

# 半导体 Fe-Si 非晶薄膜的成分解析及设计

张君仪<sup>1</sup>, 李晓娜<sup>1</sup>, 利助民<sup>1</sup>, 毕林霞<sup>1</sup>, 郑月红<sup>1,2</sup>, 董闯<sup>1</sup>

(1.大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024;  
2.兰州理工大学 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

**摘要:**  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 作为直接带隙半导体, 具有较大的光吸收系数和较高的理论光(热)电转换效率, 是一种理想的光(热)电材料。首先综述了目前  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 材料的研究及应用现状, 为了回避单相  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 制备困难及失配等瓶颈问题, 提出了制备具有相似性能的 Fe-Si 非晶薄膜是有效的解决方法。局域(近程序)结构是决定非晶性能的主要因素, 针对非晶薄膜成分、局域结构及性能的对应性研究至关重要。基于此, 概述了在“团簇+连接原子”模型指导下, 依据实验性能分区和团簇理论解析建立的 Fe-Si 非晶薄膜成分、局域结构及性能关联; 概述了现有晶态和非晶态材料研究中添加元素的原子占位情况, 并以此为基础讨论了多组元化对薄膜非晶形成能力及半导体性能的影响。结果证实“团簇+连接原子”模型对 Fe-Si 非晶薄膜局域结构解析及多组元化成分设计是十分有效的。通过精确成分设计可在较大成分范围内实现薄膜半导体性能可调, 为廉价近红外探测和全太阳光谱覆盖提供良好候选材料。最后, 展望了 Fe-Si 非晶薄膜的研究及应用前景。

**关键词:** Fe-Si 非晶薄膜; “团簇+连接原子”模型;  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>; 直接带隙; 成分设计

**中图分类号:** TB383.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)05-0039-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.05.005

## Composition Analysis and Design of Semiconductor Fe-Si Amorphous Thin Film

ZHANG Jun-yi<sup>1</sup>, LI Xiao-na<sup>1</sup>, LI Zhu-min<sup>1</sup>, BI Lin-xia<sup>1</sup>, ZHENG Yue-hong<sup>1,2</sup>, DONG Chuang<sup>1</sup>

(1.Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2.State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**ABSTRACT:** As a semiconductor with direct band gap,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> is an ideal photoelectric material due to a large light absorption coefficient and a high theoretical photoelectric and thermoelectric conversion efficiency. The current status and application of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> were summarized firstly. Meanwhile, an effective method was proposed to avoid the bottleneck problem of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> single-phase such as difficult preparation and mismatch, which was the fabrication of Fe-Si amorphous thin films with similar

收稿日期: 2020-02-09; 修订日期: 2020-04-10

Received: 2020-02-09; Revised: 2020-04-10

基金项目: 辽宁省基金面上项目(20170540178); 大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室开放课题项目(KF1803)

**Fund:** Supported by the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (20170540178) and the Open Project of Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams (Dalian University of Technology), Ministry of Education (KF1803)

作者简介: 张君仪(1997—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为功能薄膜材料。

**Biography:** ZHANG Jun-yi (1997—), Female, Master, Research focus: functional thin film materials.

通讯作者: 李晓娜(1972—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能薄膜材料和成分设计。邮箱: lixiaona@dlut.edu.cn

**Corresponding author:** LI Xiao-na (1972—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: Functional thin film materials and composition design. E-mail: lixiaona@dlut.edu.cn

引文格式: 张君仪, 李晓娜, 利助民, 等. 半导体 Fe-Si 非晶薄膜的成分解析及设计[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 39-47.

ZHANG Jun-yi, LI Xiao-na, LI Zhu-min, et al. Composition analysis and design of semiconductor Fe-Si amorphous thin film[J]. Surface technology, 2020, 49(5): 39-47.

properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> single-phase. In addition, local structure (short-range order) was the crucial factor for the properties of amorphous. Therefore, the systematic study on compositions, properties and local structure was important. On the basis of this, the relationship between compositions, properties and local structure of Fe-Si amorphous thin films analyzed and established according to experimental property zoning and cluster theory was illustrated under the guidance of "cluster-plus-glue-atom" model and measured results of properties. Simultaneously, the atomic occupancy of the additive element was revealed in amorphous and crystalline materials, and the influence of multi-component material design on the amorphous forming ability and semiconductor property was carefully discussed. These results indicated that introducing the "cluster-plus-glue-atom" model to explanation of local structure and the multi-component material design in Fe-Si amorphous thin film was an efficient approach. Through exact component design, the semiconductor property of the film can be adjusted in a wide component range, which provided a suitable cheap potential material for near-infrared detection and solar spectrum. Finally, the future research and application trends of Fe-Si amorphous thin film were proposed.

**KEY WORDS:** Fe-Si amorphous thin films; "cluster-plus-glue-atom" model;  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>; direct band gap; composition design

人们对于半导体 Fe-Si 非晶薄膜的研究兴趣源自于晶态  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的优异性能。晶态  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 是一种直接带隙半导体 ( $E_g=0.83\sim0.87$  eV)<sup>[1-3]</sup>, 具有较大的光吸收系数 ( $\alpha>10^5$  cm<sup>-1</sup>, 1.0 eV) 和较高的理论光电及热电转换效率<sup>[4-8]</sup>, 并且由于铁、硅元素环境友好, 地壳含量丰富, 因此晶态  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 在各种光电设备和热电能量转换装置上有较好的应用前景。早在 1997 年《Nature》就报道了<sup>[9]</sup>在传统 Si p-n 结中加入纳米  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 小球, 可以获得一个波长为 1.5  $\mu$ m 的发光装置。然而由 Fe-Si 二元相图 (图 1) 可知,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 为线性化合物, 即该相不存在单相区, 成分点仅在一条直线上。在该成分线的左侧为  $\epsilon$ -FeSi (常温金属相) +  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (直接带隙半导体相) 两相区, 右侧为 Si (间接带隙半导体相) +  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 两相区, 因此制备单相  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 有巨大的困难, 通常只能得到两相甚至多相混合材料。不仅如此,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 晶体中含有大量缺陷, 如 90°孪晶和高密度层错等<sup>[10-11]</sup>, 使其晶体质量并不高。另外, 晶态  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜与单晶 Si 基体<sup>[12]</sup>还有界面失配问题。

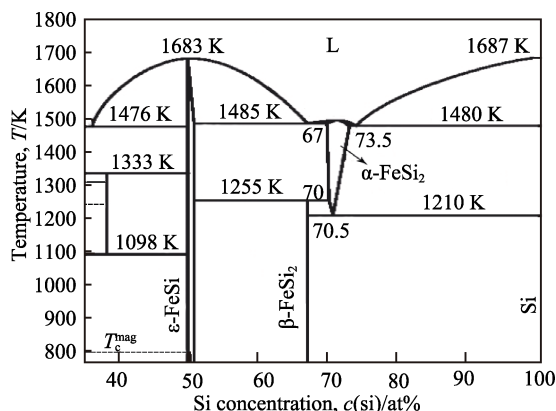
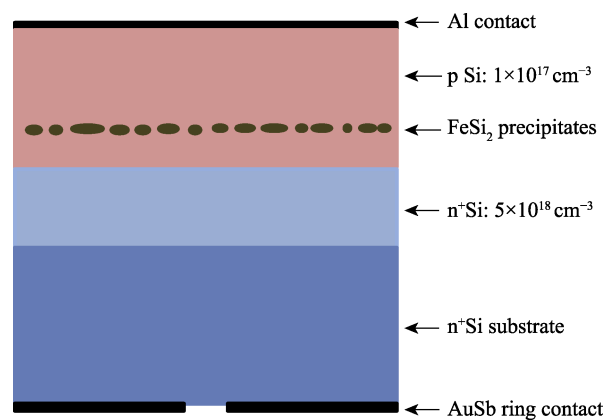


