

F 掺杂 SnO₂ 电子结构的模拟计算*

徐 剑¹⁾ 黄水平¹⁾ 王占山^{1)†} 鲁大学²⁾ 苑同锁²⁾

1) 同济大学物理系 精密光学工程技术研究所, 上海 200092)

2) 中国耀华玻璃集团公司, 秦皇岛 066013)

(2007 年 3 月 1 日收到, 2007 年 7 月 20 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法对 SnO₂:F 体系的电子结构进行了第一性原理模拟计算. 用广义梯度近似方法优化 SnO₂:F 体系的晶胞结构, 计算了体系基态总能. 通过确定 F 掺杂对 O 的优先替代位置, 计算了 SnO₂:F 的能带结构、态密度、分波态密度. 分析了 F 掺杂对 SnO₂ 晶体的电子结构和晶体性质及光学吸收边的影响, 从理论上得出光学吸收边发生蓝移. 对不同掺杂量的体系电子结构进行了分析.

关键词: F 掺杂, SnO₂, 电子结构, 态密度

PACC: 7115A, 7115H, 7115J, 7360F

1. 引 言

透明导电氧化物 (transparent conductive oxide, 简记为 TCO) 薄膜主要包括 Cd, Sb, Zn 和 In 的氧化物及其复合多元氧化物薄膜材料, 具有一系列独特的光电性能, 如禁带宽、可见光谱区光透射率高和电阻率低等, 广泛应用于太阳能电池、平面显示、特殊功能窗口涂层及其他光电器件领域^[1-5]. SnO₂:F (FTO) 薄膜具有热稳定性好、化学性质稳定、硬度高等特点, 并且生产设备简单、工艺周期短、原材料价格低廉. 较之用其他元素 (如 In, Sb, Zn 和 Cd 等) 对 SnO₂ 掺杂而形成的氧化物材料, 具有更高的电导率、更大的光学透射率及红外反射率^[6], 是低辐射镀膜玻璃 (low emissivity coating glass) 功能层的理想材料, 具有十分广阔的应用前景. 但目前针对 FTO 薄膜的研究, 主要关注的是实验室制备及工艺的改进. 如 2002 年, Thangaraju^[7] 采用更为经济、更便于实验室制备的 SnCl₂ 作为反应前驱体取代当时普遍使用的 SnCl₄ 前驱体, 成功制备了光电性能良好的 FTO 薄膜. 2003 年, 文献 [8] 将 FTO 和 TiO₂ 薄膜组合, 率先制备出兼有低辐射功能和可见光反应催化活性的多功能薄膜材料. 2005 年, Elangovan 和 Ramamurthi^[9] 采用溅射高温分解 (spray pyrolysis) 方法, 以 SnCl₂ 为

前驱体制备出 FTO 薄膜, 研究了 FTO 薄膜的表面结构及光电性质随薄膜厚度的变化关系. 尽管也有针对 SnO₂ 晶体进行第一性原理计算, 如 Nabi 等^[10] 曾采用全势线性缀加平面波 (FP-LAPW) 方法计算了 SnO₂ 的能带结构, 但是对 F 掺杂 SnO₂ 电子结构进行第一性原理模拟还鲜有报道. 因此, 本文对 FTO 晶体电子结构进行了模拟计算, 并对计算结果进行了分析, 以期对 FTO 薄膜的掺杂改性等提供理论依据.

