

# 掺杂 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的电子结构及光学性质的第一性原理研究\*

闫万琦<sup>1,2</sup> 谢 泉<sup>1,†</sup>

(1 贵州大学电子科学与信息技术学院, 贵阳 550025)

(2 安顺学院物理系, 安顺 561000)

**摘要:** 采用基于密度泛函理论的赝势平面波方法, 对掺入 Mn, Cr, Co, Ni 的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的几何结构、能带结构和光学性质进行了研究. 计算结果表明: (1) 杂质的掺入改变了晶胞体积及原子位置, 掺杂是调制材料电子结构的有效方式; (2) 系统总能量的计算表明 Mn 掺杂时倾向于置换 FeI 位的 Fe 原子, 而 Cr, Co, Ni 倾向于取代 FeII 位的 Fe 原子; 能带结构的计算表明掺 Mn, Cr 使得  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的费米面向价带移动, 形成了 p 型半导体; 而掺 Co, Ni 则使得  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的费米面向导带移动, 形成了 n 型半导体; (3) 杂质原子的掺入在费米面附近提供了大量的载流子, 改变了电子在带间的跃迁, 对  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的光学性质造成影响.

**关键词:** 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>; 几何结构; 能带结构; 光学性质; 第一性原理

**PACC:** 7155; 7125; 7820

**中图分类号:** O471.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2008)06-1141-06

## 1 引言

自 1990 年  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 在低温下波长为  $1.5\mu\text{m}$ <sup>[1]</sup> 和室温下波长为  $1.6\mu\text{m}$ <sup>[2]</sup> 的电致发光现象被陆续报道以来, 它作为一种潜在的高性能光电子材料再次成为研究热点.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 在形成的过程中对杂质的存在非常敏感. 一般未掺杂的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 是 p 型半导体, 通过掺杂可以增大载流子浓度, 降低材料的电阻率. 实验证实: 采用元素周期表中 Fe 左边的元素如 Mn, Cr, V, Ti 等元素取代部分 Fe 原子, 可制成 p 型  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 半导体; 采用 Fe 右边的元素 Co, Ni, Pt, Pd 等元素取代部分 Fe 原子, 可制成 n 型  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 半导体<sup>[3~10]</sup>; 用 III 主族的元素取代部分 Si 也可以制成 p 型  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 半导体. 利用掺杂后  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 所具有的这些特点, 通过在  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 中掺入不同杂质而同时制成 p 型和 n 型半导体, 这就避免了由于半导体两只脚材料的热膨胀系数不同而引起的热电元件制作上的困难<sup>[11]</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. 因此计算和研究光电子材料的电子结构很有必要. 通过掺杂能够有效改变晶胞体积和原胞内原子的位置, 因此, 掺杂是调制材料电子结构的有效方式, 对光电子材料的光学性质会产生一定的影响.

目前, 已有不少关于杂质的存在对  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的热电性能、磁学性能影响的实验研究, 但从理论上通过计算

来研究杂质对其电子结构的影响仅有为数不多的报道<sup>[12,13]</sup>, 而关于杂质对其光学性质的理论研究报道甚少. 研究杂质对其电子结构的影响有助于理解杂质对其电子结构的调制方式, 从而揭示杂质对其光学性质的影响机制. 鉴于此, 本文在作者对未掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的几何结构和能带结构研究的基础上<sup>[14]</sup>, 采用基于第一性原理的赝势平面波方法对掺 Mn, Cr, Co, Ni 的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的能带结构、电子态密度和光学性质进行了计算, 并讨论了杂质对其电子结构调制的物理机制.

## 2 理论模型及计算方法

### 2.1 理论模型

铁硅化合物  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 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  $a = 0.9863\text{nm}$ ,  $b = 0.7791\text{nm}$ ,  $c = 0.7833\text{nm}$ <sup>[15]</sup>. 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. 我们选择  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 含有 48 个原子的原胞作为计算模型, 对于 n 型掺杂的情况, 采用两种 (Co, Ni) 元素分别取代晶胞中 FeI 和 FeII 位的两个 Fe 原子作为我们的研究模型; 对于 p 型掺杂的情况, 采用两种 (Mn, Cr) 元素分别取代晶胞中 FeI, FeII 位的两个 Fe 原子作为我们研究的模型.