图 1 Fe-Si 二元平衡相图

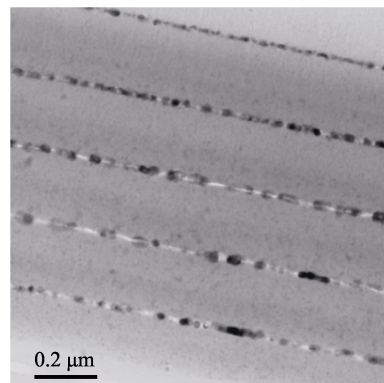
Fig.1 Fe-Si binary equilibrium phase diagram

上述问题使得晶态  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的实际光电转换率仅为 3.7%<sup>[13]</sup> (其理论的光电转换率为 16%~23%<sup>[4]</sup>)。通

过改良制备方法<sup>[9,14-18]</sup>, 虽然能获得近单相的  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, 但成本很高, 且材料内部存在大量缺陷, 特别是单晶  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜中还存在无法逾越膜基界面失配的问题。通过添加元素对  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 进行多组元化<sup>[19-25]</sup>, 仅能小幅度提高性能, 仍无法获得高质量单晶, 且元素添加缺乏理论指导, 难以保证添加效果。改变  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的应用形态 (如纳米小球状) 能较好地提高热电和光电性能<sup>[26-30]</sup> (如图 2), 但依然面临纳米结构不够稳定,



a LED结构示意图



b 样品退火后截面透射电镜形貌<sup>[34]</sup>

图 2 改变  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 应用形态的例子  
Fig.2 Example of changing the application morphology of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>: a) schematic diagram of the LED structure, b) cross-sectional TEM images of film<sup>[34]</sup>

制备工艺复杂,相界面失配和  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 晶体质量较差等众多问题,无法有效保证性能稳定。而非晶化  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 可以直接回避晶态  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的晶体缺陷、多相掺杂和膜基界面失配等问题,是一种非常实用的解决方式。由于普通真空吸铸法无法制备富 Si 的 Fe-Si 系非晶,因此制备 Fe-Si 非晶薄膜是较为简单的非晶化方式,可以实现大面积生产,应用价值很高<sup>[31-33]</sup>。

然而 Fe-Si 非晶薄膜制备方法的不同会导致其局域结构的不同,其性能也会出现差异。早期通过电子束蒸发法<sup>[35]</sup>、共蒸发法<sup>[36]</sup>或离子注入法<sup>[37]</sup>制备的 FeSi<sub>2</sub> 非晶薄膜呈金属特性,后来 M. Milosavljević 等人<sup>[38-39]</sup>分别通过离子束混合法以及共溅射沉积法制备出了具有半导体性质的 FeSi<sub>2</sub> 非晶薄膜。另有研究表明,Fe/Si 比偏离 1:2 时,也可能获得类似晶态  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的半导体性能,如本课题组早年利用非平衡磁控溅射制备的 Fe-Si 非晶薄膜(如图 3)<sup>[40]</sup>在 Fe:Si=1:14.8 或 1:10 时,依然可以获得约 0.9 eV 的带隙宽度,说明了 Fe/Si 比不是决定该非晶薄膜半导体性能的主要因素,局域结构才是关键。

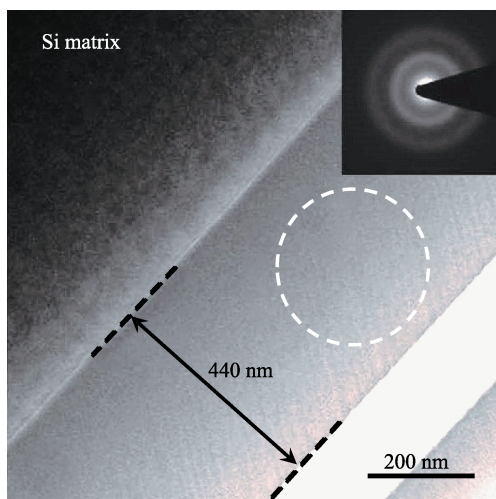


图 3 功率为 30 W 的铁靶制备的薄膜 TEM 截面图及其选区电子衍射(SAED)(右上角)<sup>[40]</sup>

Fig.3 Cross-sectional TEM images and the selected area for electron diffraction (SAED) (in the corner of panel) of as-deposited film with Fe-target power of 30 W<sup>[40]</sup>

综上,Fe-Si 非晶薄膜不仅具有与晶态  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 相似的半导体性能,而且其半导体性能的成分区间很大,还可有效避免晶态  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 中存在的问题,制备工艺简单,环境友好。因此,Fe-Si 材料非晶化是利用  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的有效方法。但是 Fe-Si 非晶薄膜的性能数据比较分散<sup>[41-42]</sup>,另外,非晶态在热力学上属于亚稳态<sup>[43]</sup>,有必要对 Fe-Si 非晶进行多组元化,改善非晶形成能力的同时,提高非晶稳定性。

决定非晶性能的主要因素是局域(近程序)结构,采用有效的理论指导,建立成分、局域结构和性能之间的联系,是控制非晶薄膜性能和进行多组元化成分

设计的基础。而“团簇+连接原子”模型就是用来描述非晶近程序结构的,它可以有效指导非晶成分的设计,已在 Fe 基及 Zr 基非晶成分设计方面得到验证<sup>[44]</sup>。

本文概述了利用“团簇+连接原子”模型解析的 Fe-Si 非晶薄膜局域结构及实验性能分区和团簇理论解析建立的 Fe-Si 非晶薄膜成分、局域结构及性能关联,同时概述了现有晶态和非晶态材料研究中添加元素的原子占位情况,并以此为基础,讨论了多组元化对薄膜非晶形成能力及半导体性能的影响。可以证实,结合“团簇+连接原子”模型及多组元化原子占位研究,给出的 Fe-Si 非晶薄膜多组元成分设计方法,可以获得半导体性能可调的稳定非晶薄膜,Fe-Si 非晶薄膜的研究及应用是有广阔前景的。

## 1 “团簇+连接原子”结构模型及 Fe-Si 非晶薄膜中局域结构

非晶材料的典型特征是长程无序而近程有序,这种近程序可以用第一近邻配位多面体加次近邻连接原子的形式,以“团簇+连接原子”结构模型来表达<sup>[45-46]</sup>。根据 Friedel 振荡规律,非晶态团簇内原子间相互作用较强,团簇间以连接原子相连,结合相对较弱。这种理想的非晶态结构,每个结构单元的 e/u 数目总是 24 个价电子左右<sup>[47]</sup>。