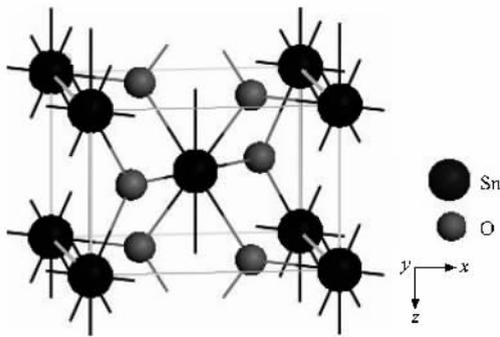
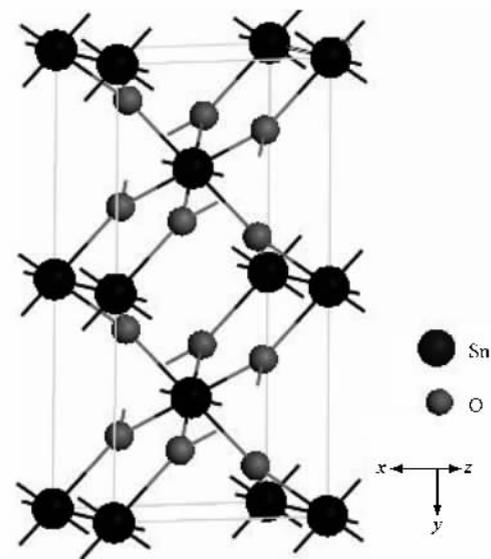
2. 计算模型及方法

SnO₂ 为金红石 (rutile) 结构^[11], 空间群为 $P4_2/mnm$, 对称性 D_{4h-14} . 晶格常数 $a = b = \gamma = 90^\circ$, $a = b = 0.4737 \text{ nm}$, $c = 0.3186 \text{ nm}$. SnO₂ 属体心四方晶系, Sn 原子占据四方体顶点和体心位置, O 原子形成了歪曲的六方最紧密堆积, 体心位置处的 Sn 原子占据了半数八面体空隙. SnO₂ 晶体的结构可看成 Sn-O 八面体以共棱方式连接成链, 而链与链之间以共顶方式相连形成, 其结构如图 1、图 2 所示.

能带计算采用基于密度泛函理论 (DFT) 的平面波超软赝势^[12]方法, 它具有使用少量的平面波基组便可构造在离子芯区平滑的赝波函数来描述价电子行为的优点. 而 DFT 理论框架下的赝势方法在第一

* 国家自然科学基金 (批准号: 60544005) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wangzs@mail.tongji.edu.cn

图1 SnO₂ 单晶胞模型图2 SnO₂(1×2×1)超晶胞模型

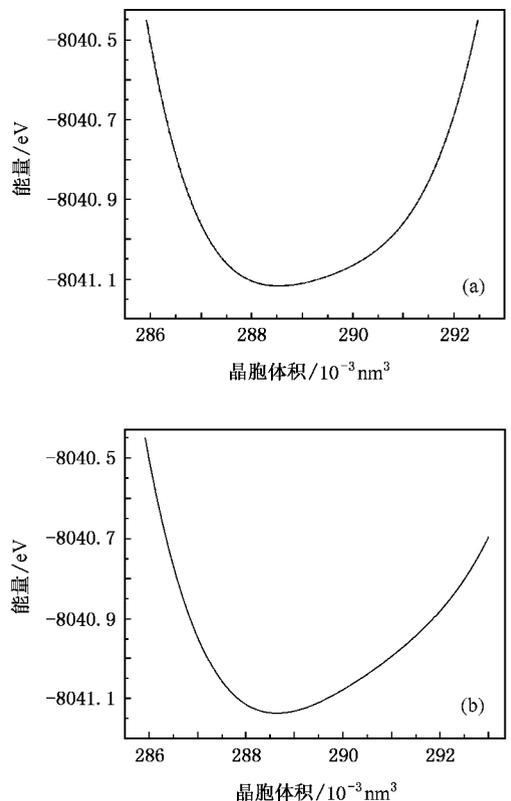
性原理计算中计算结果的可靠性,也已被越来越多的研究者所证实^[13-15].本文计算所考虑的价电子分别为 Sn :5s²5p², O :2s²2p², F :2s²2p², 由于单胞中有两个非等同氧位,分别为 $\alpha(A)$ (0.306a 0.306a 0) 和 $\alpha(B)$ (0.5a 0.5a 0.5c) + (-0.306a 0.306a, 0) 因此,对掺杂体系的计算,必须考虑 F 掺杂的优先占位情况.先用广义梯度近似(GGA)泛函(本文使用 PW-91)对体系进行结构优化并计算基态总能,以对其掺杂位置进行确定,即通过连续改变晶胞各参量并同时对其进行自洽迭代计算求总能,根据总能最小原理,认为最小总能相对应的构型即是稳定构型.为了接近实际情况,所计算的体系为 Sn₈O₁₆,用一个 F 原子分别取代体系中非等同位置的一个 O 原子,构成 Sn₈O₁₅F 体系进行结构优化,比较总能大小从而确定实际的掺杂位置(平面波截断能设为

