

p 型透明导电材料 BaSnO_3 的第一性原理研究*谭兴毅 陈长乐[†] 金克新

(西北工业大学凝聚态结构与性质陕西省重点实验室, 西安 710129)

(2010 年 12 月 24 日收到; 2011 年 2 月 15 日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 从头计算了 N 以及 N 和 Sb 共掺 BaSnO_3 的电子结构和光学性质. 结果表明 N 单掺 BaSnO_3 与 N 和 Sb 共掺 BaSnO_3 均为 p 型透明导电材料, 在可见光区透过率均在 80% 以上, 且 N 和 Sb 共掺具有更高的电导率. 计算结果为实验上制备 p 型钙钛矿结构透明导电材料提供了强有力的理论指导.

关键词: p 型透明导电材料, 电子结构, 光学性质

PACS: 71.20.Ps, 71.15.Mb, 78.20.Ci

1. 引言

钙钛矿结构氧化物由于具有简单的晶体结构和丰富的物理特性, 如高温超导电性, 巨磁电阻性, 铁电性, 多铁性, 磁电效应等, 成为目前研究最广泛的功能材料^[1-4]. 在利用这些新奇物理特性制备薄膜器件过程中, 不可避免的会用到电极材料. 然而, 目前所发现的大部分透明导电氧化物材料 (TCO), 如 SnO_2 , In_2O_3 , ZnO 等^[5-8], 晶格结构都比较复杂, 而且与钙钛矿结构氧化物具有较大的晶格失配, 这种失配不利于薄膜之间相互生长. 因此, 寻找具有简单立方钙钛矿结构的 TCO 材料, 成为制备全钙钛矿光电薄膜器件的必然趋势. 目前文献所报道的钙钛矿型 TCO 材料有掺 La, Sb, In 的 SrTiO_3 ^[9-12], 掺 Nd 的 CaTiO_3 ^[13], Cd_3TeO_6 ^[14] 等. BaSnO_3 是一种典型的立方钙钛矿结构氧化物, 为 n 型宽带隙半导体材料, 其禁带带隙为 3.4 eV, 并在 1000 °C 依然具有很好的热稳定性^[15], 其晶格参数为 $a = 4.123 \text{ \AA}$ ^[16]. 但是未掺杂的 BaSnO_3 的电阻率在 103 Ωcm 以上, 基本可认为是绝缘材料^[15]. 近年来, 以 Parkash 和 Upadhyay 等对 BaSnO_3 块材和薄膜进行了 A 位的 La, Sr 掺杂和 B 位的 Nb, Sb, Fe, Co, Ni, Cr 等掺杂^[17-20], 从而得到了良好的导电特性, 极大地丰富其在工业和科研中的应用. 以上报道均为 n 型透明

导电材料; 但在薄膜器件中 p 型透明导电材料同样必不可少, 所以寻找具有优良的 p 型透明导电材料成为制备薄膜器件的关键. 本文利用第一性原理计算了 N 以及 N, Sb 共掺的 BaSnO_3 的电子结构, 发现 N 以及 N, Sb 共掺的 BaSnO_3 具有 p 型导电特征, 且 N, Sb 共掺的 BaSnO_3 具有较大的电导率.

2. 计算方法与模型

BaSnO_3 的晶胞常数 $a = 0.4123 \text{ nm}$, 是简单立方结构^[16], 几何结构优化后的晶格常数为 0.4061 nm, 实验和理论计算的晶格参数非常接近, 误差为 1.5%, 表明该计算方法可行, 所得结果合理. 本文计算是在优化后的 BaSnO_3 原胞基础上, 在 a, b 和 c 基矢方向上分别扩展一个单位得到的 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞, 共含 8 个 BaSnO_3 . 使用替代法掺杂, 对于 N 单掺杂的 BaSnO_3 超晶胞模型, 用一个 N 原子替代一个 O 原子, 如图 1(a) 所示 (N 原子用圆圈勾画出); 对于 N 和 Sb 共掺的 BaSnO_3 超晶胞模型, 用两个 N 原子和一个 Sb 原子分别替代两个 O 原子和一个 Sn 原子, 具体替代位置如图 1(b) 所示 (N 原子用圆圈勾画出, Sb 原子用矩形勾画出). 计算工作采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 结合平面波赝势方法的 CASTEP (cambridge serial total energy package) 软件^[21]完成

* 国家自然科学基金 (批准号: 61078057, 50702046)、西北工业大学基础研究基金 (批准号: NPU-FFR-JC200821, JC201048) 和西北工业大学“翱翔之星”项目资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: chencl@nwpu.edu.cn

