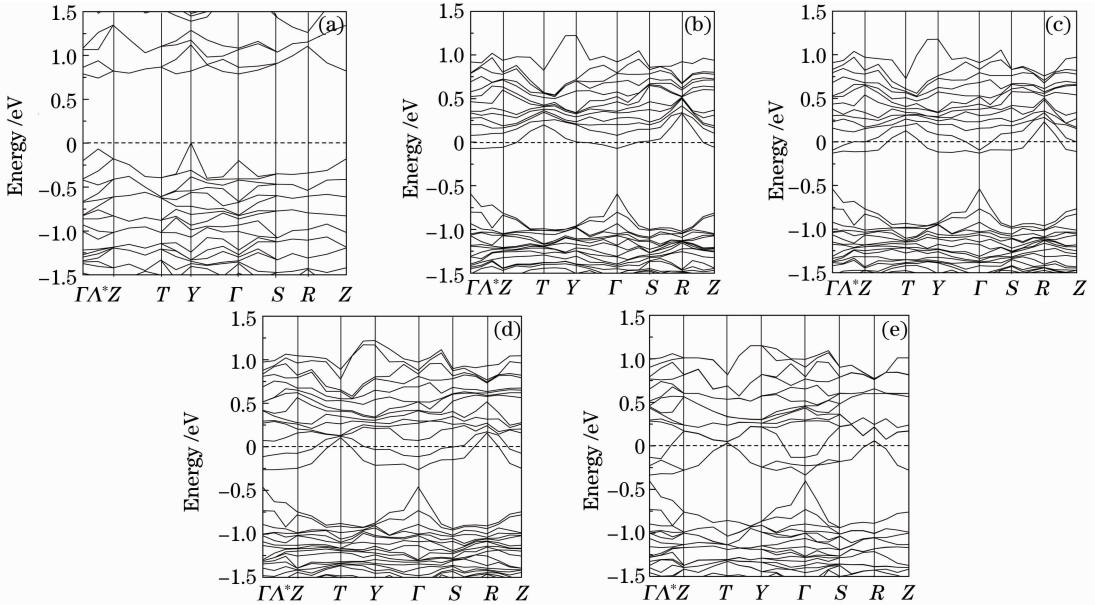

 图 2 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ ($x=0, 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25$) 的能带结构

 Fig. 2 Energy-band structure of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ ($x=0, 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25$)

 表 2 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 价带顶(VBM)和导带底(CBM)在高对称点的特征能量值

 Table 2 Eigenvalues of VBM and CBM for $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ at high symmetrical points

	$x=0$			$x=0.0625$			$x=0.125$		
	Γ	Λ^*	Y	Γ	Λ^*	Y	Γ	Λ^*	Y
VBM /eV	-0.201	-0.065	0	-0.593	-0.717	-0.959	-0.538	-0.683	-0.922
CBM /eV	0.789	0.740	0.821	-0.072	-0.064	0.003	-0.127	-0.113	-0.115
	$x=0.1875$			$x=0.25$					
	Γ	Λ^*	Y	Γ	Λ^*	Y			
VBM /eV	-0.462	-0.641	-0.875	-0.405	-0.628	-0.865			
CBM /eV	-0.262	-0.255	-0.211	-0.335	-0.324	-0.245			

带偏移,使 $\beta\text{-FeSi}_2$ 由非简并半导体转化成了简并半导体,导电类型为 n 型。另外,Co 的核外电子与 Fe 的核外电子发生了轨道杂化,使 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的能带结构在费米面附近变得复杂。随着 Co 含量的增加,晶体中的电子数目也相应增加,导致费米面更深的嵌入到导带中间。

虽然 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的费米面处有能带穿过,但 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 并没有变成金属。光学和载流子输运测量的实验指出 Co 掺杂二硅化铁样品表现出的是半导体的性质。这是由于即使在较低的温度下,电子在半满的 129 条和 130 条能带上依然具有较高的热激活能,但是电子从价带(128 条能带及更低能带)到费米面的转移需要跨越带隙,这是它表现出半导体性质的原因。