350 eV,并采用 4×4×4 Monkhorst-Pack 特殊点对布里渊区进行取样,收敛标准为每个原子总能变化低于 2×10⁻⁵ eV,受力小于 0.5 eV/nm,位移公差低于 0.0002 nm,应力低于 0.1 GPa).在此基础上对不同掺杂量的 Sr(O_{1-x}F_x)₂ 体系进行能带结构和态密度计算,以便分析掺杂及不同掺杂量对体系电子结构性质的影响.

3. 计算结果及讨论

3.1. Sr(O_{1-x}F_x)₂ 晶体结构

根据理论值^[16]建立晶胞结构模型,并组成 2×1×2 超晶胞,把一个 O 原子用 F 原子替换后,对其结构进行优化.图 3 分别给出了两种掺杂位置的超晶胞的 E-V 曲线.两种掺杂超晶胞优化结果列于表 1.

图3 E-V 优化曲线 (a)F 替代 $\alpha(A)$ (b)F 替代 $\alpha(B)$

由表 1 可知, F 原子替代 O(B) : (0.306a, 0.306a 0) 将得到最稳定构型, 掺杂替代将优先为 F 原子替代 $\alpha(B)$ (本文下面的电子结构计算均以此构型为基本模型). 在此种高掺杂量(6.25%)下, 超晶胞体积变化大约增大 3.0%, 表明原子平均距离

略有增加,这和文献 [17] 的 X 射线衍射测量结果相符.而晶胞参数掺杂前后的变化不超过 1.3%,因此,实际情况中可认为掺杂对本体晶胞参数没有影响.究其原因,在于 F 和 O 的离子半径($F: 0.133 \text{ nm}$, $O: 0.132 \text{ nm}$)非常接近,并且 Sn—F 键能(约为 $466.52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)和 Sn—O 键能(约为 $527.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)大致相当,低量的 F 掺杂对晶胞结构没有

影响.同时,这也是 F 原子取代 O 而不取代 Sn 的部分原因.但当掺杂量达到 12.5% 时,即 $\text{Sn}_4\text{O}_7\text{F}$,根据我们的计算结果(表 2),晶格常数较之本体晶格常数发生了明显的变化,体积膨胀超过 4%.晶格发生明显的畸变,导致薄膜对入射光子的散射加剧,并且过多的 F 原子还会成为新的散射中心,从而进一步加剧薄膜光学特性的恶化.

表 1 F 原子替代 αA 和 αB 两种情况下的几何优化结果

$\text{Sn}_8\text{O}_{15}\text{F}$	总能/eV	$\Delta E/\text{meV}$	a/nm	c/a	体积/ 10^{-3} nm^3	Sn_8O_{16} 体积/ 10^{-3} nm^3	$\Delta V/10^{-3} \text{ nm}^3$
F 替代 αA	-8041.1179	16.7	0.4768	0.666	288.562	280.548	8.014
F 替代 αB	-8041.1346	16.7	0.4771	0.665	288.979	280.548	8.432

表 2 掺杂量为 12.5% 时的晶格参数计算结果

晶格参数	a/nm	c/a	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
计算值	4.945	0.651	90.00061	89.99907	92.81268

3.2. $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_2$ 电子结构

为定性分析 F 掺杂对 SnO_2 电子结构的影响,选

取 $\text{Sn}(\text{O}_{0.9375}\text{F}_{0.0625})_2$ 作为计算模型,先计算了 SnO_2 本体的能带结构、总态密度、分波态密度,计算结果如图 4 所示.