通过衍射及模拟实验发现,非晶的局域结构与相应的晶化相局域结构相似<sup>[48]</sup>,所以利用团簇选取理论<sup>[49]</sup>(最高原子密堆度和最大团簇分离度原则)在晶化相中选取主团簇,以构建非晶局域结构模型。非晶主团簇为原子间相互作用最强(即最稳定)部分,所以在晶化过程中得以保留,它是非晶态与相应的晶化相间的主要联系。实验表明,较稳定的非晶态的连接原子数为 1 或 3<sup>[50-53]</sup>。

Fe-Si 系非晶(Si 的原子数分数为 50%~100%)对应三种晶化相: $\epsilon$ -FeSi 相、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 相和 Si 相,分别选取对应的主团簇。其中, $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 是底心正交结构(Cmca)<sup>[54]</sup>,单胞内有 16 个 Fe 和 32 个 Si(图 4),按照晶体学上不等价的原子位置可分为四类:Fe(I)、Fe(II)、Si(I) 和 Si(II)<sup>[4]</sup>。若  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 晶体结构中以

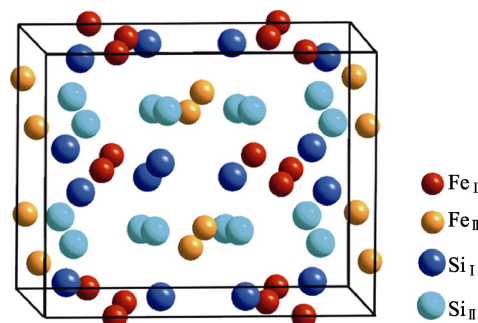


图 4  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 晶胞结构示意图  
Fig.4 Diagram for crystal structure of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>



Fe(I)原子为心,周围存在8个Si和2个Fe,可形成一个以Fe(I)为心的 $[\text{Fe-Si}_8\text{Fe}_2]$ 畸形五棱柱团簇结构;以Fe(II)原子为心,周围存在8个Si和2个Fe,可形成一个以Fe(II)为心的 $[\text{Fe-Si}_8\text{Fe}_2]$ 对称五棱柱团簇结构;而以Si原子为心,找不到完整结构的团簇。根据最高原子密堆度和最大团簇分离度原则,最终选

择以Fe(I)为心的 $[\text{Fe-Si}_8\text{Fe}_2]$ 畸形五棱柱团簇为主团簇(如图5a)。晶体Si为金刚石型结构,只有一种以Si为心的 $[\text{Si-Si}_4]$ 正四面体主团簇(如图5b)。 $\epsilon$ -FeSi为四方结构,该结构可以得到一个以Fe为心,周围存在7个最近邻Si和6个最近邻Fe的 $[\text{Fe-Si}_7\text{Fe}_6]$ 主团簇(如图5c)。

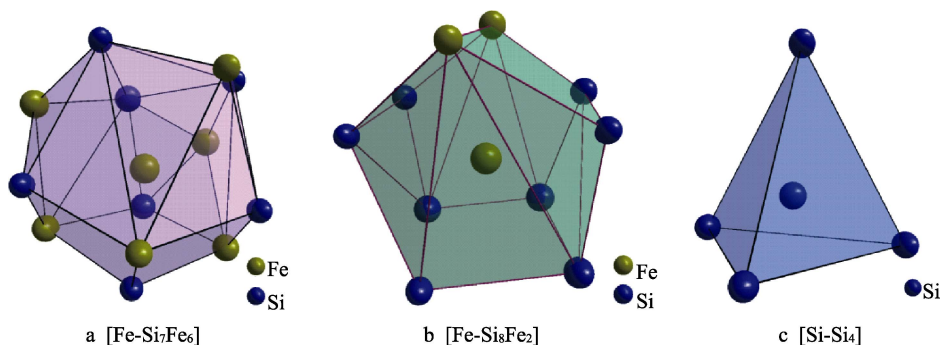


图5 晶化相 $\epsilon$ -FeSi、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>、Si对应的基础团簇结构<sup>[55]</sup>

Fig.5 Structures of the principal clusters originated from the crystalline phase  $\epsilon$ -FeSi,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> and Si respectively<sup>[55]</sup>

## 2 Fe-Si 非晶薄膜的成分解析与性能分区

局域结构的不同会引起Fe-Si非晶薄膜性能的多样性,首先需利用“团簇+连接原子”模型来系统地解析Fe-Si非晶薄膜成分、局域结构与性能的关系,这是进一步成分设计的基础。

有研究者通过磁控溅射法分别在单晶Si(100)和单晶Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)上制备了系列Fe<sub>100-x</sub>Si<sub>x</sub>( $x=30.3\sim 100$ )薄膜<sup>[55]</sup>。成分连续变化的过程中,薄膜带隙宽度、电阻率及初始晶化温度的测试结果明显分为三个区域不连续变化(如图6),非晶性能取决于局域结构,性能突变暗示局域结构的改变。

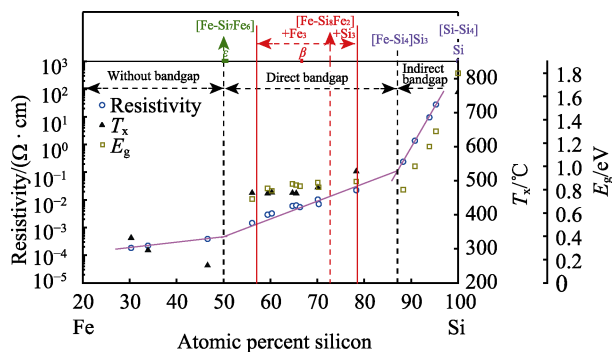


图6 Fe<sub>100-x</sub>Si<sub>x</sub>非晶薄膜的基础团簇、电阻率、初始晶化温度以及光学带隙与成分的关系<sup>[55]</sup>

Fig.6 Relationship among principal cluster, electrical resistivity, initial crystallization temperature, optical band gap and composition of the Fe<sub>100-x</sub>Si<sub>x</sub> amorphous thin films<sup>[55]</sup>

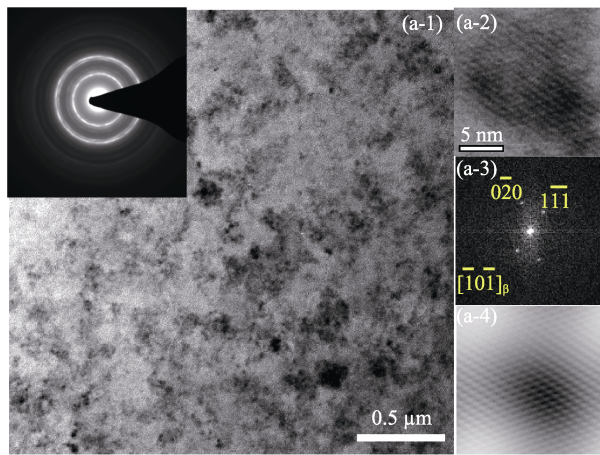
在 $30.3 < x < 50$ 区间内,电阻率很小,并随Si含量而增加缓慢上升(斜率最小),带隙分析显示该区域呈金属性(无带隙);初始晶化温度( $T_x$ )随Si含量