的. 计算中采用周期性边界条件, 用局域密度近似 (LDA/CA-PZ) 处理交换关联泛函, 超软赝势处理离子实与价电子之间的相互作用, 平面波基组描述体系电子的波函数. 在计算时, 先进行模型的几何结构优化, 在最优几何结构下再进行单点能和

电子结构计算. 所有计算均在晶体倒易空间进行, 最大截止能量为 400 eV, 计算收敛精度控制在 1×10^{-5} eV/atom. 布里渊区 $\mathbf{K}$ 矢量的选取为 $6 \times 6 \times 6$, 晶体内应力收敛标准为 0.05 GPa, 原子平均受力不大于 0.001 eV/nm.

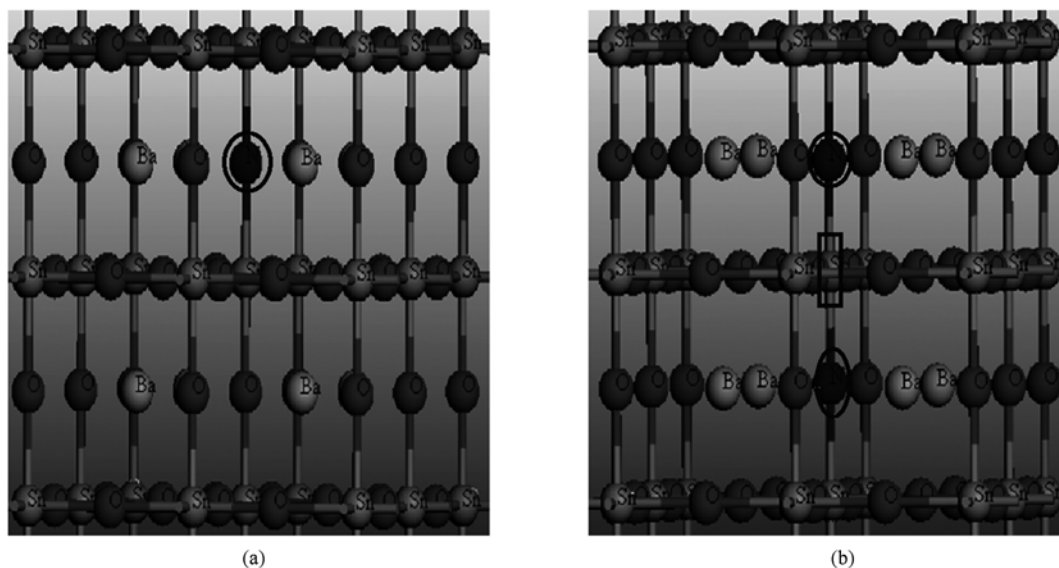


图1 (a) N 单掺杂的 BaSnO₃ 超晶胞模型; (b) N 和 Sb 共掺的 BaSnO₃ 超晶胞模型

3. 计算结果与讨论

3.1. 掺杂体系的形成能

首先计算了结构优化后 N 掺杂以及 N 和 Sb 共掺 BaSnO₃ 超晶胞的形成能, 其定义分别为

$$E_{N(\text{form})} = E_{(\text{Ba8Sn8O23N})} - E_{(\text{Ba8Sn8O24})} - E_{(N)} + E_{(O)}, \quad (1)$$

$$E_{\text{NSb}(\text{form})} = E_{(\text{Ba8Sn7SbO22N2})} - E_{(\text{Ba8Sn8O24})} - 2E_{(N)} + 2E_{(O)} - E_{(\text{Sb})} + E_{(\text{Sn})}, \quad (2)$$

其中 $E_{(\text{Ba8Sn8O23N})}$ 和 $E_{(\text{Ba8Sn8O22N2Sb})}$ 为掺杂超晶胞的总能量, $E_{(\text{Ba8Sn8O24})}$ 为未掺杂超晶胞的总能量, $E_{(N)}$, $E_{(O)}$, $E_{(\text{Sb})}$, $E_{(\text{Sn})}$ 为单个孤立原子的化学势. $E_{N(\text{form})}$ 和 $E_{\text{NSb}(\text{form})}$ 能量值分别 5.38 和 9.99 eV, 说明 N 掺杂以及 N 和 Sb 共掺的 BaSnO₃ 均可以在实验中制备.