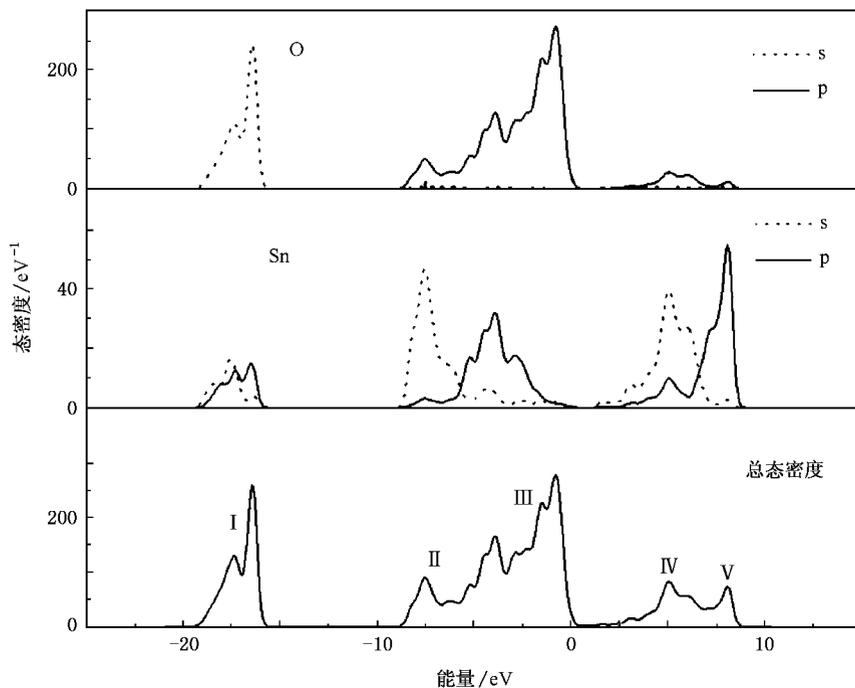


图 4 SnO_2 态密度

由图 4 可以看出,总态密度可分为五组峰,其中三组峰(I, II, III)为电子填充形成的价带部分,另两组峰(IV, V)形成导带部分. -15.6 至 -19.3 eV 处的 I 组峰中 $\text{O}2p$ 和 $\text{Sn}5p$ 电子态发生轨道重叠,但

此作用属深能级处的内层轨道相互作用,对费米能级附近电子的影响可以忽略.价带顶以下约 8.6 eV 宽度的部分由 II, III 两组峰组成,其中低能部分(-8.6 到 -5.7 eV)对应 II 组峰,主要来自 $\text{Sn}5s$ 和

O2p 电子态的贡献,电子填充于 Sn5s-O2p 杂化形成的成键态.而高能部分主要表现为 O2p 态特征.由图 4 也可看出,Sn5s 和 Sn5p 态均与 O2p 态发生成键作用,Sn 原子和 O 原子存在共价作用.导带部分的低能级对应 IV 组峰,主要为 Sn5s 和 O2p 电子态的贡献,表现为 Sn5s-O2p 杂化后的反键态.高能部分的 V 组峰主要成分为 Sn5p 态,另有少量的 Sn5s 和 O2p 电子态的贡献.上述计算与 Nabi 等^[10]采用 FP-LAPW 方法所得到的价带宽度(约为 8.5 eV)大致相当,各特征峰位置与其计算结果亦非常接近. Themlin 等^[18]的光电子能谱测量结果如下:价带顶到 -2 eV 主要来自 O2p 态,Sn5s-O2p 成键态分布在 -8.8 到 -5.5 eV 区域,价带宽度约为 8.8 eV.由此可见,本文的计算结果也与文献^[18]的实验结果相符.

图 5 为掺杂后的总态密度和分波态密度.通过对各分电子态密度分析可以发现,F 掺杂后,费米能级进入导带,能带发生简并.整个体系的态密度存在向低能方向的移动,并且导带底存在大量的载流子分布.在 -26.5 eV 处,引入一高度局域的新峰,对应 F2s 电子态.由于广义梯度近似在能带计算时存在着对带隙的低估,因此我们计算得到的带隙偏小,但这不影响对电子结构的分析.由图 5 可以看出,F 和 Sn 的态密度发生重叠,但成键态处 F2p 的态密度比 Sn 态密度大,表明有电子从 Sn 移入 F2p 态参与 Sn 和 F 之间的共价作用.从 F 的分波态密度能够看出,

