

第一原理研究 $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_2$ 材料的光电磁性质*

张国莲 逯瑶 蒋雷 王喆 张昌文 王培吉†

(济南大学物理科学学院, 济南 250022)

(2011年7月25日收到; 2011年10月25日收到修改稿)

基于第一原理的密度泛函理论, 以量子化学从头计算软件为平台研究了 $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_2$ 材料的光电磁性能, 分析了体系的态密度、能带结构、磁性、介电虚部及折射率. 计算结果表明, N 替代 O 后, 随着掺杂浓度的增加, 体系的带隙先减小后增大, 掺杂量为 12.50% 时带隙最窄. 由于 N 2p 轨道电子的贡献, 在 0.55—1.05 eV 范围内产生了浅受主能级, 价带和导带处的能级均出现了劈裂及轨道的重叠现象, Sn—O 键的键强大于 N—O 键的键强. 从磁性来看, N 原子决定了磁矩的大小. 从介电虚部可知, 掺杂后体系的光学吸收边增宽, 主跃迁峰发生红移, 反射率和介电谱相对应, 各峰值与电子的跃迁吸收有关.

关键词: 第一原理, $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_2$, 光电磁性质

PACS: 71.15.Mb, 71.15.Dx, 31.15.A—

1 引言

SnO_2 是一种四面体金红石结构的宽禁带直接跃迁半导体材料^[1], 因其优异的光电性质, 成为继 ZnO 之后的又一种广泛应用于紫外区光电子器件的氧化物材料. 在室温下, SnO_2 具有 3.60 eV 的禁带宽度和高达 130 meV 的激子束缚能^[2-4], 常温下 SnO_2 具有更高效率的激子发光, 这种优良的光学、电学和压电性质, 使得 SnO_2 基材料广泛应用于透明导电平板显示器、太阳能电池和气体传感器^[5]. 近年来人们又对其进行掺杂, 得到了更高电导率和光学透过率的光电材料. 在实验上, Roman 等^[6] 研究了 SnO_2 材料的光学性能, Mohammad 等^[7] 采用了喷雾热解法, 通过 Al 和 Li 掺杂 SnO_2 多晶薄膜进而获得了高电导率的 p 型材料, 掺杂后材料的电阻仅为 0.8 Ω , 并且载流子浓度高达 $6.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 理论计算上, Xiao 等^[8] 采用第一原理从磁性方面研究了 N 掺杂对 SnO_2 材料的影响, 得到每个 N 杂质的磁矩为 1.0 μ_B , 通过不同

位置的掺杂发现, N 杂质不仅表现为铁磁耦合, 同时也出现非铁磁耦合的性质. 但关于 $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_2$ 材料中 N 原子的掺杂浓度对其光电性能影响的系统研究尚未见报道. 本文用不同浓度的 N 原子替代部分 O 原子, 研究了 $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_2$ 材料中各原子轨道上电子间的关系, 通过能级间的电子跃迁描述了体系的光学响应, 分析了掺杂后体系的光谱红移现象, 并对掺杂浓度变化对超晶胞体系光电磁性质的影响进行了探讨.

2 理论模型和计算方法

本文采用第一原理的密度泛函理论, 选取广义梯度近似 (GGA) 下的线性叠加平面波 (LAPW) 方法, 基于量子化学从头计算软件 (WIEN2K) 计算了 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞 $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_2$ 体系的光电磁性质. 计算所用的价电子为 N $2s^2 2p^3$, O $2s^2 2p^4$, Sn $5s^2 5p^2$, 价态和芯态的分离能为 -7 Ry , 对 Brillouin 区求和时选取特殊 K 点 ($4 \times 3 \times 3$) 进行自洽迭代, 直至体系的总能量变化小于 0.001 eV 时达到收敛并停止

* 国家自然科学基金 (批准号: 61172028)、山东省自然科学基金 (批准号: ZR2010EL017) 和济南大学博士基金 (批准号: xbs1043) 资助的课题.