由晶体场理论,过渡金属五重简并的 3d 能级在八面体的晶场中分裂为二度简并的 e_g 态和三度简并的 t_{2g} 态。在 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的八面体晶场中,Fe-d 轨道与 Si-p 轨道发生杂化, e_g 态, t_{2g} 态的波函数与阴离子 p 态波函数交叠耦合,使得 Fe 的 d 轨道分裂成 e_g 态和 t_{2g} 态两部分。图 3 为 $\beta\text{-FeSi}_2$ ^[32] 和 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$

的分波态密度。由图 3(a)可知,在 $-13.7\sim-5$ eV 的能量范围,态密度主要是 Si-s 态电子与 Fe-sp 态电子混合而成;在 $-5\sim 0$ eV 的能量范围, Si-p 轨道和 Fe-d 的 t_{2g} 轨道发生杂化,在 Fe-Si 方向形成了较强的成键轨道。导带由 Fe-d 的 e_g 轨道和 Si-p 轨道杂化形成。价带顶(VBM)和导带底(CBM)主要由 Fe-d 态电子控制,所得结果与文献[33]结果一致。掺杂后[图 3(b)~(e)],Fe-d,Co-d 轨道与 Si-p 轨道发生杂化,Fe-d,Co-d 轨道分裂成 e_g 态和 t_{2g} 态两部分。在 $-15\sim-5$ eV 的下价带区主要由 Si-s 态电子与 Fe-sp,Co-sp 态电子混合而成,在 $-5\sim 0$ eV 的上价带区主要是由 Fe-d,Co-d 的 t_{2g} 轨道和 Si-p 轨道杂化形成,导带区主要由 Fe-d,Co-d 的 e_g 轨道和 Si-p 轨道杂化形成。随着 Co 含量的增加,带隙明显减小,导带向低能方向偏移。从图中可以看出,Co-d 态电子在施主能级上的贡献很小,占主导地位的仍然是 Fe-d 态电子。这是因为 Fe 和 Co 在 β 相的二硅化铁中具有化学相似性,并且 Co 替代 Fe 的浓度较低,不能对 Fe-Si 键造成较大影响,阻碍了 Co-d 态电子在施主能级的局域化。

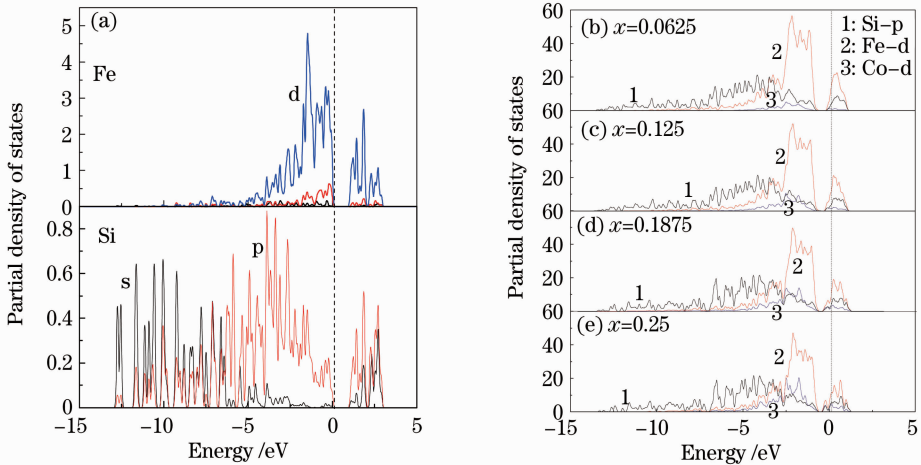


图 3 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的分波态密度

Fig. 3 Partial density of states of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$

图 4 给出了带隙随掺杂量 x 的变化。如前所述,掺入 Co 只对 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的 a 轴产生较大影响,相当于施加了单轴向的拉力,这与文献[34]研究的只拉长 a 轴而导致晶格带隙变窄的计算是对应的。因此,Co 掺杂使得晶格常数 a 的增大与 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的带隙变窄是密切相关的。此外,由于 b 和 c 几乎保持不变,不能反映出文献[34]中所预测的由于 b 和 c 变化而带来的带隙的变化。