在费米能级处,存在 F2p 电子态分布,并且引入的杂质能级进入 SnO₂ 本体的带隙中,这将引起 FTO 带隙变窄.但对直接带隙的简并半导体,把价电子激发至费米能级以上,需要的能量为^[19]

$$E_{op} = E_{go} + \Delta E_c + \Delta E_v,$$

其中 E_{op} 为光学带隙, E_{go} 为本体的热学带隙, ΔE_c 为杂质和晶格缺陷而引入的能级, ΔE_v 为 Burstein-Moss (BM) 效应^[20].对重掺杂的 TCO 薄膜,有 $\Delta E_v > \Delta E_c$, 就会发生所谓的 BM 移动^[17].因此,对 FTO 体系,光学带隙将增宽,从而引起 FTO 光学吸收边蓝移.这和实验得出的 FTO 光学吸收边频率大于 SnO₂ 本体吸收边频率的结果是一致的^[21].为了定量地分析态密度,我们对 Sn(O_{0.9375}F_{0.0625})₂ 体系态密度在 -30 至 10 eV 的区间做了积分.计算所使用的超软赝势考虑各元素的亚电子层分别是 Sn 的 5s²5p², O 的 2s²2p⁴, F 的 2s²2p⁵.这样,认为各元素的电子结构的贡献就分别是 4, 6, 7 个电子.因此,未掺杂的超晶胞体系所含价电子数为 128,通过对态密度积分从低能区积分至价带顶,得出其电子态总数为 128,表明价带区为完全填充区域,导带无载流子分布.对掺杂的超晶胞体系,可知其包含价电子数为 129,通过对态密度积分得出其可填充的电子态总数为 138,这表明导带的填充是未满足的.而导带底存在着载流子分布,通过 F 掺杂对本体提供施主能级,将导致体系电导的提高.从掺杂后的态密度图能够看出,

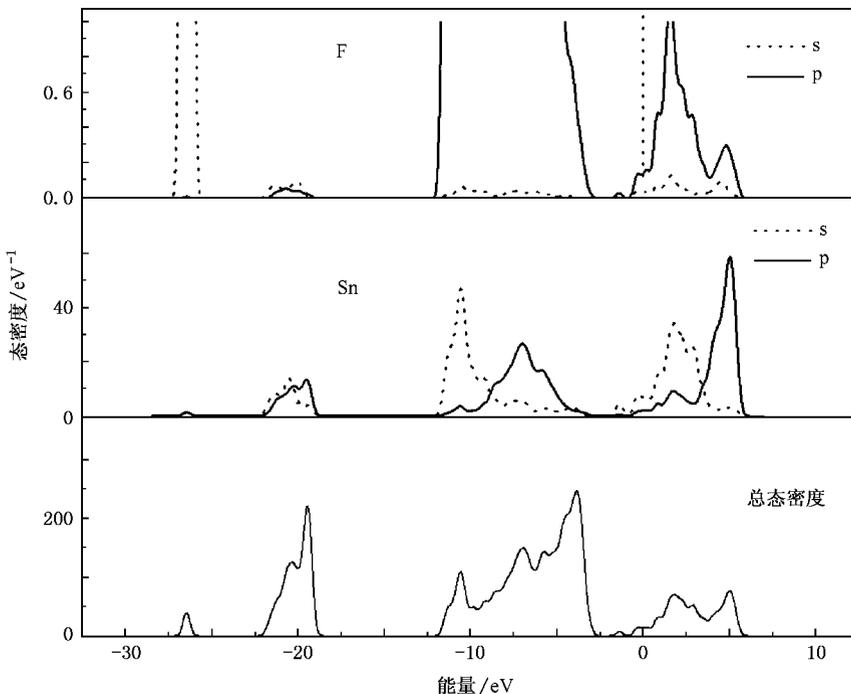


图 5 F 掺杂 SnO₂ 态密度

费米能级处 Sn 的态密度值要大于 F 的态密度值,造成这种情况的原因是因为 F 原子和 Sn 原子发生了成键作用,而 Sn 的电负性小于 F 的电负性,根据分子轨道理论,在反键轨道上应该是电负性小的原子对态密度起主要贡献.事实上,根据半导体的导电机理,掺杂后的体系载流子主要是来自 F 原子的外层电子.