杂质原子置换 FeI, FeII 的模型分别如图 1(a) 和 (b) 所示.

\* 国家自然科学基金(批准号: 60566001), 教育部博士点专项科研基金(批准号: 20050657003) 及贵州省优秀青年科技人才培养计划(黔科合人: 20050528) 资助项目

† 通信作者. Email: quanxiegz@gzu.edu.cn

2007-10-10 收到, 2008-01-17 定稿

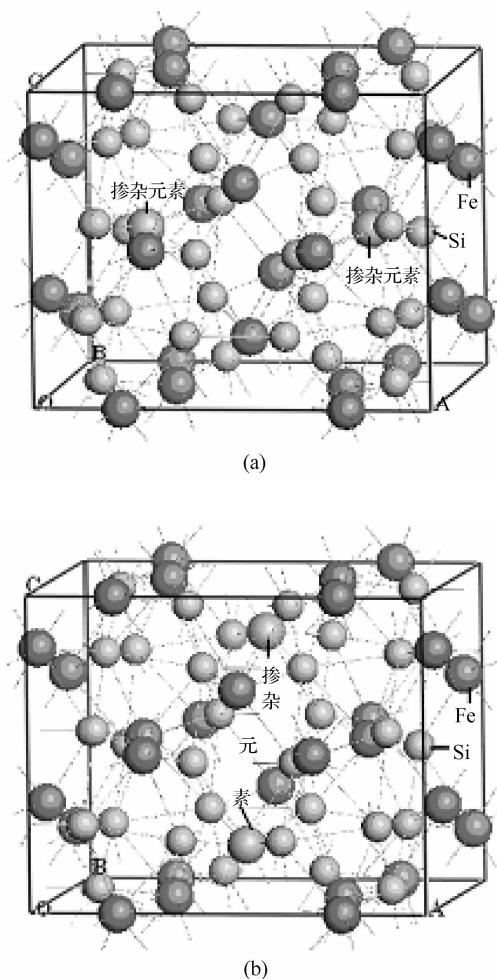


图 1 (a)  $M$  ( $M = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) 掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  的 FeI 位; (b)  $M$  ( $M = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) 掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  的 FeII 位

Fig. 1 (a)  $M$  ( $M = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) doped FeI of  $\beta\text{-FeSi}_2$ ; (b)  $M$  ( $M = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) doped FeII of  $\beta\text{-FeSi}_2$

## 2.2 计算方法

文中所有的计算由 CASTEP 软件包<sup>[16]</sup>完成. 计算中选取的价电子分别为 Fe 的  $3d^6 4s^2$ , Si 的  $3s^2 3p^2$ , Mn 的  $3d^5 4s^2$ , Cr 的  $3d^5 4s^1$ , Co 的  $3d^7 4s^2$  和 Ni 的  $3d^8 4s^2$ . 用 Mn, Cr, Co, Ni 分别取代  $\beta\text{-FeSi}_2$  中的 FeI 位和 FeII 位的 Fe 原子, 采用 BFGS 算法<sup>[17]</sup>对原胞进行了几何结构优化, 用平面波基矢来展开价电子的波函数, 并设定平面波的截断能量为 400eV, 使得单胞总能量收敛于 1meV/atom, 选取广义梯度近似 (GGA) 来处理交换关联能部分, 交换关联势采用 PBE<sup>[18]</sup> 给出的公式, 采用模守恒赝势 (norm-conserving pseudo-potentials)<sup>[19]</sup> 来处理离子实与电子间的相互作用; 在总能量的计算中, 布里渊区积分采用了  $3 \times 3 \times 3$  的 Monkhorst-Pack 形式<sup>[20]</sup>的高对称特殊  $k$  点方法, 使用了 8 个对称的  $k$  点.

计算了在 FeI 和 FeII 两个位置掺 Mn, Cr, Co, Ni 后系统的单点能, 分别比较两者系统总能量的值, 从而判定 Mn, Cr, Co, Ni 掺杂时的置换位置. 确定了 Mn, Cr, Co, Ni 掺杂的置换位置后, 对它们的能带结构、电子态密度和光学性质进行了计算.