3.3 光学性质

要研究 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的光学跃迁特性,必须对它

的光学性质进行研究。电子和光子间的相互作用可以用含时微扰的基态电子态来进行描述。在占据态和未占据态之间的光学跃迁是由光子的电场引起的。来自激发态的光谱可以用导带和价带的联合态密度来描述。介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 可以通过占据态和未占据态的动量跃迁矩阵元计算得到,实部 $\epsilon_1(\omega)$ 可以由虚部经过克拉默斯-克勒尼希(KK)变换而得到。吸收系数 $\alpha(\omega)$ 可以通过下式^[35,36] 计算得到:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2}.$$

介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 对任何材料来说都是非

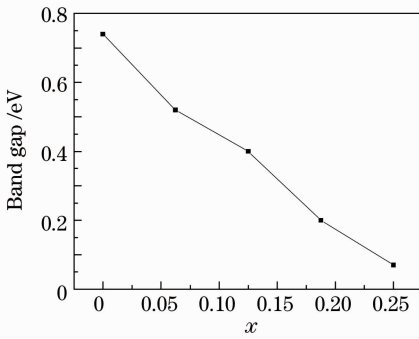

 图 4 带隙随掺杂量 x 的变化

 Fig. 4 Variation of band gap with x

常重要的,它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它各种光谱信息。图 5 为未掺杂的 β -FeSi₂ 和 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的介电函数的虚部。对于未掺杂的 β -FeSi₂,在能量低于 0.74 eV 的范围,介电函数虚部是为零的。 $\epsilon_2(\omega)$ (smearing: 0.5) 有三个跃迁峰,分别对应于 2.32, 4.47 和 5.35 eV。位于能量 2.32 eV 的第一跃迁峰来自 Si-p 与 Fe-d 杂化后价带 -5 ~ -1 eV 的 Fe 的 t_{2g} 到导带的跃迁。其他两个位于 4.47 eV 和 5.35 eV 的弱峰来自价带中部 Si-p 态到导带 Fe-d 态的电子跃迁。Co 掺入后, $\epsilon_2(\omega)$ 的第一跃迁主峰明显向低能量方向移动了,在光子能量为 0 的地方也有电子从价带跃迁到导带。结合能带结构和态密度图,不难看出,掺杂引入的 Co 原子的 d 电子大部分处于费米能级附近,因此,此时产生的电子跃迁是由 Si-p 与 Fe-d, Co-d 杂化后 Fe, Co 的 t_{2g} 轨道到导带的跃迁产生的。对应于 Co 含量分别为 $x=0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25$ 的 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的光学跃迁分别发生在 1.81, 1.70, 1.71 和 1.58 eV。由于 Co 的掺入削弱了 Fe 的 d 态,光跃迁的强度也随 Co 含量的增多而降低。而 4.47 eV 和 5.35 eV 的两个弱峰此时合并为在 3.9 eV 附近的一个极弱的峰。

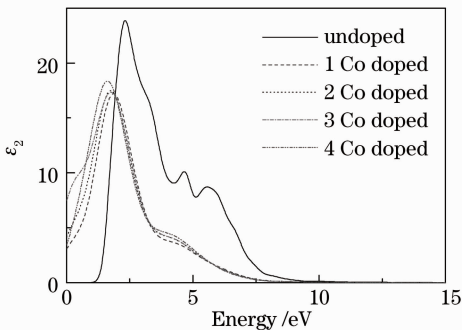

 图 5 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的介电函数虚部

 Fig. 5 Imaginary part of dielectric function of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$

总之,Co 的掺入使得 Si-p 与 Fe-d, Co-d 杂化后价带 -5 ~ -1 eV 的 Fe, Co 的 t_{2g} 到导带的跃迁从 2.32 eV 减小到 1.58 eV,这说明直接带隙是减小的。在 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 体系中,光学跃迁的强度的减弱是由于 Co 掺杂使得 Fe-d 态被削弱而导致的。这些变化也可以从吸收系数的变化上来看。由于计算对带隙值的低估,很难从吸收边获得准确的带隙值。