增加而下降(从332℃降低到251℃)。此区间是由源自 $\epsilon$ -FeSi的 $[\text{Fe-Si}_7\text{Fe}_6]$ 团簇主导的具有金属特性的成分区间。

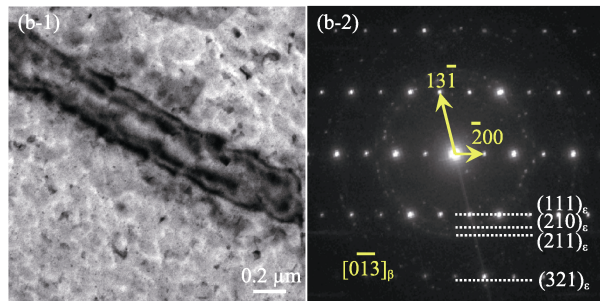
在 $50 < x < 87.5$ 区间内,电阻率较大,并随Si含量增加而上升(斜率居中),带隙分析显示该区域呈直接带隙半导体特性,带隙在0.72~0.87 eV之间; $T_x$ 随Si含量增加而缓慢增加(从462℃上升到527℃)。该区间是由源自 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>的 $[\text{Fe-Si}_8\text{Fe}_2]$ 团簇主导的具有直接带隙半导体性能的成分区间,并可分为3个小区间。其中由 $[\text{Fe-Si}_8\text{Fe}_2]$ 团簇稳定的区间应满足在基础团簇分别加上3个Fe或Si的连接原子的成分范围(即 $[\text{Fe-Si}_8\text{Fe}_2]\text{Fe}_3 \sim [\text{Fe-Si}_8\text{Fe}_2]\text{Si}_3$ ),该区间为 $x=57.1\sim 78.6$ 。而其左侧( $x=50\sim 57.1$ )以及右侧( $x=78.6\sim 87.5$ )区间分别对应 $[\text{Fe-Si}_8\text{Fe}_2]$ 、 $[\text{Fe-Si}_7\text{Fe}_6]$ 双团簇以及 $[\text{Fe-Si}_8\text{Fe}_2]$ 、 $[\text{Fe-Si}_4]$ 双团簇共存的情况。

在 $87.5 < x < 100$ 区间内,电阻率最大,并随Si含量增加,上升的斜率最大。带隙分析显示该区域呈间接带隙半导体特性,带隙在0.8~1.8 eV之间; $T_x$ 很大,且随Si含量的增加而快速增加(在700℃以上)。此区间是由源自Si的 $[\text{Fe-Si}_4]$ 团簇主导的具有间接带隙半导体性能的成分区间。

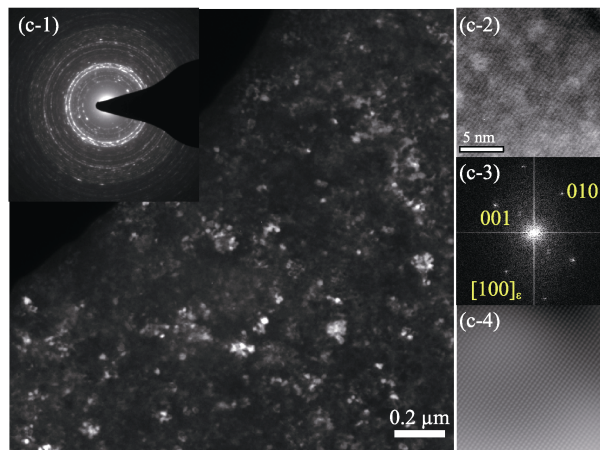
不同成分区间晶化相分析结果可以完全证实上述结论。Fe<sub>21.7</sub>Si<sub>78.3</sub>薄膜晶化后的平面TEM明场像(图7a)显示,晶化相中只存在 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>结构,所以该成分所对应的局域结构主要源自 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>相的 $[\text{Fe-Si}_8\text{Fe}_2]$ 主团簇。Fe<sub>35.3</sub>Si<sub>64.7</sub>薄膜晶化后的平面TEM明场像(图7b)显示,大量晶化相为 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>结构,少量晶化相为 $\epsilon$ -FeSi结构。Fe<sub>43.9</sub>Si<sub>56.1</sub>薄膜晶化后的平面TEM暗场像(图7c)显示,有 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>和 $\epsilon$ -FeSi两相存在,以上两种成分(Fe<sub>21.7</sub>Si<sub>78.3</sub>和Fe<sub>35.3</sub>Si<sub>64.7</sub>)则对应双团簇共存的成分区间。



a  $\text{Fe}_{21.7}\text{Si}_{78.3}$  薄膜  
(a-1)明场像和膜区SAED (左上角); (a-2)高分辨像  
(a-3)傅里叶变换图谱; (a-4)滤波像



b  $\text{Fe}_{35.3}\text{Si}_{64.7}$  薄膜  
(b-1)明场像; (b-2)膜区SAED



c  $\text{Fe}_{43.9}\text{Si}_{56.1}$  薄膜  
(c-1)暗场像(左上角); (c-2)高分辨像; (c-3)傅里叶变换图谱; (c-4)滤波像

图 7 DSC 处理后  $\text{Fe}_{21.7}\text{Si}_{78.3}$ 、 $\text{Fe}_{35.3}\text{Si}_{64.7}$ 、 $\text{Fe}_{43.9}\text{Si}_{56.1}$  薄膜晶化相的 TEM 分析<sup>[55]</sup>

Fig.7 TEM analysis of crystallized  $\text{Fe}_{21.7}\text{Si}_{78.3}$  (a),  $\text{Fe}_{35.3}\text{Si}_{64.7}$  (b) and  $\text{Fe}_{43.9}\text{Si}_{56.1}$  (c) films after DSC processing<sup>[55]</sup>: (a-1) bright field image and SAED pattern (upper left) of the  $\text{Fe}_{21.7}\text{Si}_{78.3}$  film, (a-2) high-resolution image of crystallization particles, (a-3) the corresponding Fourier transform spectrum, (a-4) filtering image; (b-1) bright field image of the  $\text{Fe}_{35.3}\text{Si}_{64.7}$  film, (b-2) SAED pattern; (c-1) dark field image and SAED pattern (upper left) of the  $\text{Fe}_{43.9}\text{Si}_{56.1}$  film, (c-2) high-resolution image of crystallization particles, (c-3) the corresponding Fourier transform spectrum, (c-4) filtering image

### 3 多组元化成分设计相关的合金化原子占位研究

Fe-Si 非晶成分设计过程中, 了解每个添加组元与原始组元间的原子替代关系(占据 Fe 原子位置或 Si 原子位置), 有助于后续精准的成分设计, 然而非晶中并没有固定的原子占位。目前多是通过研究添加各元素后非晶薄膜性能的改变, 或者通过研究晶态  $\beta\text{-FeSi}_2$  中组元的原子占位, 来了解 Fe-Si 非晶薄膜多组元化时的原子替代关系。