† E-mail: ss_wangpj@ujn.edu.cn

运算. 掺杂 N 所选取的超晶胞以纯 $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ 为基, 如图 1 所示. 当掺杂浓度为 6.25% 时, 超晶胞中 N 原子替代位置在原子 1 处; 掺杂浓度为 12.5% 时, N 原子替代位置在原子 1 和 2 处; 掺杂浓度为 18.75% 时, N 原子的掺杂位置在原子 1, 2 和 3 处. 其中灰色大球为 Sn 原子, 黑色小球 1, 2, 3 为掺杂后的 N 原子, 黑色小球为 O 原子.

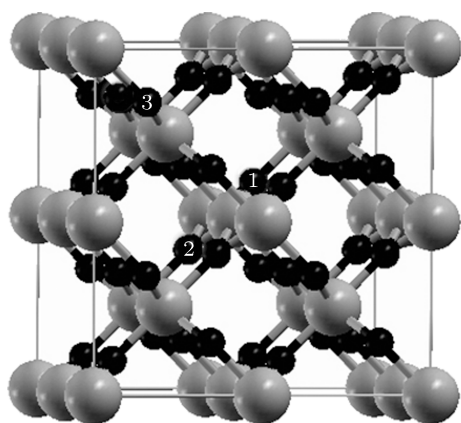


图 1 $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_2$ 超晶胞结构

3 计算结果与讨论

3.1 电子结构

3.1.1 态密度

图 2 为掺杂后的 $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_2$ 化合物的总态密度 (DOS) 分布图, 本征 SnO_2 带隙 E_g 的实

验值为 3.60 eV, 本文计算出的 E_g 约为 1.95 eV, 与 Leonardo^[9] 计算的理论值 $E_g = 1.70$ eV 非常接近. 采用 GGA 通常可使 E_g 小于实验值的 30%—50%^[10], 本文主要从能量的相对变化来考虑, 研究电子结构时并不影响结果分析. 电子能量小于 -8.0 eV 及大于 15.0 eV 的区域属于深能级内轨道, 距费米能级 E_F 较远, 对费米能级附近的电子结构影响不大, 本文对此处不做研究.

掺杂前后体系价带部分的态密度均静止于费米面上, 呈现出半导体特性. 在本征情况下, 自旋向上与向下的电子对称, 并未发生自旋极化. 掺杂后体系的电子分布上下不对称, 呈现出自旋极化现象, 这是由于 N 和邻近的 Sn 和 O 原子的外层轨道电子发生了相互作用. 同时掺入杂质后, 体系带隙变窄, 掺杂量 x 为 6.25%, 12.50% 和 18.75% 时 E_g 分别为 0.87, 0.73 和 0.75 eV, 其中 $x = 6.25\%$ 时得到的 E_g 与陈琨等^[11] 研究 $\text{N}_{0.0625}\text{ZnO}_{0.9375}$ 所得非常接近. 可知当 $x = 12.50\%$ 时体系的带隙最窄, 载流子的跃迁主要发生在价带顶与受主能级之间, 此时价电子束缚能力最弱, 价电子从价带跃迁到导带所吸收的能量最小, 电子的跃迁几率较大, 材料的导电性能相对最强. 掺杂后体系的带隙间出现了自旋向下的局域能级, 并且随着掺杂量的增加这部分局域带的空穴占据增多. 这是由于掺杂的 N 原子在 SnO_2 中充当受主作用, 形成浅施主能级掺杂, 因此在价带上部形成空状态, 即存在空穴.