图 6 为 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 在 0 ~ 6 eV 范围的吸收系数。从图上可以看出,Co 掺入后 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的吸收边发生了红移。对于直接带隙半导体,直接带隙和吸收系数之间的关系为^[35,36]

$$ah\nu = c(h\nu - E_g)^{1/2},$$

式中 h 为普朗克常量, c 为直接跃迁常数, ν 为发射频率, α 为吸收系数。光吸收带隙 E_g 可以通过 $(ah\nu)^2$ 和光子能量 $(h\nu)$ 的截距来得到。根据这种外推法可以得到 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的光学带隙。从图 6 可知,对未掺杂的 β -FeSi₂,在能量低于 0.74 eV 的范围吸收系数为零,与图 5 中相应区间的介电函数虚部为零是相对应的。Co 含量的增加使 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的光学带隙逐渐减小,与计算得到的带隙的变化是吻合的。可以预测较高浓度的 Co 掺杂导致 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 具有较小的光学带隙,这对于 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的带隙工程是不利的。因此,综合考虑以上各方面带来的影响十分重要。

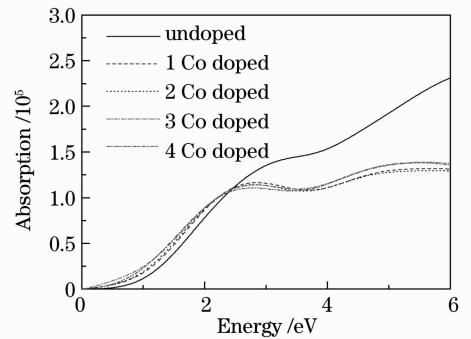

 图 6 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的吸收系数

 Fig. 6 Absorption coefficient of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的赝势平面波方法,对不同 Co 含量 β -FeSi₂ 的几何结构、电子结构和光学性质进行了研究。随着 Co 含量的增加, $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的晶格常数 a 逐渐增大,而 b 和 c 没有明显变化,晶格体积增大。 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ 的能带结构由未掺杂时的间接带隙转变为直接带隙,且带隙值由未掺杂时的 0.74 eV 减小到 0.07 eV; Fe-d, Co-d

和 Si-p 态电子共同向低能量方向移动, Co-d 态电子的态密度逐渐增大, 削弱了 Fe-d 态电子, 但由于 Co 替代 Fe 的浓度较低, 不能对 Fe-Si 键形成较大影响, 占主导地位的仍然是 Fe-d 态电子。此外, Co 掺杂引起晶胞体积增大, 这对带隙减小也有一定的作用。Co 的掺入使得 Si-p 与 Fe-d, Co-d 杂化后价带 $-5 \sim -1$ eV 的 Fe, Co 的 t_{2g} 到导带的跃迁从 2.32 eV 减小到 1.58 eV, 这说明直接带隙是减小的, 且由于 Co 掺杂使得 Fe-d 态被削弱导致光学跃迁的强度的减弱; 吸收边相对没有掺杂的情况发生了红移, 反映了 Co 掺杂导致禁带宽度变窄。总之, 掺杂明显地改变了 β -FeSi₂ 的费米面位置以及费米能级附近的能带结构, 调制了材料的电子结构, 改变了材料的光学性质。因此, 掺杂是改变材料光电特性的有效手段。