添加微量元素后, Fe-Si 非晶材料的半导体特性会发生改变<sup>[16,20,21,23,56]</sup>。有研究测定了  $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2$  (V、Cr、Mn、Co、Ni、Pd、Pt) 薄膜的性能。V、Cr 或 Mn 掺杂的  $\beta\text{-FeSi}_2$  薄膜性能表现为 p 型半导体, 并且掺杂 V 和 Cr 的薄膜热电性能更加优异; Co、Ni、Pd 和 Pt 掺杂的  $\beta\text{-FeSi}_2$  薄膜性能表现为 n 型半导体, 而 Pt 元素尤为明显。以上研究虽然详细分析了合金化元素对非晶 Fe-Si 材料半导体特性的影响, 但并没有获得关于原子占位的信息。

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 可以通过能带结构和晶格参数的改变判断出掺杂原子的占位关系及其几何和电子结构。研究 Cr、Mn、Co、Ni、B、N、Al、P、C 在进行晶态  $\beta\text{-FeSi}_2$  掺杂时的占位关系<sup>[57-60]</sup>发现: 加入元素及替代位置的不同对  $\beta\text{-FeSi}_2$  晶格常数产生了不同的影响。掺杂 Cr、Mn、Co、Ni、Al、P 均使得  $\beta\text{-FeSi}_2$  晶胞体积增大, 而其他元素添加后使晶胞体积减小。可见杂质原子的取代都使晶格发生了畸变, 但不同取代位置的畸变大小不同。不同掺杂元素的稳态位置不同, Mn 取代 Fe(I) 位置更稳定, 而 Cr、Co 和 Ni 取代 Fe(II) 位置更稳定。Al、P 和 C 更适合取代 Si(I) 位置, 而 B 和 N 更适合取代 Si(II) 位置。通过对电子结构的计算分析可知, 多组元化前后的  $\beta\text{-FeSi}_2$  晶体具有相同的能带结构, 说明了多组元化后的材料依然可以保持直接带隙半导体的性能。

在晶态  $\beta\text{-FeSi}_2$  的成分设计研究中<sup>[33]</sup>, 通过掺杂后晶化相的分析, 获得了一系列掺杂元素的占位关系。令 Cr、Ni、Cu、Co、Al 取代  $[\text{Fe-Si}_8\text{Fe}_2](\text{团簇})+\text{Fe}(\text{连接原子})$  模型下的连接原子, 由于在其成分范围下, 多组元化后  $\beta\text{-FeSi}_2$  薄膜应只发生包析反应  $\varepsilon + \alpha \rightarrow \beta$ , 没有其他反应存在, 故薄膜中应仅存在  $\varepsilon$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  三相。而在 Cr、Ni、Cu、Co 掺杂的薄膜中仅有以上三相, 则此时 Cr、Ni、Cu、Co 取代 Fe 原子的位置, 而在 Al 掺杂的薄膜中出现了 Si 相, 成分漂移证实了 Al 取代 Si 原子的位置。

### 4 多组元化 Fe-Si-M 非晶薄膜的成分设计

非晶材料的多组元化会引起其内部原子间的相



互作用,化学键及尺寸效应复杂化,结构的紊乱程度也会增加,有利于提高非晶的形成能力。为了进一步提高 Fe-Si 非晶薄膜的稳定性,进一步基于团簇模型,对其进行了多组元化。团簇模型多组元化需要考虑两个原则<sup>[44]</sup>:几何密堆原则和电子浓度原则。

上述研究表明,若要制备具有直接带隙半导体性能的  $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x$  非晶薄膜,则需要保证  $50 < x < 87.5$ 。同时在晶态  $\beta\text{-FeSi}_2$  的掺杂中,合金元素 C、B、Al 占据 Si 的位置,合金元素 Mn、Co 占据 Fe 的位置。而由于非晶材料的团簇结构与其相应的晶体相一一对应,因此以  $[\text{Fe}_3\text{Si}_8(\text{团簇})]_1 + [\text{Fe}(\text{连接原子})]_1$  结构为基础,可以选取适当的第三(四)组元替代基础团簇中部分的 Si 原子或是连接原子 Fe 设计成分。主要可分为以下两大类。

一类是以第三(四)组元 M 取代  $\text{Fe}_3\text{Si}_8\text{Fe}_1$  结构中团簇内部分 Si 原子,形成  $\text{Fe}_3(\text{Si}_{8-x}\text{M}_x)\text{Fe}_1$ ,即  $\text{Fe}_4(\text{Si}_{8-x}\text{M}_x)$ 。C 与 Si 是同一主族元素,B 与 Si 是对

角线元素,化学性质相似但原子半径不同,可以用来替换 Si 原子。Al 与 Si 是相邻元素,原子半径相近,但化学性质完全不同,因此可以用来替换 Si 原子,以此改变 Fe-Si 非晶的性能。

另一类是以第三(四)组元 M 取代  $\text{Fe}_3\text{Si}_8\text{Fe}_1$  结构中的连接原子 Fe,形成  $\text{Fe}_3\text{Si}_8\text{M}_1$ 。因为 Mn 与 Co 一样都是过渡元素,且是同一周期的相邻元素,最外层电子排布不同,化学性质有不同之处,因此可以用来替换 Fe 原子。

有研究者通过射频磁控溅射法在单晶 Si(100)和单晶  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  上制备系列 Fe-Si-M(M=C,B,Mn,Al+Co,Al)非晶薄膜,讨论添加第三(四)种元素 M 对薄膜性能的影响<sup>[61]</sup>。由替位关系可得,可将 C、B 和 Al 的成分与 Si 的成分同时计,Mn 和 Co 的成分与 Fe 成分同时计,所有直接带隙 Fe-Si-M 非晶薄膜的成分都在主团簇  $[\text{Fe}-\text{Si}_8\text{Fe}_2]$  所能主导的成分区内。所有讨论的薄膜成分如表 1 所示。

表 1 Fe-Si-M 非晶薄膜成分<sup>[61]</sup>  
Tab.1 Composition of Fe-Si-M amorphous thin film<sup>[61]</sup>

System	The substitution sites of the third (fourth) element	The content of substituted elements/at%/	Composition design/at%
Fe-Si-C	C,B,Al→Si	2.7~7.7	$\text{Fe}_{100-x}(\text{Si},\text{C})_x$ ( $x=61.7\sim74.2$ )
Fe-Si-B		7.2~10.6	$\text{Fe}_{100-x}(\text{Si},\text{B})_x$ ( $x=68.3\sim78.4$ )
Fe-Si-Al		1.4~11.0	$\text{Fe}_{100-x}(\text{Si},\text{Al})_x$ ( $x=47.1\sim73.6$ )
Fe-Si-Al-Co	Al→Si	1.3~1.9	$(\text{Fe},\text{Co})_{100-x}(\text{Si},\text{Al})_x$ ( $x=49.9\sim70.7$ )
	Co→Fe	1.2~2.0	
Fe-Si-Mn	Mn→Fe	0.9~1.3	$(\text{Fe},\text{Mn})_{100-x}\text{Si}_x$ ( $x=56.8\sim70.8$ )

Fe-Si-M 非晶薄膜性能与成分的关系如图 8 所示。实验制备的大部分 Fe-Si-M 薄膜都具有直接带隙半导体的性质,其带隙宽度整体与二元 Fe-Si 非晶薄膜的带隙宽度(0.72~0.87 eV)没有明显差异。添加