表 1 未掺杂的  $\beta\text{-FeSi}_2$  实验值和掺杂后经过优化的  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  的晶格常数

Table 1 Calculated (relaxed) and experimental (unrelaxed) (Ref. 15) structural parameters for undoped and impurity doped  $\beta\text{-FeSi}_2$

Samples	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$
un-doped $\text{FeSi}_2$ (实验值) <sup>[15]</sup>	0.9863	0.7791	0.7833	0.6019
$\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Si}_2$ (FeI site)	0.9902	0.7791	0.7856	0.6061
$\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Si}_2$ (FeII site)	0.9878	0.7803	0.7859	0.6057
$\text{Fe}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Si}_2$ (FeI site)	0.9902	0.7826	0.7900	0.6122
$\text{Fe}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{Si}_2$ (FeII site)	0.9895	0.7831	0.7894	0.6117
$\text{Fe}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{Si}_2$ (FeI site)	0.9940	0.7802	0.7873	0.6105
$\text{Fe}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{Si}_2$ (FeII site)	0.9972	0.7801	0.7870	0.6121
$\text{Fe}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{Si}_2$ (FeI site)	1.0226	0.8027	0.8094	0.6643
$\text{Fe}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{Si}_2$ (FeII site)	1.0257	0.7848	0.8174	0.6579

## 3 计算结果及分析

### 3.1 几何结构

表 1 给出了在  $\beta\text{-FeSi}_2$  中分别掺入 Mn, Cr, Co, Ni 后, 经过几何结构优化, 得到掺杂后晶格常数的变化.

从表 1 中可以看出, 掺杂原子及位置的不同对  $\beta\text{-FeSi}_2$  的晶格常数产生了不同的影响. 比较这些晶格常数可以看出, 掺入这 4 种杂质都使得  $\beta\text{-FeSi}_2$  的晶胞体积增大, 可见杂质对 Fe 原子的取代造成晶格畸变, 其中 Ni 的掺入使得晶胞发生了较大的畸变, 晶格常数比未掺杂时增大了 4% 左右.

择位置换时不同置换位置的能量差  $\Delta E$  及稳态位置如表 2 所示. 通过比较不同置换位置的系统总能量可以看出, Mn 的置换位置为 FeI 时, 系统的总能量小于 Mn 置换 FeII 位时的总能量, 即置换位置为 FeI 位置时,  $\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Si}_2$  更稳定. 因此, Mn 掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  时的置换位置为 FeI; 同理, Cr 掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  时, 置换位置为 FeII; Co 掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  时置换位置为 FeII; Ni 掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  时置换位置为 FeII, 择位计算结果与 Tani 等人<sup>[12]</sup>的理论计算结果和 Kondo 等人的实验结果<sup>[21,22]</sup>是完全一致的.

### 3.2 能带结构

图 2 为 Mn 和 Cr 分别掺杂 FeI, FeII 位时  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Cr}$ ) 费米面附近的能带结构.

表 2 择位置换时不同置换位置的系统总能量、能量差  $\Delta E$  及稳态位置  
Table 2 Total energy and difference of energy ( $\Delta E$ ) and the stable site of different substitution sites

Sample	Total energy/eV	$\Delta E/\text{eV}$	稳态位置
Mn-doped(FeI)	-11227.9581	0.0093	FeI
Mn-doped(FeII)	-11227.9488		
Cr-doped(FeI)	-11030.2780	0.213	FeII
Cr-doped(FeII)	-11030.4911		
Co-doped(FeI)	-17710.525	0.125	FeII
Co-doped(FeII)	-17710.650		
Ni-doped(FeI)	-18326.483	0.914	FeII
Ni-doped(FeII)	-18327.397		

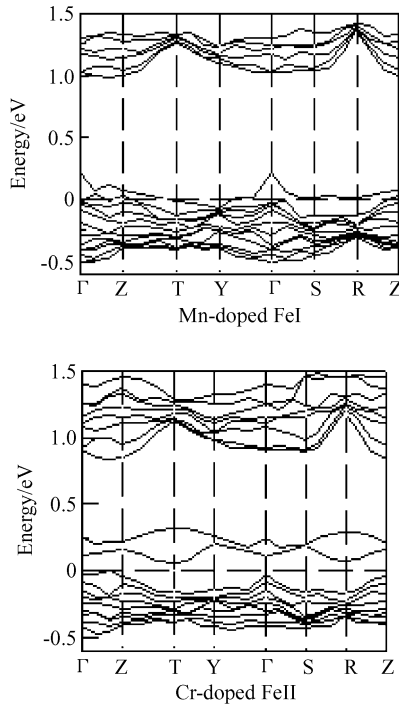


图 2  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Cr}$ ) 费米面附近的能带结构  
Fig. 2 Band structure of  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Cr}$ ) near the gap