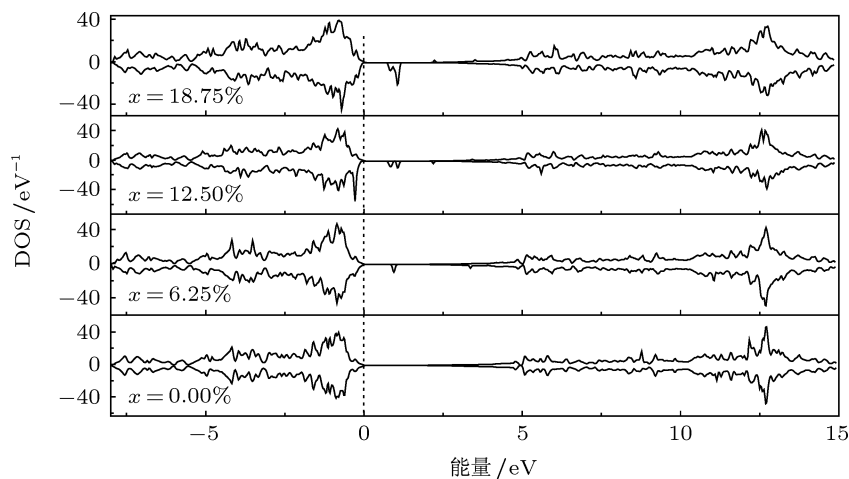


图 2 $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_2$ 材料的总态密度分布

为进一步研究 N 掺杂对 SnO_2 材料的电子结构的影响, 图 3 给出了 $x = 6.25\%$ 时体系的总态密度和各分波态密度. 由图 3 可知价带主要由两部分组成: 费米能级到 -5.0 eV 为上价带部分, N 杂质与相邻近的 O 原子相互作用, 上价带部分主要由 O 2p 和 N 2p 及部分 Sn 5p 共同占据, 且这部分 O 和 N 的 p 轨道间发生了强烈的相互耦合作用, 费米能级处的杂化峰是这两者间相互杂化而成的; $-8.0 \sim -5.0 \text{ eV}$ 为下价带部分, 这部分主要是由 Sn 5s 和少量的 O 2s 轨道电子贡献而形成的峰. 在 $0.55 \sim 1.05 \text{ eV}$ 范围内产生了宽度约为 0.5 eV 的局域杂质峰, 这与于峰等^[12] 的计算结果相符, 这部分杂质峰主要来源于 N 2p 态电子的贡献. 导带部分 $2.5 \sim 7.5 \text{ eV}$ 范围内主要为 O 2p 和 N 2p 及 Sn 5s 共同相互作用而形成的峰, $7.5 \sim 15 \text{ eV}$ 范

围内的峰主要由 O 2s, N 2s 和 Sn 5s 态的电子共同杂化而成.

由分子轨道理论可知, 当原子形成分子后, 电子在一定的分子轨道中运动, 出现了成键态和反键态两类电子, 成键电子和反键电子分别具有使分子稳定和离解的趋势. 从图 3 可知, 除了距费米能级 (E_F) 较近的区域有少量的 N 2p 的贡献外, 其他区域来自 O 和 Sn 原子的贡献均较为显著, 由此可知 O 和 Sn 原子之间存在着共价作用, 表现出共价键性质, SnO_2 中 Sn 与 O 原子的价电子 p 轨道是“头对头”重叠形成 σ 单键, 仅存在 σ 作用. N 2p 态主要与 O 2p 态电子轨道成键, Sn 5s 和 Sn 5p 态主要与 O 2s 态电子轨道成键, 由此可知锡氧电子轨道的重叠程度远远优于氮氧电子轨道的重叠程度, Sn—O 键的键强要强于 N—O 键的键强.

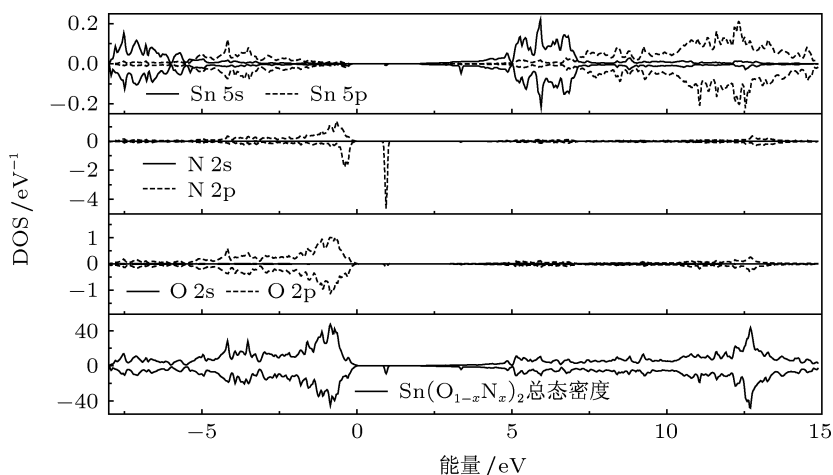


图 3 $x = 6.25\%$ 时 $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_2$ 的总态密度和各分波态密度

3.1.2 能带结构

由于掺杂 N 后材料发生了自旋极化, 为更好地对比分析材料的电子结构, 图 4 给出了 $x = 18.75\%$ 时的 $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_2$ 材料自旋向上和向下的能带结构, 图中选取 E_F 为零能量参考点.