3.2. 电子结构

图 2(a), (b), (c) 和图 3 分别为纯 BaSnO₃, N 掺杂 BaSnO₃ 和 N 和 Sb 共掺 BaSnO₃ 体系的能带

图, 电子总态密度以及部分原子的分波态密度图, 图中零点为费米能级. 由于远离费米面的电子不影响导电性, 故本文能带图和电子态密度图均只给出了能量在 -5 与 8 eV 之间的部分. 从图 2(a) 看出, 纯 BaSnO₃ 是一种间接禁带半导体材料 ($R-G$), 与实验相符, 其禁带宽度为 0.955 eV, 小于实验值 3.4 eV^[15]. 原因在于计算中采用的 DFT 是基态理论, 而能隙属于激发态, 因此得到的结果偏低, 这也是采用该理论计算时普遍存在的现象, 但这并不影响对 BaSnO₃ 电子结构的理论分析. 在纯 BaSnO₃ 中图 2(a), 图 3(a) 邻近费米面的价带主要来源于 O-2p 电子态的贡献, 导带主要由 Sn 的电子态组成, 即 Sn-O 八面体结构决定着 BaSnO₃ 体系的导电性能. 与纯 BaSnO₃ 的能带结构相比, N 掺杂 BaSnO₃ 和 N 和 Sb 共掺 BaSnO₃ 体系的简并能级均发生分裂 (如图 2 中的 F 点和 Z 点所示). 从图 3(b), (c) 看出掺杂后体系总电子态密度向低能方向移动, 电子态在布里渊区的 F 点和 Z 点发生了退简并化, 而掺杂的 N-2p 电子出现在费米面附近, 使费米能级进入价带顶. 对比图 2(a), (b), (c), 可以发现, 禁带宽度从 0.955 eV, 0.498 eV 减小到 0 eV, 即导电性随着掺杂显著增强, 特别是 N 和 Sb 共掺 BaSnO₃ 体系比 N

掺杂 BaSnO_3 体系的导电性有极大提高. 从图 3(b) 可以发现由于 N 掺杂使得 Sn-O 八面体结构发生变化, Sn 电子态向低能方向移动, 降低了禁带宽度, 增加了材料的导电性; 从图 3(c) 看出 Sn 电子态同样向低能方向移动, 并且 N-2p 态电子和掺杂的 Sb 电子 (Sb-5s, Sb-5p 态电子) 产生杂化, 从而使体系的禁带宽度更小, 即杂质和缺陷带之间的重叠使带隙变窄^[22]. 杂质原子的电子对掺杂体系起着极大的作用. 对于费米能级附近的态密度主要来源于 N-2p, Sb-5p 态电子的贡献, 明显改善了 BaSnO_3 的导电性能, 因此我们认为 N 和 Sb 是实现低阻 BaSnO_3 材料的合适掺杂元素. 依据掺杂理论, 当掺杂高于一定

浓度时, 原来位于禁带中的尖锐的分立施主能级和受主能级都可以扩展成杂质能带并与导带有所交叠, 使导电性极大的提高.