由图 2 可知, Mn, Cr 掺杂后, 费米面向价带偏移, 费米面插在价带的中间. 与作者计算的未掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  的能带结构<sup>[14]</sup>相比, 掺 Mn 和 Cr 后的  $\beta\text{-FeSi}_2$  由非简并半导体转化成简并半导体, 电子的能带简并度显著增大, 在费米面附近, 能带的能峰(或能谷)数目增多.

图 3 为 Co, Ni 掺杂 FeII 位时  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $M =$

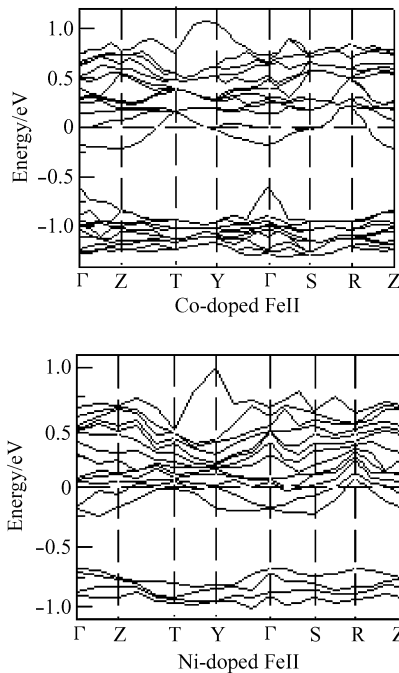


图 3  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) 费米面附近的能带结构  
Fig. 3 Band structure of  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) near the gap

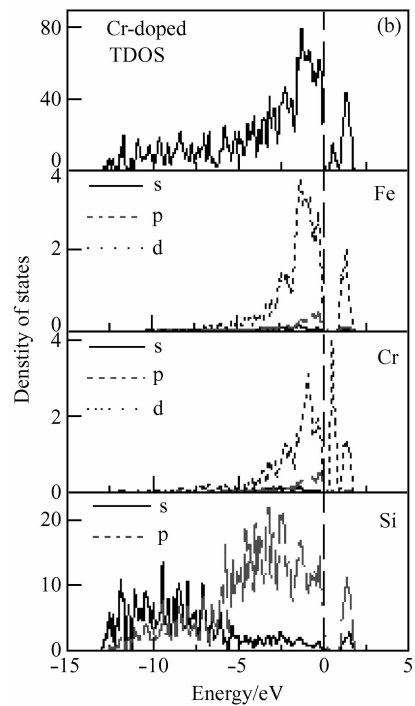
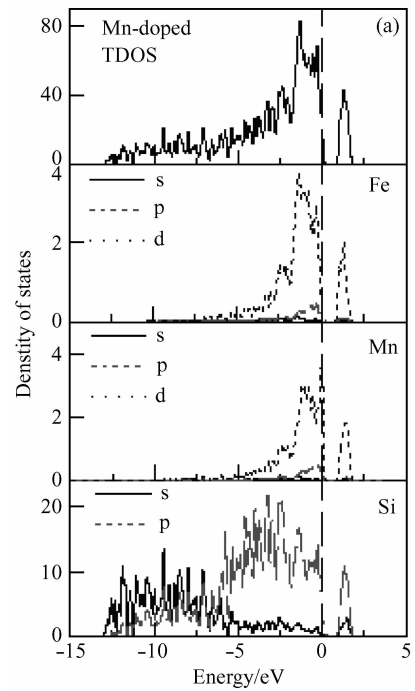


图 4 Mn 和 Cr 掺杂时  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Cr}$ ) 的总态密度及部分态密度

Fig. 4 Total density of states (DOS) and partial density of states (PDOS) of  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Cr}$ )

Co, Ni) 费米面附近的能带结构. 由图 3 可知, Co, Ni 掺杂后, 费米面向导带偏移, 费米面插在导带的中间. 与作者计算的未掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  的能带结构<sup>[14]</sup>相比, 掺 Co 和 Ni 后的  $\beta\text{-FeSi}_2$  由非简并半导体转化成简并半导体, 电子的能带简并度显著增大, 在费米面附近, 能带的能峰(或能谷)数目增多.