由于部分 N 2p 轨道的电子进入带隙, 电子轨道发生了自旋极化而劈裂, 掺杂后的体系自旋向上和向下的能带不对称, 发生了自旋极化. 掺杂前后禁带附近的价带顶和导带底均对称, 对称区域以 K_2 点为中心, 掺杂前后体系均为直接跃迁半导体. 自旋向下的 $E_g = 0.75 \text{ eV}$, 其带隙不再是空带隙. 由于部分 N 2p 态的电子进入带隙, 在 1.0 eV 能

量区域出现部分局域电子, 形成三条细强的局域带, 即杂质能级. 同时费米能级向低能方向移动, 部分能级进入价带, 形成一条窄的浅受主能级, 由于杂质能级中空穴之间的相互排斥效应而使载流子处于价带顶附近. 由于杂质 N 的引入使得材料的电子结构发生了改变, 价带和导带处的能级均发生了劈裂, N, O, Sn 能级轨道重叠, 增强了耦合作用, 其带隙也随之逐渐变窄, 这与图 2 相对应.

3.2 磁性

表 1 给出了在不同掺杂浓度下晶胞和单个原子的电子布居数 Q 、磁矩及总能量. 表 1 中 Sn

和 O 原子是距掺杂原子最近的两个原子, N, N₁ 和 N₂ 分别为掺杂不同位置的 N 原子, 其位置分别为 N(0.2500, 0.4035, 0.4035), N₁(0.7500, 0.5965, 0.5965), N₂(0.5000, 0.8465, 0.1535). 表 1 中计算数据表明, 在 $x = 6.25\%$, 12.5% , 18.75% 时总磁矩分别为 1.0059, 2.0331 和 3.0219 μ_B (玻尔磁子), 与文献 [8] 中得到的结论一致. 每种掺杂浓度下的磁矩主要是由 N 2p 轨道电子所贡献, 也有一小部

分来源于 O 2p 轨道. 随着掺杂浓度的增大, 其对应结构的总电子布居数及磁矩变大, 其总能量也变大. 不同掺杂浓度时 N 原子磁矩变化不大, 均在 0.6501 μ_B 左右, 说明其结构相对稳定. Sn 原子轨道中的磁矩很小且为负值, 主要来自于替代位置相邻近的 Sn 原子及其次近邻 Sn 原子上的—小部分磁矩.