参 考 文 献

- 1 C. A. Dimitriadis, J. H. Werner, S. Logothetidis *et al.*. Electronic properties of semiconducting FeSi₂ films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(4): 1726~1734
- 2 T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura *et al.*. Room temperature 1.6 μ m electroluminescence from a Si-based light emitting diode with beta-FeSi₂ active region[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(10B): L1013~L1015
- 3 L. Martinelli, E. Grilli, D. B. Migas *et al.*. Luminescence from β -FeSi₂ precipitates in Si. II: origin and nature of the photoluminescence [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **66**(8): 085320~085328
- 4 F. Katsuki, T. Toshiro, H. Nakatani *et al.*. Development of a thermoelectric power generation system using reciprocating flow combustion in a porous FeSi₂ element[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, **72**(10): 3996~3999
- 5 D. Mangelinck, L. Wang, C. Lin *et al.*. Influence of the addition of Co and Ni on the formation of epitaxial semiconducting β -FeSi₂: comparison of different evaporation methods [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(8): 4193~4201
- 6 W. Bohne, G. U. Reinsperger, J. Rohrich *et al.*. Comparative concentration analysis of Cr and Co in FeSi₂ films performed by ERDA and RBS[J]. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 2000, **161~163**: 467~470
- 7 D. Panknin, E. Wieser, W. Skorupa *et al.*. Buried (Fe_{1-x}Co_x) Si₂ layers with variable band gap formed by ion beam synthesis [J]. *Appl. Phys. A-Mater.*, 1996, **62**(2): 155~162
- 8 K. Szymanski, L. Dobrzynski, A. Andrejczuk *et al.*. On the preferential location of Co in β -FeSi₂ [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1996, **8**(29): 5317~5324
- 9 K. Irmscher, W. Gehlhoff, Y. Tomm *et al.*. Iron group impurities in β -FeSi₂ studied by EPR [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **55**(7): 4417~4425
- 10 M. Fanciulli, A. Zenkevich, G. Weyer *et al.*. Structural and optical properties of Fe_{1-x}M_xSi₂ thin films (M=Co, Mn 0<x<0.20)[J]. *Microelectron. Engng.*, 2001, **55**(1-4): 233~241
- 11 E. Wieser, D. Panknin, W. Skorupa *et al.*. Ion beam synthesis of ternary (Fe_{1-x}Co_x)Si₂[J]. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 1993, **80-81**: 867~871
- 12 Yan Wanjun, Xie Quan. First principle calculation of the electronic structure and optical properties of impurity-doped β -FeSi₂ semiconductors [J]. *Chin. J. Semicond.*, 2008, **29**(6): 1141~1146
- 13 闫万珺, 谢 泉. 掺杂 β -FeSi₂ 的电子结构及光学性质的第一性原理研究[J]. *半导体学报*, 2008, **29**(6): 1141~1146
- 13 M. G. Grimaldi, C. Buongiorno, C. Spinella *et al.*. Luminescence from β -FeSi₂ precipitates in Si. I. morphology and epitaxial relationship [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **66**(8): 085319
- 14 L. Martinelli, E. Grilli, D. B. Migas *et al.*. Luminescence from β -FeSi₂ precipitates in Si. II: origin and nature of the photoluminescence [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **66**(8): 085320
- 15 J. Tani, H. Kido. First principle calculation of the geometrical and electronic structure of impurity-doped-FeSi₂ semiconductors [J]. *J. Solid State Chemistry*, 2002, **163**(1): 248~252
- 16 Pan Zhijun, Zhang Lanting, Wu Jiansheng. A first principle study of electronic and geometrical structures of semiconducting β -FeSi₂ with doping [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(11): 5308~5313
- 16 潘志军, 张澜庭, 吴建生. 掺杂半导体 β -FeSi₂ 电子结构及几何结构第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2005, **54**(11): 5308~5313
- 17 Cui Dongmeng, Xie Quan, Chen Qian *et al.*. Study on the electronic structure and optical properties of Ru₂Si₃ epitaxial on Si (001)[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(11): 3152~3156
- 17 崔冬萌, 谢 泉, 陈 茜等. Si(001)面上外延生长的 Ru₂Si₃ 电子结构及光学性质研究 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(11): 3152~3156
- 18 Zhou Shiyun, Xie Quan, Yan Wanjun *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of CrSi₂ with doping Mn [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(10): 2848~2853
- 18 周士芸, 谢 泉, 闫万珺等. 锰掺杂二硅化铬电子结构和光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2009, **29**(10): 2848~2853
- 19 Chen Qian, Xie Quan, Yang Chuanghua *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of Mg₂Si with doping [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(1): 229~235
- 19 陈 茜, 谢 泉, 杨创华等. 掺杂 Mg₂Si 电子结构及光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2009, **29**(1): 229~235
- 20 Zhang Fuchun, Deng Zhouhu, Yan Junfeng *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of ZnO [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1203~1209
- 20 张富春, 邓周虎, 阎军锋等. ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2006, **26**(8): 1203~1209
- 21 Zhang Fuchun, Zhang Zhiyong, Zhang Weihu *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of AZO (ZnO: Al) [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(4): 1025~1031
- 21 张富春, 张志勇, 张威虎等. AZO(ZnO:Al)电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2009, **29**(4): 1025~1031
- 22 Xiang Dong, Liu Bo, Gu Mu *et al.*. Theoretical calculation of electronic structures and optical properties of YTaO₄ and LuTaO₄ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(2): 448~453
- 22 向东, 刘 波, 顾 牡等. YTaO₄ 和 LuTaO₄ 电子结构和光学性质的理论计算[J]. *光学学报*, 2009, **29**(2): 448~453
- 23 Li Chunxia, Dang Suihu, Han Peide. Vacancies effects on electronic structure and optical properties of CdS [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1406~1412
- 23 李春霞, 党随虎, 韩培德. 空位缺陷对 CdS 电子结构和光学性质的影响[J]. *光学学报*, 2010, **30**(5): 1406~1412
- 24 Cai Jianqiu, Tao Xiangming, Luo Haijun *et al.*. Ab-initio investigation of anisotropic optical properties of Sr₂RuO₄ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3580~3585
- 24 蔡建秋, 陶向明, 罗海军等. Sr₂RuO₄ 各向异性光学性质的第一性原理研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(12): 3580~3585
- 25 Cheng Zhengze, Xu Bin, Wu Siqing. Electronic structure and optical properties of NaPd₃O₄ [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2126~2129