图 4 为 Mn 和 Cr 掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  的总态密度及部分态密度分布. 图 5 为 Co 和 Ni 掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  的总态密度

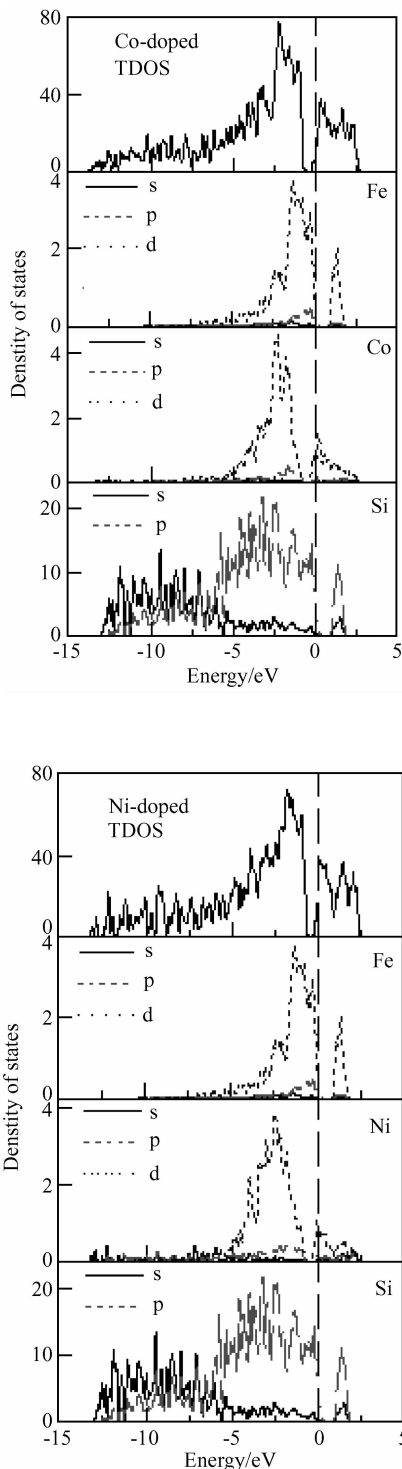


图 5 Co 和 Ni 掺杂时  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) 的总态密度及部分态密度

Fig. 5 Total density of states (DOS) and partial density of states (PDOS) of  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ )

及部分态密度分布。

对于 Mn 和 Cr 掺杂时  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}$ ), 由于 Mn 和 Cr 的核外电子排布 Mn ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ ), Cr ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ ) 与 Fe 的核外电子排布 Fe ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ ) 相似, d 层相差一个电子, 由作者计算的未掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  的态密度<sup>[14]</sup>可知, Fe 的 d 层电子对  $\beta\text{-FeSi}_2$  的态密度影响很

大, 因此, 在 Fe 侧掺入 Mn 和 Cr 后, 由于 Mn 和 Cr 的 d 层少一个电子, Mn 和 Cr 原子成为受主, 从而使得 Mn 和 Cr 掺杂  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}$ ) 的费米面向价带偏移,  $\beta\text{-FeSi}_2$  由非简并半导体转化成简并半导体, 掺杂后导电类型变为 p 型, 与 Tani 等人<sup>[12]</sup>的结果相符. 另外, Mn, Cr 的核外电子与 Fe 的核外电子发生轨道杂化, 使得掺杂后  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}$ ) 的能带结构在费米面附近变得复杂, 能峰(或能谷)的数目增多.