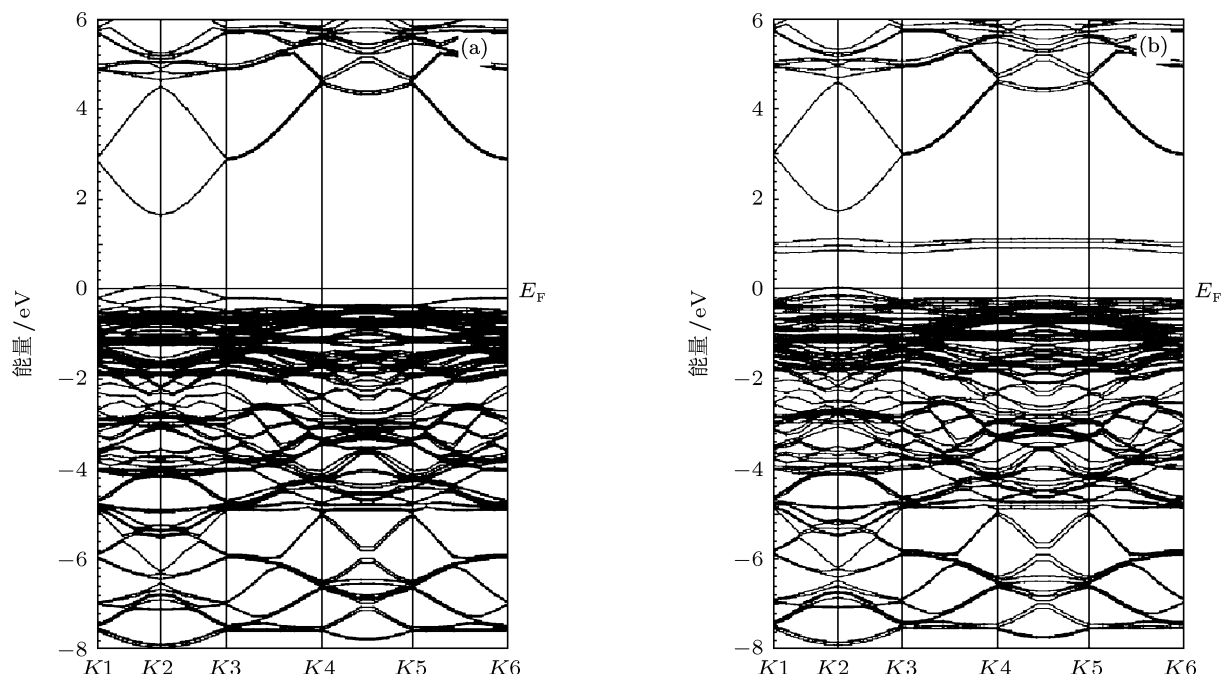


图 4 Sn(O_{1-x}N_x)₂ 材料的能带结构 (a) 自旋向上; (b) 自旋向下

表 1 不同掺杂浓度下晶胞和单个原子的电子布居数 Q 、磁矩及总能量

掺杂浓度	总原子			单个原子		
	Q	磁矩/ μ_B	能量/meV	原子	Q	磁矩/ μ_B
$x = 0.625$	63.2257	1.0059	-202506.57	Sn	46.4648	-0.0020
				O	7.8100	0.0009
				N	6.5183	0.6433
$x = 1.250$	63.4446	2.0331	-202465.37	Sn	46.4880	-0.0044
				O	7.8101	0.0142
				N	6.5161	0.6501
				N ₁	7.8100	0.6501
$x = 1.875$	63.6685	3.0219	-202424.17	Sn	46.4884	-0.0057
				O	7.8105	0.0157
				N	6.5160	0.6568
				N ₁	6.5170	0.6577
				N ₂	6.5160	0.6568

3.3 光学性质

介电函数与能带间跃迁的微观物理过程与固体的电子结构紧密相连,它是反映固体电子结构与各种光谱信息之间的桥梁,通过介电函数的虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 可以描述电子在填充态和未填充态之间的跃迁过程,它体现了晶体的光学响应. 介电函数 ε , 及其实部 ε_1 和虚部 ε_2 的关系为

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega).$$

通过占据态和非占据态波函数的动量矩阵元求得 $\varepsilon_2(\omega)$ ^[13] 为

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m_e^2 \omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} |e \cdot M_{cv}(\mathbf{K})|^2 \times \delta[E_C(k) - E_V(k) - \hbar\omega],$$

其中 m_e, e, ω 分别代表自由电子的质量、电子电量及入射光子的频率, C, V, BZ, \mathbf{K} 分别为导带、价带、第一布里渊区和倒格矢, $\hbar = h/2\pi, h$ 为普朗克常数, $E_C(k)$ 和 $E_V(k)$ 分别是本征下的导带和价带能级, $|e \cdot M_{cv}(\mathbf{K})|^2$ 为动量跃迁矩阵元.

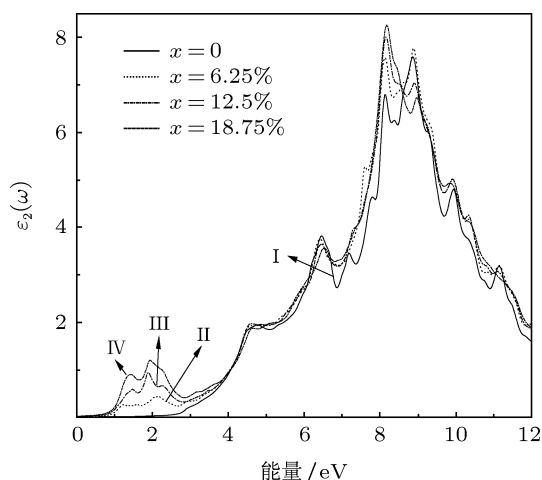


图5 Sn(O_{1-x}N_x)₂ 材料的介电虚部谱

Sn(O_{1-x}N_x)₂ 材料的介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 如图5所示,图中 I—IV 分别表示掺杂浓度为 0—18.75%时的介电峰,选取的光谱图像是在 xx 方向上,各跃迁峰由能级间电子跃迁产生. 相对于本征情况下的 SnO₂,掺杂后体系在 1.0—2.5 eV 能量范围内产生了一个新峰,此峰由价带顶到杂质能