3.3. 不同 F 掺杂量对 $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_2$ 电子结构的影响

表 3 是不同 F 掺杂量的 $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_2$ 体系,相应的态密度计算结果如图 6 所示.

表 3 不同 F 掺杂量超晶胞的构建

掺杂量 x	0.125	0.0147	0.0208
超晶胞	$2 \times 1 \times 1$	$3 \times 2 \times 1$	$3 \times 2 \times 2$

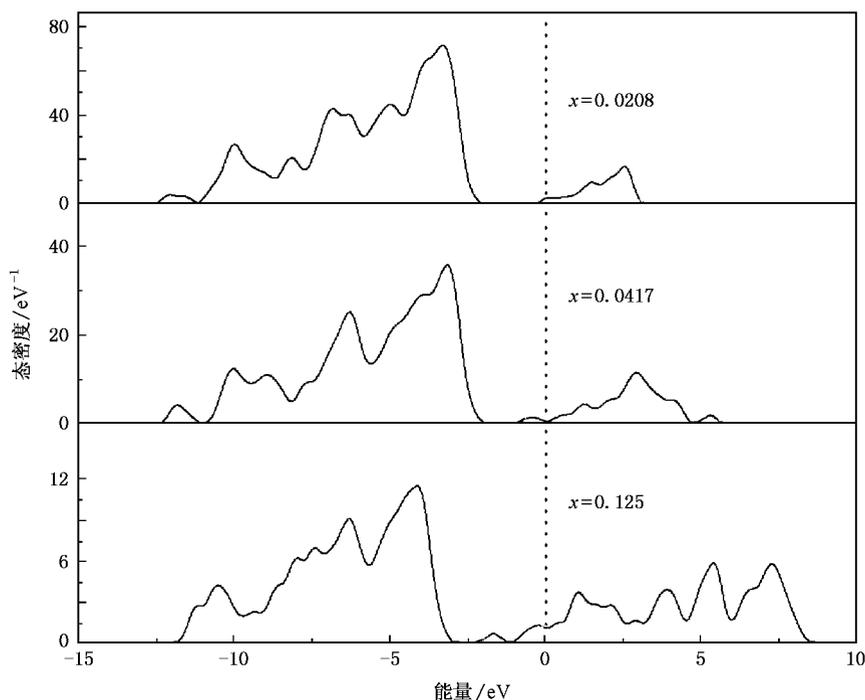


图 6 不同 F 掺杂量 x 的 $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_2$ 态密度

4. 结 论

通过平面波赝势方法对 FTO 晶体进行了第一性原理计算,优化了晶体结构,确定了 F 掺杂对 O 的替换位置,分析了体系的电子结构,比较了不同的

由图 6 可以看出,随着掺杂量的增加,价带部分展宽,电子在这部分的离域性增强.费米能级附近的导带底增宽并向低能方向延展,说明高的杂质浓度带来带隙中更宽的杂质能级,也表明体系的载流子浓度在增加,并且禁带宽度随之减少.但载流子增加不是单调的,实际情况中,当超过一定范围时,F 将导致薄膜结晶性能的恶化,而且载流子浓度的增加引起的高光子吸收率也会降低薄膜的透光率.在价带区域,可以发现随着掺杂量的增加,价带宽度出现收缩的现象,此部分的电子定域性增强.从 Sn—O 和 Sn—F 的键能数据和电荷数考虑,这是由于 Sn—F 键能小于 Sn—O 键能,并且 F^- 是 O^{2-} 电荷数的一半,从而束缚晶格的库仑力减少,键与键之间的共价相互作用减弱所致.

F 掺杂量对体系电子结构的影响.结果表明,掺杂后的体系态密度存在向低能方向的移动,费米能级进入导带,能级发生简并,并引起 BM 效应,由此推断出光学吸收边将发生蓝移.随着掺杂量的增大,体系的载流子浓度增加,价带宽度缩小,而导带展宽,禁带宽度变窄.