对于 Co 和 Ni 掺杂时  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ), 由于 Co 和 Ni 的核外电子排布 Co ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ ), Ni ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ ) 与 Fe 的核外电子排布 Fe ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ ) 相似, Co 的 d 层比 Fe 的多一个电子, Ni 的 d 层比 Fe 的多两个电子, 由作者计算的未掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  的态密度<sup>[14]</sup>可知, Fe 的 d 层电子对  $\beta\text{-FeSi}_2$  的态密度影响很大, 因此, 在 Fe 侧掺入 Co 和 Ni 后, 由于 Co 和 Ni 的 d 层多出电子, Co 和 Ni 原子成为施主, 从而使得 Co 和 Ni 掺杂  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) 的费米面向导带偏移,  $\beta\text{-FeSi}_2$  由非简并半导体转化成简并半导体, 掺杂后导电类型变为 n 型, 与 Tani 等人<sup>[12]</sup>的结果相符合. 另外, Co, Ni 的核外电子与 Fe 的核外电子发生轨道杂化, 使得掺杂后  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) 的能带结构在费米面附近变得复杂, 能峰(或能谷)的数目增多.

### 3.3 介电函数

图 6 为 Mn, Cr, Co 和 Ni 掺杂后  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  的介电函数.

由图 6 可知, Mn 掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  后,  $\epsilon_2$  在能量为 0.18eV 处达到第一峰值, 能量  $E > 15.38\text{eV}$  的区域,  $\epsilon_2$  的值为零; 计算所得静态介电常数  $\epsilon_1(0) = 67.11$ . Cr 掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  后,  $\epsilon_2$  在能量为 0.66eV 处达到第一峰值, 能量  $E > 15.30\text{eV}$  的区域,  $\epsilon_2$  的值为零; 计算所得静态介电常数  $\epsilon_1(0) = 16.86$ . Co 掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  后,  $\epsilon_2$  在能量为 0.03eV 处达到第一峰值, 能量  $E > 16.31\text{eV}$  的区域,  $\epsilon_2$  的值为零; 计算所得静态介电常数  $\epsilon_1(0) = 89.32$ . Ni 掺杂  $\beta\text{-FeSi}_2$  后,  $\epsilon_2$  在能量为 0.05eV 处达到第一峰值, 能量  $E > 15.55\text{eV}$  的区域,  $\epsilon_2$  的值为零; 计算所得静态介电常数  $\epsilon_1(0) = 650.24$ .

与作者计算的未掺杂的  $\beta\text{-FeSi}_2$  的复介电函数<sup>[14]</sup>相比可知, Mn, Co, Ni 的掺入使得  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  的静态介电常数  $\epsilon_1(0)$  非常大, 且随着光子能量的增加迅速减小, Cr 的掺入没有引起  $\epsilon_1(0)$  的明显变化;  $\epsilon_2$  第一峰值的出现位置与未掺杂的相比都向低能方向移动, 这些现象可以由态密度图图 4 及图 5 来解释. 由图 4 和图 5 可知, Mn, Co, Ni 的 d 态电子态密度在费米面  $E_F = 0$  处存在较大的峰值, Cr 的 d 态电子态密度在费米面  $E_F = 0$  处却是谷值, 但在费米面的两侧存在较大的峰值, 因此杂质原子的掺入在费米面附近提供了大量的导电电子, 改变了电子在带间的跃迁, 对  $\beta\text{-FeSi}_2$  的介电函数及其他相关光学性质造成影响.