C 时,带隙宽度变化区间为 0.75~0.84 eV,添加 B 时为 0.76~0.84 eV,添加 Al 和 Co 时为 0.78~0.82 eV,添加 Mn 时为 0.79~0.85 eV,只有添加 Al 时带隙宽度偏离较远,为 0.61~0.89 eV。并且 Fe-Si-M 和 Fe-Si 膜之间的电阻率变化趋势没有显著差异,但是多组元化后导电性略有增加。添加第三组元 C、B 和 Al 可以显著提高非晶稳定性,并且薄膜的初始晶化温度随着第三组元含量的增加而增加。尤其是 Fe-Si-C 薄膜的  $T_x$  超过 500 °C,最高为 581 °C。相比于相同 Fe 含量的 Fe-Si 非晶二元薄膜,该三元薄膜最大  $T_x$  的升高幅度超过 100 °C。因此第三组元的添加对于非晶稳定性的提高起重要作用。

第三组元提高非晶薄膜稳定性的原因可以从热力学角度讨论。吉布斯自由能的变化  $\Delta G$  是用来表征材料稳定性的一个重要参量,在等温条件下,多组元化前后材料的自由能改变量如下式所示:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 。元素越多,混合熵越大,合金的自由能越低,合金的结构越趋于稳定化。在一个多元体系中,低的  $\Delta G$  意味着具有低的晶化驱动力,非晶更加稳定。理论计算可以很好地解释 C 显著提高薄膜稳定性的原因<sup>[61]</sup>,非晶 Fe-Si-M 薄膜的  $\Delta G$  随成分的变化(图 9)

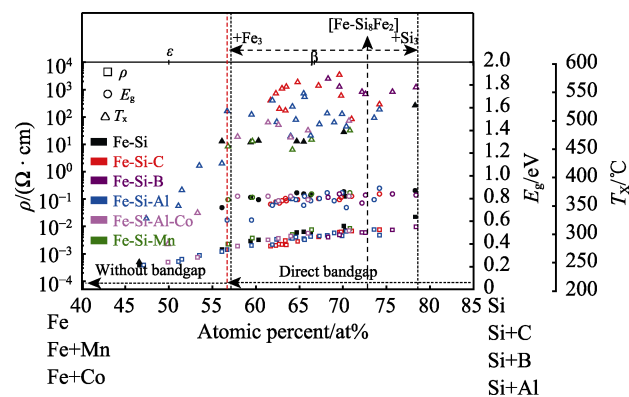


图 8 a-Fe-Si (图中黑色实心点) 和 a-Fe-Si-M (M=C,B,Mn,Al+Co,Al)非晶薄膜成分与基础团簇、

电阻率、初始晶化温度( $T_x$ )及光学带隙的关系图<sup>[61]</sup>

Fig.8 Diagram for relationship among the composition of a-Fe-Si-M (M=C,B,Mn,Al+Co,Al) and a-Fe-Si (the black solid points in the figure) amorphous thin films and principal cluster,  $\rho$ ,  $T_x$  and  $E_g$ <sup>[61]</sup>

与二元 Fe-Si 薄膜相比较, Fe-Si-C 系列薄膜的  $\Delta G$  值最低, 此时系统能量最低, 薄膜最稳定。

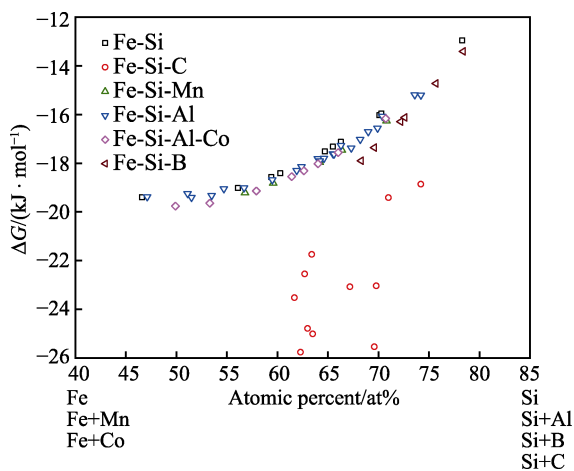


图 9 Fe-Si 和 Fe-Si-M 非晶薄膜成分与自由能 ( $\Delta G$ ) 的关系<sup>[61]</sup>

Fig.9 Relationship between the  $\Delta G$  and the composition of a-Fe-Si-M and a-Fe-Si amorphous thin films<sup>[61]</sup>

因此选择合适的第三组元 M 以及添加量, 可以在不显著影响 Fe-Si-M 非晶薄膜的带隙宽度和电阻率的前提下, 大幅度提高薄膜的稳定性。

## 5 结论与展望

选择对 Fe-Si 材料进行非晶化是利用  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的有效方法。Fe-Si 非晶薄膜不仅具有与晶态  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 相似的半导体性能, 而且还有效地避免了晶态材料中存在的瓶颈问题, 制备工艺相对简单, 环境友好。本文针对其非晶化研究中的主要问题进行了概述及讨论, 可以得出以下主要结论:

1) 基于“团簇+连接原子”模型可以对 Fe-Si 非晶薄膜成分进行解析, 区分并解释 Fe<sub>100-x</sub>Si<sub>x</sub>( $x=30.3\sim 100$ )非晶薄膜的三个不同成分区间, 分别对应金属性、直接带隙半导体和间接带隙半导体区域; 明晰了不同性能区间的主团簇; 建立了局域结构与性能之间的联系。

2) 多组元化原子占位研究, 通过晶态与非晶态局域结构的关联, 能够了解非晶态中加入不同元素的原子占位, 这是 Fe-Si 非晶薄膜团簇式多组元化成分设计的基础。

3) 对 Fe-Si 非晶薄膜进行多组元成分设计, 添加合适的第三组元, 如 C、B 等, 可以在保证材料性能的前提下显著提高 Fe-Si 非晶薄膜的稳定性。通过成分精确设计可以在较大范围内调整带隙, 实现薄膜半导体性能可调, 为廉价近红外探测和全太阳光谱的覆盖提供良好候选材料。

后续可以针对 Fe-Si 非晶薄膜另外两个性能区间——金属性和间接带隙半导体区间 (Si 主团簇区)

进行扩展研究。如开发出无毒、环境友好、组成元素地壳含量丰富的铁硅基锂离子电池非晶负极材料, 目前的研究已经显示<sup>[62]</sup>, 可以在尽可能保持其高比容量的前提下, 减小材料的体积膨胀, 获得好的循环性能, 拓展了其在锂离子电池负极材料中的应用。相关研究还在进行中。