带间的电子跃迁产生,从分波态密度来看主要由价带顶 O 2p 态电子跃迁至杂质能级 N 2p 态形成;在 6.50 eV 能量范围内产生了第二个较为明显的跃迁峰,与于峰等^[12]计算的主跃迁峰接近,此峰是由于 N 2p 轨道电子向 Sn 5s 轨道跃迁形成的,属于杂质能带到导带底间的电子跃迁;在 8.2 和 8.9 eV 处的两个主跃迁峰主要是 Sn 5s 轨道电子向 O 2p 轨道间的跃迁,属于带与带间的跃迁. 随着掺杂量的增加,低于 8.7 eV 和高于 9.2 eV 的区域,介电峰值逐渐增加,在 8.7—9.2 eV 能量范围内,II 和 IV 的介电函数值低于 I 和 III,并且此处介电峰 I 和 III 的峰值基本相同. 掺杂后体系的光学吸收边增宽,且主跃迁峰位发生红移,这与 Sun 等^[14]的结论一致.

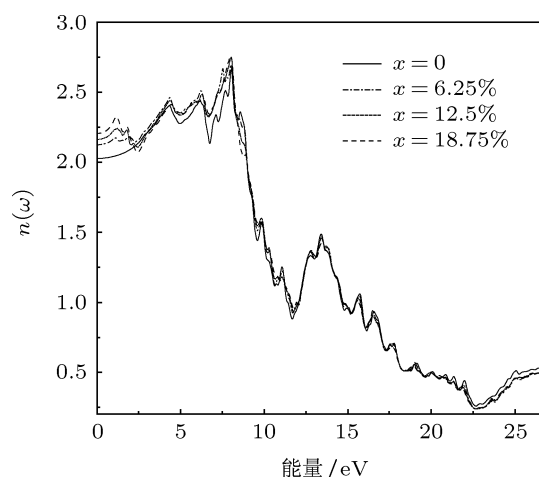


图6 Sn(O_{1-x}N_x)₂ 材料的折射谱

根据上面给出的介电函数的有关信息,由公式

$$n(\omega) = \sqrt{[|\varepsilon(\omega)| + |\varepsilon_1(\omega)|]/2}$$

可以得到折射谱. 图6给出了 Sn(O_{1-x}N_x)₂ 材料的折射率 $n(\omega)$,通过折射率可以定性分析宏观光学响应函数. 由图6可以看出,随着掺杂浓度的增加,体系折射率逐渐增大,谱线走向基本一致. 低能区域峰值趋近 2.75,掺杂后在 1.25 eV 左右出现了一个新峰,这主要是掺杂元素 N 的贡献,高能区域体系的折射峰趋于 0.25. 除了在 1.25, 4.42, 6.23 及 8.01 eV 处的折射峰外,中间还有很多杂峰,这与介电函数虚部相对应,都与电子从价带到导带的跃迁有关.

4 结论

本文采用第一原理的密度泛函理论,以 WIEN2K 软件为平台,选取了 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞 $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_2$ 模型,计算了不同掺杂浓度的 N 对 SnO_2 材料电子结构的影响,分析了 $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_2$ 体系的态密度、能带结构和光学介电函数. 结果表明: 掺杂后体系的带隙先减小后增大,在 $x = 12.50\%$ 时带隙最窄,导电性能最强. 掺杂后费米能级向低能方向移动进入了价带,

在 $0.55\text{--}1.05\text{ eV}$ 范围形成了一条窄的浅受主能级,并且价带顶附近产生了多余的载流子(空穴). 掺杂后价带和导带处的能级均出现了劈裂及轨道重叠现象. 晶胞的电子布居数、磁矩及总能量随着掺杂浓度的增加而增大,其中 N 原子中的电子决定了磁矩的大小. 掺杂后介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 谱中出现了三个主跃迁峰,各跃迁峰由能级间的电子跃迁产生,且体系的光学吸收边增宽,主跃迁峰位发生了红移,反射率与介电谱相对应,各跃迁峰值都与电子的跃迁吸收有关.