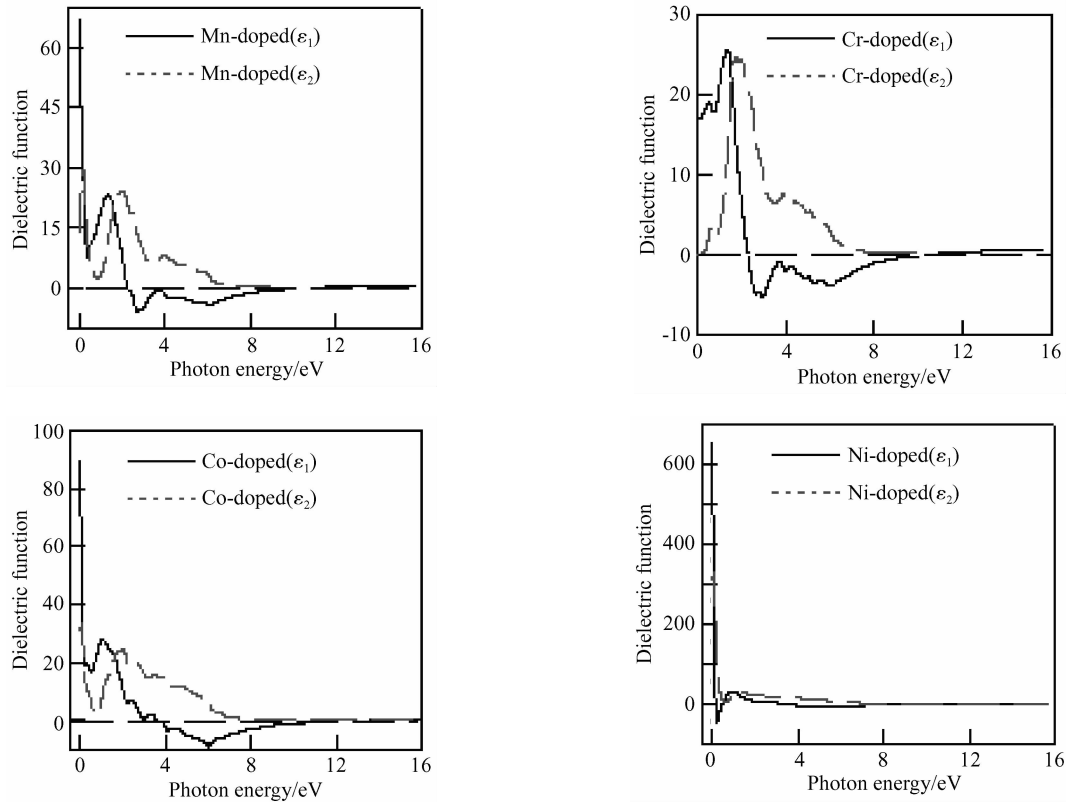


图 6 Mn, Cr, Co 和 Ni 掺杂后  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  的介电函数  
Fig. 6 Dielectric function of  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ )

## 4 结论

利用基于密度泛函理论的赝势平面波方法,对掺杂  $\text{Fe}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{Si}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) 的几何结构、能带结构和光学性质进行了计算. 计算结果表明,掺入这 4 种杂质都使得  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的晶胞体积增大了,可见杂质原子对 Fe 原子的取代造成晶格畸变,其中 Ni 的掺入使得晶胞发生了较大的畸变,晶格常数比起未掺杂时增大了 4% 左右;在  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 中掺入不同杂质时掺杂原子的置换位置具有择位性, Mn 掺杂时 Mn 原子的置换位置为 FeI 位的 Fe 原子, Cr, Co, Ni 掺杂时杂质原子的置换位置为 FeII 位的 Fe 原子;掺杂明显地改变了  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 费米面的位置以及费米面附近的能带结构,是调制电子结构的有效手段. Mn, Cr 掺杂后,费米面向价带偏移,费米面插在价带的中间,使  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的导电类型变为 p 型, Mn, Cr 在 FeSi<sub>2</sub> 基中起受主作用,能提供空穴; Co, Ni 掺杂后,费米面向导带偏移,费米面插在导带的中间,使  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的导电类型变为 n 型, Co, Ni 在 FeSi<sub>2</sub> 基中起施主作用,能提供电子;杂质原子的掺入在费米面附近提供了大量的载流子,改变了电子在带间的跃迁,对  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的介电函数造成影响.

## 参考文献

[1] Dimitriadis C A, Werner J H, Logothetidis S, et al. Electronic properties of semiconducting FeSi<sub>2</sub> films. *J Appl Phys*, 1990, 68