## 参考文献:

- [1] BOST M C, MAHAN J E. A clarification of the index of refraction of beta-iron disilicide[J]. Journal of applied physics, 1988, 64(4): 2034-2037.
- [2] POWALLA M, HERZ K. Co-evaporated thin films of semiconducting  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>[J]. Applied surface science, 1993, 65(3): 482-488.
- [3] MAHAN J E, GEIB K M, ROBINSON G Y, et al. Epitaxial films of semiconducting FeSi<sub>2</sub> on (001) silicon[J]. Applied physics letters, 1990, 56(21): 2126-2128.
- [4] FILONOV A B, MIGAS D B, SHAPOSHNIKOV V L, et al. Electronic and related properties of crystalline semiconducting iron disilicide[J]. Journal of applied physics, 1996, 79(10): 7708-7712.
- [5] RAUNAU W, NIEHUS H, SCHILLING T, et al. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of iron suicide epitaxially grown on Si(111)[J]. Surface science, 1993, 286(3): 203-211.
- [6] BEHAR M, BERNAS H, DESIMONI J, et al. Sequential phase formation by ion-induced epitaxy in Fe-implanted Si(001)—Study of their properties and thermal behavior[J]. Journal of applied physics, 1996, 79(2): 752-762.
- [7] JIANG J X, SASAKAWA T, MATSUGI K, et al. Thermoelectric properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> with Si dispersoids formed by decomposition of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub> based alloys[J]. Journal of alloys and compounds, 2005, 391(1): 115-122.
- [8] WANG J F, SAITOU S, JI S Y, et al. Optical and electrical properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> single crystals[J]. Journal of crystal growth, 2007, 304(1): 53-56.
- [9] LEONG D, HARRY M, REESON K J, et al. A silicon/iron-disilicide light-emitting diode operating at a wavelength of 1.5  $\mu\text{m}$ [J]. Nature, 1997, 387(6634): 686-688.
- [10] SUN C M, TSANG H K, WONG S P, et al. Correlation between impurities in Fe-Si amorphous layers synthesized by Fe implantation and photoluminescence property of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> precipitates in Si[J]. Journal of luminescence, 2008, 128(11): 1841-1845.
- [11] 李晓娜, 聂冬, 董闯. 碳掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜的电子显微学研究[J]. 电子显微学报, 2002, 21(1): 43-51.  
LI Xiao-na, NIE Dong, DONG Chuang. Studies of carbon doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> films by transmission electron microscopy[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2002, 21(1): 43-51.

- [12] YIM W M, PAFF R J. Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon[J]. *Journal of applied physics*, 2003, 45(3): 1456-1457.
- [13] LIU Z X, WANG S N, OTOGAWA N, et al. A thin-film solar cell of high-quality  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si heterojunction prepared by sputtering[J]. *Solar energy materials & solar cells*, 2006, 90(3): 276-282.
- [14] AKIYAMA K, KADOWAKI T, HIRABAYASHI Y, et al. Effect of microstructures on electrical conduction properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> epitaxial films[J]. *Journal of crystal growth*, 2017, 468: 744-748.
- [15] CHU S, HIROHADA T, KAN H, et al. Electroluminescence and response characterization of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>-based light-emitting diodes[J]. *Japanese journal of applied physics*, 2004, 43(2A): 154-156.
- [16] BIRKHOLZ U, SCHELM J. Mechanism of electrical conduction in  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>[J]. *Physica status solidi(B)*, 1968, 27(1): 413-425.
- [17] GIANNINI C, LAGOMARSINO S, SCARINCI F, et al. Nature of the band gap of polycrystalline beta-FeSi<sub>2</sub> films[J]. *Physical review B*, 1992, 45(15): 8822-8824.
- [18] KIMURA Y, YAMADA M, CHAI Y W. Thermoelectric properties of nearly single-phase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> alloys fabricated by gas-atomized powder sintering[J]. *Materials transactions*, 2019, 60(5): 652-661.
- [19] LI X N, DING J X, XU L Y, et al. Carbon-doped Cu films with self-forming passivation layer[J]. *Surface & coatings technology*, 2014, 244(5): 9-14.
- [20] KOMABAYASHI M, HIJIKATA K, IDO S. Effects of some additives on thermoelectric properties of FeSi<sub>2</sub> thin films[J]. *Japanese journal of applied physics*, 1991, 30(2): 1906-1906.
- [21] TANI J, KIDO H. Electrical properties of Co-doped and Ni-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>[J]. *Journal of applied physics*, 1998, 84(3): 1408-1411.
- [22] LE TONQUESSE S, VERASTEGUI Z, HUYNH H, et al. Magnesiorreduction synthesis of Co-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>: mechanism, microstructure, and improved thermoelectric properties[J]. *ACS applied energy materials*, 2019, 2: 8525-8534.
- [23] TANI J, KIDO H. Mechanism of electrical conduction of Mn-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> [J]. *Journal of applied physics*, 1999, 86(1): 464-467.
- [24] DĄBROWSKI F, CIUPIŃSKI Ł, ZDUNEK J, et al. Microstructure and thermoelectric properties of p and n type doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> fabricated by mechanical alloying and pulse plasma sintering[J]. *Materials today: proceedings*, 2019, 8: 531-539.
- [25] TERA I Y, NISHI H, OKA N. Photoluminescence properties of polycrystalline  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> grown by RF magnetron sputtering[J]. *Japanese journal of applied physics*, 2020, 59(SF): SFFC01.
- [26] SUNOHARA T, LI C, OZAWA Y, et al. Growth and characterization of Si-based light-emitting diode with  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>-particles/Si multilayered active region by molecular beam epitaxy[J]. *Japanese journal of applied physics*, 2005, 44(6R): 3951-3953.
- [27] OZAWA Y. Influence of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> particle size and Si growth rate on 1.5  $\mu$ m photoluminescence from Si/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>-particles/Si structures grown by molecular-beam epitaxy[J]. *Journal of applied physics*, 2004, 95(10): 5483-5486.
- [28] SUZUNO M, KOIZUMI T, SUEMASU T. p-Si/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/n-Si double-heterostructure light-emitting diodes achieving 1.6  $\mu$ m electroluminescence of 0.4 mW at room temperature[J]. *Applied physics letters*, 2009, 94(21): 213509.1-213509.3.
- [29] LI X N, HU B, DONG C, et al. Structural evolution upon annealing of multi-layer Si/Fe thin films prepared by magnetron sputtering[C]//Materials science forum. [s. l.]: Trans Tech Publications Ltd, 2007, 561: 1161-1164.
- [30] LIU N, JENSEN W A, ZEBARJADI M, et al. Tunable  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>-Si<sub>1-y</sub>Ge<sub>y</sub> nanocomposites by a novel react/transform spark plasma sintering approach for thermoelectric applications[J]. *Materials today physics*, 2018, 4: 19-27.
- [31] ANTWIS L, WONG L, SMITH A, et al. Optimization and characterisation of amorphous iron disilicide formed by ion beam mixing of Fe/Si multilayer structures for photovoltaic applications[C]//AIP Conference Proceedings. [s. l.]: American Institute of Physics, 2011, 1321(1): 278-281.
- [32] MILOSAVLJEVIC M, SHAO G, BIBIC N, et al. Synthesis of amorphous FeSi<sub>2</sub> by ion beam mixing[J]. *Nuclear instruments and methods in physics research section B: beam interactions with materials and atoms*, 2002, 188(1): 166-169.
- [33] 李胜斌, 李晓娜, 董闯, 等. 基于 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>的(Fe,M)Si<sub>2</sub>三元合金相形成规律[J]. *物理学报*, 2010, 59(6): 647-658. LI Sheng-bin, LI Xiao-na, DONG Chuang, et al. Formation rule of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase in (Fe,M)Si<sub>2</sub> ternary alloys[J]. *Acta physica sinica*, 2010, 59(6): 647-658.
- [34] 牛华蕾, 李晓娜, 胡冰, 等. 纳米 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/ $\alpha$ -Si多层膜室温光致发光分析[J]. *物理学报*, 2009, 58(6): 529-534. NIU Hua-lei, LI Xiao-na, HU Bing, et al. Room-temperature photoluminescence analysis of nano- $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/ $\alpha$ -Si multilayer films[J]. *Acta physica sinica*, 2009, 58(6): 529-534.
- [35] GESERICH H P, SHARMA S K, THEINER W A. Some structural, electrical and optical investigations on a new amorphous material: FeSi<sub>2</sub>[J]. *Philosophical magazine*, 1973, 27(4): 1001-1007.
- [36] MICHELINI M, NAVA F, GALLI E. Structural and electrical investigation of amorphous-to-crystalline transformation in iron disilicide alloy thin films[J]. *Journal of materials research*, 1991, 6(8): 1655-1663.
- [37] NAITO M, ISHIMARU M, HIROTSU Y, et al. Transmission electron microscopy study on ion-beam-synthesized amorphous Fe-Si thin layers[J]. *Applied physics letters*,