- [1] Kaplan L , Ben-Shalom A , Boxman R L , Goldsmith S , Rosenberg U , Nathan M 1994 *Thin Solid Films* **253** 1
- [2] Fantini M , Torriani I 1986 *Thin Solid Films* **138** 255
- [3] Titilayo A K 1986 *Thin Solid Films* **142** 241
- [4] Kulaszewicz S , Jarmoc W , Lasocka I , Lasocki Z , Turowska K 1984 *Thin Solid Films* **117** 157
- [5] Fukano T , Motohiro T 2004 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **82** 567
- [6] Shanthi E , Banerjee A , Dutta V , Chopra K L 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 1615
- [7] Thangaraju B 2002 *Thin Solid Films* **402** 71
- [8] Okada M , Yamada Y , Jin P , Tazawa M , Yoshimura K 2003 *Thin Solid Films* **442** 217
- [9] Elangovan E , Ramamurthi K 2005 *Appl. Surf. Sci.* **249** 183
- [10] Nabi Z , Kellou A , Mecabih S , Khalfi A , Benosman N 2003 *Mater. Sci. Eng. B* **98** 104
- [11] Thangaraju B 2002 *Thin Solid Films* **402** 71
- [12] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [13] Xu X G , Wang C Z , Liu W , Meng X , Sun Y , Chen G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 313 (in Chinese) [徐晓光、王春忠、刘伟、孟醒、孙源、陈岗 2005 物理学报 **54** 313]
- [14] Jiang Z Y , Li S T 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6032 (in Chinese) [姜振益、李盛涛 2006 物理学报 **55** 6032]
- [15] Liu Z J , Qi J H , Guo Y , Chen Q F , Cai L C , Yang X D 2007 *Chin. Phys.* **16** 499
- [16] Peltzer Y , Blanca E L , Svane A , Christensen N E , Rodriguez C O , Cappannini O M , Moreno M S 1993 *Phys. Rev. B* **48** 15712
- [17] Ma H L , Zhang D H , Win S Z , Li S Y , Chen Y P 1996 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **40** 371
- [18] Themlin J M , Sporcken R , Darville J , Caudano R , Gilles J M , Johnson R L 1990 *Phys. Rev. B* **42** 11914
- [19] Zhang D H 1998 *Semicond. Mag.* **23** 34 (in Chinese) [张德恒 1998 半导体杂志 **23** 34]
- [20] Burstein E 1954 *Phys. Rev.* **93** 632
- [21] Huang S P , Wang L , Xu J , Wang Z S , Zhang R J 2006 *Opt. Instrum.* **28** 129 (in Chinese) [黄水平、王利、徐剑、王占山、张若京 2006 光学仪器 **28** 129]

Simulative calculation of electronic structure of F-doped SnO₂^{*}

Xu Jian¹⁾ Huang Shui-Ping¹⁾ Wang Zhan-Shan^{1)†} Lu Da-Xue²⁾ Yuan Tong-Suo²⁾

1) *Institute of Precision Optical Engineering , Department of Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China*

2) *Yaohua Glass Group Corporation , Qinhuangdao 066013 , China*

(Received 1 March 2007 ; revised manuscript received 20 July 2007)

Abstract

The electronic structures of F-doped SnO₂ are calculated by first principles based on density function theory. The cell structures of F-doped SnO₂ are optimized and the result shows that the cell parameters remain unchanged after doping. It is found that there are two nonequivalent oxygen sites in the unit cell where one of corresponding oxygen atom will be preferentially replaced by F atoms. Then , the band structures , density of states , partial density of states of undoped and doped SnO₂ are calculated using plane wave ultra-soft pseudo-potential method. The influence of F-doping on the electronic structure and properties of SnO₂ crystal and the optical absorption edge are analyzed. Moreover , the effect of different doping concentration on the electronic structure has been further analyzed.

Keywords : F-doping , SnO₂ , electronic structure , density of states

PACC : 7115A , 7115H , 7115J , 7360F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60544005).

† Corresponding author. E-mail : wangzs@mail.tongji.edu.cn