-
- [1] Thangaraju B 2002 *Thin Solid Films* **402** 71
- [2] Dolbec R, El Khakani M A, Serventi A M, Trudeau M, Saint-Jacques R G 2002 *Thin Solid Films* **419** 230
- [3] Aukkaravittayapun S, Wongtida N, Kasecwatit T, Charojrochkul S, Unnanon K, Chindaudom K 2006 *Thin Solid Films* **496** 117
- [4] Lin T, Wan N, Han M, Xu J, Chen K J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5821 (in Chinese) [林涛, 万能, 韩敏, 徐骏, 陈坤基 2009 物理学报 **58** 5821]
- [5] Xu J, Huang S P, Wang Z S, Lu D X, Yuan T S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7195 (in Chinese) [徐剑, 黄水平, 王占山, 鲁大学, 苑同锁 2007 物理学报 **56** 7195]
- [6] Roman L S, Valaski R, Canestraro C D, Magalhães E C S, Persson C, Ahuja R, Silva Jr da E F, Pepe I, Ferreira da Silva A 2006 *Appl. Surf. Sci.* **252** 5361
- [7] Mohammad M, Bagheri M, Mehrdad S S 2004 *Semicond. Sci. Technol.* **19** 764
- [8] Xiao W Z, Wang L L, Xu L, Wan Q, Zou B S 2009 *Solid State Commun.* **149** 1304
- [9] Leonardo A E 2007 *Physica B: Condens. Matter* **389** 140
- [10] Chen K, Fan G H, Zhang Y, Ding S F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3138 (in Chinese) [陈琨, 范广涵, 章勇, 丁少锋 2008 物理学报 **57** 3138]
- [11] Chen K, Fan G H, Zhang Y, Ding S F 2008 *Acta Phys. Chim. Sin.* **24** 61 (in Chinese) [陈琨, 范广涵, 章勇, 丁少锋 2008 物理化学学报 **24** 61]
- [12] Yu F, Wang P J, Zhang C W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7277 (in Chinese) [于峰, 王培吉, 张昌文 2010 物理学报 **59** 7277]
- [13] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Chen Q Y, Hu Z G, Dong C J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6520 (in Chinese) [段满益, 徐明, 周海平, 陈青云, 胡志刚, 董成军 2008 物理学报 **57** 6520]
- [14] Sun X Q, Long R, Cheng X F, Zhao X, Dai Y, Huang B B 2008 *Phys. Chem. C* **112** 9861

First-principle study on optoelectronic and magnetic properties of $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_2$ *

Zhang Guo-Lian Lu Yao Jiang Lei Wang Zhe Zhang Chang-Wen Wang Pei-Ji†

(School of Physics, University of Jinan, Jinan 250022, China)

(Received 25 July 2011; revised manuscript received 25 October 2011)

Abstract

Optoelectronic and magnetic properties for $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_2$ material were examined using quantum chemical *ab initio* calculation software WIEN2K based on the first principles of density functional theory. The density of states, the band structure, the magnetism, dielectric function and the refractive index are analyzed. The results show that the band gap first narrowed and then increases with the increase of doping concentration of nitrogen substituting oxygen, the band gap of $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_2$ becomes the narrowest when the concentration of nitrogen is 12.50%. As a result of the contribution of the electron of N 2p orbit, a low acceptor level appears in a range of 0.55—1.05 eV, and the level splitting and the orbit overlap appear in the valence band and conduction band. The Sn—O bond is stronger than the N—O bond. From the magnetism, the magnetic moment is determined by N atoms. We know that the optical absorption edge is widened from the imaginary part of dielectric function. The main transition peak is red shifted and the refractive index is corresponding to the dielectric function related to the transition of electrons.

Keywords: first principles, $\text{Sn}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_2$ material, optoelectronic and magnetic properties

PACS: 71.15.Mb, 71.15.Dx, 31.15.A—

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61172028), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2010EL017), and the Doctoral Fund of University of Jinan, China (Grant No. xbs1043).

† E-mail: ss_wangpj@ujn.edu.cn