- 程正则, 徐 斌, 吴四清. NaPd₃O₄ 的电子结构和光学性质[J]. 中国激光, 2009, **36**(8): 2126~2129
- 26 P. Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji. Structure cristalline du disiliciure de fer, FeSi₂ [J]. *Acta Crystallog*, 1971, **B27**: 1209~1218
- 27 M. D. Segall, J. D. Philip Lindan, M. J. Probert. First principle simulation: ideas, illustrations and the CASYEP code [J]. *J. Phys: Condense. Matter*, 2002, **14**(11): 2717~2744
- 28 John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**(18): 3865~3868
- 29 David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**(11): 7892~7895
- 30 T. H. Fischer, J. Almlof. General methods for geometry and wave-function optimization [J]. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**(24): 9768~9774
- 31 H. J. Monkhorst, J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys. Rev. B*, 1976, **13**(12): 5188~5192
- 32 Yan Wanjun, Xie Quan, Zhang Jinmin *et al.*. Interband optical transitions in semiconducting iron disilicide β -FeSi₂ [J]. *Chin. J. Semicond.*, 2007, **28**(9): 1381~1387
- 闫万珺, 谢 泉, 张晋敏 等. 铁硅化合物 β -FeSi₂ 带间光学跃迁的理论研究[J]. 半导体学报, 2007, **28**(9): 1381~1387
- 33 Z. J. Pan, L. T. Zhang, J. S. Wu. First-principles study of electronic and geometrical structures of semiconducting β -FeSi₂ with doping [J]. *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, 2006, **131**(1-3): 121~126
- 34 D. B. Migas, L. Miglio. Band-gap modifications of β -FeSi₂ with lattice distortions corresponding to the epitaxial relationships on Si (111) [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(16): 11063~11070
- 35 Fang Rongchuan. Solid-State Spectroscopy [M]. Hefei: University of Science and Technology Press, 2001. 71~75
- 方容川. 固体光谱学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001. 71~75
- 36 Shen Xuechu. Semiconductor Spectra and Optical Properties [M]. Beijing: Science Press, 1992. 76~94
- 沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 北京: 科学出版社, 1992. 76~94