- 2005, 87(24): 1209.
- [38] MILOSAVLJEVIĆ M, SHAO G, BIBIĆ N, et al. Amorphous-iron disilicide: a promising semiconductor[J]. Applied physics letters, 2001, 79(10): 1438-1440.
- [39] MILOSAVLJEVIĆ M, SHAO G, GWILLIAM R M, et al. Semiconducting amorphous FeSi<sub>2</sub> layers synthesized by co-sputter deposition[J]. Thin solid films, 2004, 461(1): 72-76.
- [40] LI X N, LI S B, NIE L F, et al. Preparation of amorphous Fe<sub>x</sub>Si<sub>(1-x)</sub> film using unbalanced magnetron sputtering[J]. Thin solid films, 2010, 518(24): 7390-7393.
- [41] FERNANDEZ VAN RAPP M B, BIENENSTOCK A, REGAN M J. Evidence of phase separation in amorphous Fe<sub>x</sub>Si<sub>(1-x)</sub> films[J]. Journal of non-crystalline solids, 1995, 191(1): 155-163.
- [42] SÁNCHEZ F H, VAN RAAP M F, DESIMONI J. Structural composition dependence of amorphous silicon-iron prepared by ion implantation and by coevaporation: a Mössbauer study[J]. Physical review B, 1991, 44(9): 4290-4295.
- [43] 何宇亮, 陈光华, 张仿清. 非晶态半导体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1989: 1-2.
- HE Yu-liang, CHEN Guang-hua, ZHANG Fang-qing. Amorphous semiconductor physics [M]. Beijing: Higher Education Press, 1989: 1-2.
- [44] 董闯, 姜建兵, 袁亮, 等. 合金相的“团簇+连接原子”模型与成分设计[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 200-208.
- DONG Chuang, QIANG Jian-bing, YUAN Liang, et al. A cluster-plus-glue-atom model for composition design of complex alloys[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2011, 21(10): 200-208.
- [45] MA Y P, DONG D D, DONG C, et al. Composition formulas of binary eutectics[J]. Scientific reports, 2015, 5: 17880.
- [46] DONG C, WANG Q, QIANG J B, et al. From clusters to phase diagrams: composition rules of quasicrystals and bulk metallic glasses[J]. Journal of physics D: applied physics, 2007, 40(15): R273.
- [47] GENG Y, WANG Y, QIANG J, et al. Composition formulas of Fe-B binary amorphous alloys[J]. Journal of non-crystalline solids, 2016, 432: 453-458.
- [48] WU Z W, LI M Z, WANG W H, et al. Hidden topological order and its correlation with glass-forming ability in metallic glasses[J]. Nature communications, 2015, 6(1): 1-7.
- [49] CHEN J X, WANG Q, WANG Y M, et al. Cluster formulae for alloy phases[J]. Philosophical magazine letters, 2010, 90(9): 683-688.
- [50] WANG Y M, WANG Q, ZHAO J J, et al. Ni-Ta binary bulk metallic glasses[J]. Scripta materialia, 2010, 63(2): 178-180.
- [51] WU J, WANG Q, QIANG J B, et al. Sm-based Sm-Al-Ni ternary bulk metallic glasses[J]. Journal of materials research, 2007, 22(3): 573-577.
- [52] XIA J H, QIANG J B, WANG Y M, et al. Ternary bulk metallic glasses formed by minor alloying of Cu<sub>8</sub>Zr<sub>5</sub> icosahedron[J]. Applied physics letters, 2006, 88(10): 101907.1-101907.3.
- [53] YUAN L, PANG C, WANG Y M, et al. Understanding the Ni-Nb-Zr BMG composition from a binary eutectic Ni-Nb icosahedral cluster[J]. Intermetallics, 2010, 18(10): 1800-1802.
- [54] CLARK S J, AL-ALLAK H M, BRAND S, et al. Structure and electronic properties of FeSi<sub>2</sub>[J]. Physical review B, 1998, 58(16): 10389-10393.
- [55] LI X N, JIN L J, ZHENG Y H, et al. Composition range of semiconducting amorphous Fe-Si thin films interpreted using a cluster-based short-range-order model[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 706: 495-501.
- [56] YAMAUCHI I, UEYAMA S, OHNAKA I.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase formation from a unidirectionally solidified rod-type eutectic structure composed of both  $\alpha$  and  $\epsilon$  phases[J]. Materials science and engineering: A, 1996, 208(1): 108-115.
- [57] 张春红, 闫万珺, 周士芸, 等. C 掺杂  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的电子结构和光学特性研究[J]. 原子与分子物理学报, 2013, 30(4): 173-178.
- ZHANG Chun-hong, YAN Wan-jun, ZHOU Shi-yun, et al. The study of electronic structure and optical properties for C-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>[J]. Journal of atomic and molecular physics, 2013, 30(4): 173-178.
- [58] TANI J, KIDO H. First principle calculation of the geometrical and electronic structure of impurity-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> semiconductors[J]. Journal of solid state chemistry, 2002, 163(1): 248-252.
- [59] TANI J, KIDO H. Geometrical and electronic structures of  $\beta$ -FeSi<sub>1.875</sub>X<sub>0.125</sub>(X=B,N,Al or P)[J]. Japanese journal of applied physics, 2002, 41(11R): 6426.
- [60] 闫万珺, 谢泉. 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[J]. 半导体学报, 2008, 29(6): 1141-1146.
- YAN Wan-jun, XIE Quan. First principle calculation of the electronic structure and optical properties of impurity-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> semiconductors[J]. Journal of semiconductors, 2008, 29(6): 1141-1146.
- [61] LI X N, ZHENG Y H, LIU Y B, et al. Effects of adding elements M (M=C,B,Mn,Al and Al+Co) on stability of amorphous semiconducting Fe-Si films[J]. Journal of materials science: materials in electronics, 2018, 29(12): 10550-10560.
- [62] LI X N, ZHENG Y H, LI Z M, et al. Effect of dual local structures of amorphous Fe-Si films on the performance of anode of lithium-ion batteries[J]. Materials chemistry and physics, 2020: 122666.