- (4): 1726
- [2] Suemasu T, Negishi Y, Takakura K, et al. Room temperature 1.6  $\mu\text{m}$  electroluminescence from a Si-based light emitting diode with  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> active region. *Jpn J Appl Phys, part 2*, 2000, 39 (10B): L1013
- [3] Ware R M, McNeill D J. Iron disilicide as a thermoelectric generator material. *Proc IEEE*, 1964, 111: 178
- [4] Birkholz U, Schelm J. Mechanism of electrical conduction in  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. *Physica Status Solidi B*, 1968, 27(1): 413
- [5] Nishida I. Study of semiconductor-to-metal transition in Mn-doped FeSi<sub>2</sub>. *Phys Rev B*, 1973, 7(6): 2710
- [6] Kojima T. Semiconducting and thermoelectric properties of sintered iron disilicide. *Phys Status Solidi A*, 1989, 111(1): 233
- [7] Komabayashi M, Hijikata K, Ido S. Effects of some additives on thermoelectric properties of FeSi<sub>2</sub> thin films. *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30(2): 331
- [8] Tani J, Kido H. Electrical properties of Co-doped and Ni-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. *J Appl Phys*, 1998, 84(3): 1408
- [9] Tani J, Kido H. Mechanism of electrical conduction of Mn-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. *J Appl Phys*, 1999, 86(1): 464
- [10] Tani J, Kido H. Electrical properties of Cr-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38(5A): 2717
- [11] Birdwell A G, Glosser R, Leong D N, et al. Raman investigation of ion beam synthesized  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. *J Appl Phys*, 2001, 89(2): 965
- [12] Tani J, Kido H. First principle calculation of the geometrical and electronic structure of impurity-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> semiconductors. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, 163(1): 248
- [13] Pan Z J, Zhang L T, Wu J S. A first principle study of electronic and geometrical structure of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> with doping. *Acta Phys Sin*, 2005, 54(11): 5308 (in Chinese) [潘志军, 张澜庭, 吴建生. 掺杂半导体  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 电子结构及几何结构第一性原理研究. *物理学报*, 2005, 54(11): 5308]
- [14] Yan W J, Xie Q, Zhang J M, et al. Interband optical transitions in

- semiconducting iron disilicide  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Chinese Journal of Semiconductors, 2007, 28(9): 1381 (in Chinese) [闫万珺, 谢泉, 张晋敏, 等. 铁硅化合物  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 带间光学跃迁的理论研究. 半导体学报, 2007, 28(9): 1381]
- [15] Dusausoy P Y, Protas J, Wandji R, et al. Structure cristalline du disiliciure de fer. FeSi<sub>2</sub> $\beta$ . Acta Cryst, 1971, B27: 1209
- [16] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. J Phys: Condense Matter, 2002, 14(11): 2717
- [17] Fischer T H, Almlof J. General methods for geometry and wave function optimization. J Phys Chem, 1992, 96(24): 9768
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865
- [19] Hamann D R, Schluter M, Chiang C. Norm-conserving pseudopotentials. Phys Rev Lett, 1979, 43(20): 1494
- [20] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations - a reply. Phys Rev B, 1977, 16(4): 1748
- [21] Kondo S I, Hasaka M, Morimura T, et al. Mössbauer studies of Cr or Ni-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Nucl Instrum Meth Phys Res Section B, 1993, 76(1~4): 383
- [22] Kondo S I, Hasaka M, Morimura T, et al. Mössbauer effect of Co or Mn-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Physica B, 1994, 198(4): 332

## First Principle Calculation of the Electronic Structure and Optical Properties of Impurity-Doped $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Semiconductors\*

Yan Wanjun<sup>1,2</sup> and Xie Quan<sup>1,†</sup>

(1 College of Electronic Science & Information Technology, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(2 Department of Physics, Anshun College, Anshun 561000, China)

**Abstract:** The electronic structure and optical properties of impurity (Mn, Cr, Co, Ni)-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> have been studied using the first principle plane-wave pseudo-potential based on the density function theory. The calculated results show that Mn prefers the FeI site, whereas Cr, Co, and Ni prefer the FeII site. The change about the volume and the atom position of the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> cell depends strongly on the species of dopants and the doped atom's sites. The Fermi surface moves to the valence band with impurity from Mn or Cr and the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> becomes a p-type semiconductor while the Fermi surface moves to the conduction band with impurity from Co or Ni and the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> becomes a n-type semiconductor. The dopants can provide large numbers of carriers near the Fermi energy and change the properties of the interband transition of electrons.

**Key words:** doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>; geometrical structure; electronic structure; optical properties; first principle

**PACC:** 7155; 7125; 7820

**Article ID:** 0253-4177(2008)06-1141-06

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60566001), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (No. 20050657003), and the Program for Excellent Young Talents of Guizhou Province (No. 20050528)

† Corresponding author. Email: quanxiegz@gzu.edu.cn

Received 10 October 2007, revised manuscript received 17 January 2008

©2008 Chinese Institute of Electronics