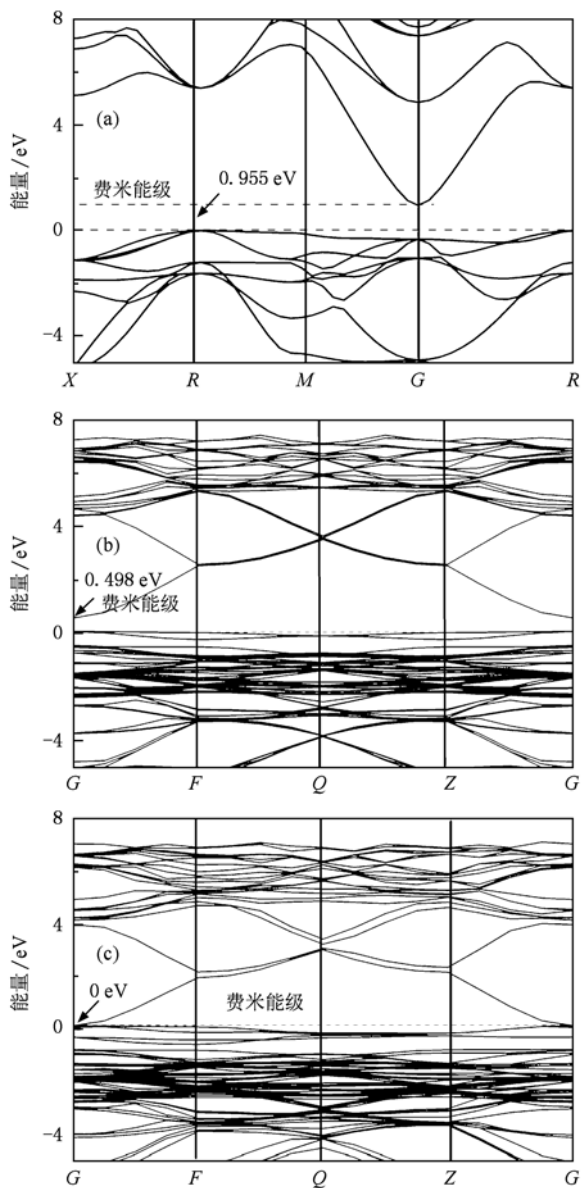


图2 体系的能带图 (a) 纯 BaSnO_3 ; (b) N 掺杂 BaSnO_3 ; (c) N 和 Sb 共掺 BaSnO_3

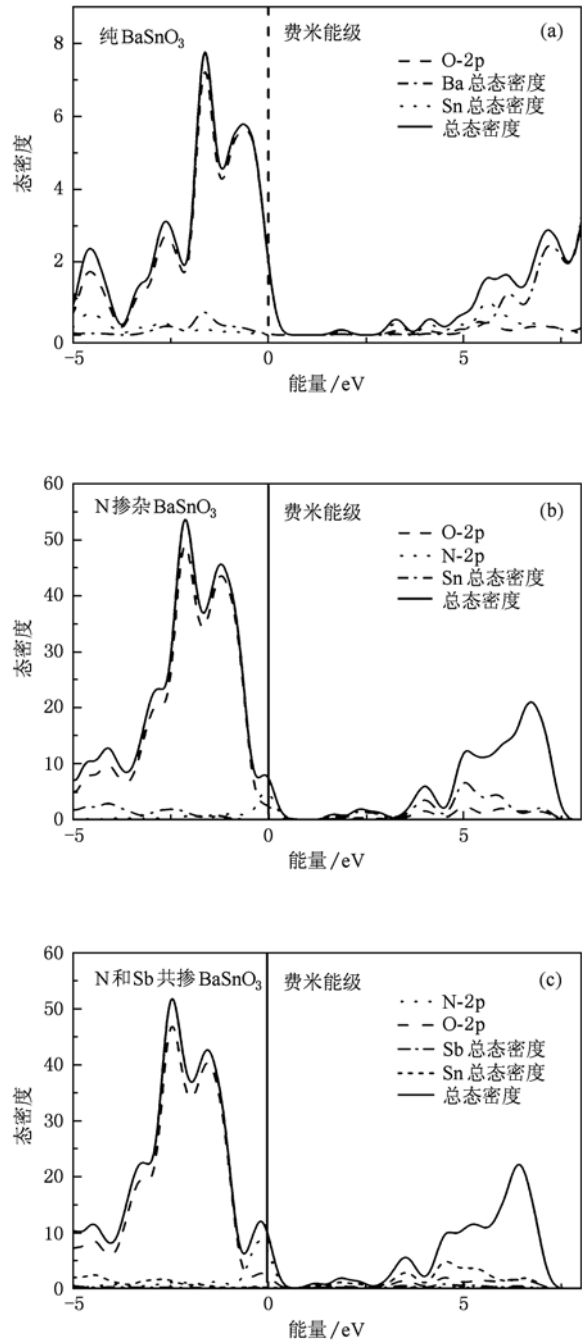


图3 电子总态密度以及部分原子的分波态密度图 (a) 纯 BaSnO_3 ; (b) N 掺杂 BaSnO_3 ; (c) N 和 Sb 共掺 BaSnO_3

3.3. 光学特性

体系在较小波矢下对光场的响应为线性, 在此响应范围内固体宏观光学响应函数可用光的复介

电常数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 或者复折射率 $N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega)$ 描述, 其中 $\varepsilon_1 = n^2 - K^2$, $\varepsilon_2 = 2nK$. 由于计算电子结构中无论是带间还是带内跃迁频率都远超过声子频率, 而且使用的方法是单电子近似法, 故仅考虑电子激发. 从量子力学的观点看, 带间跃迁光吸收过程是电子在辐射电磁场微扰作用下从低能态跃迁到高能态的过程. 根据直接跃迁概率的定义和克拉默斯克勒尼希 (Kramers-Kronig) 色散关系可以推导出晶体介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$, 实部 $\varepsilon_1(\omega)$, 折射率 $n(\omega)$, 消光系数 $k(\omega)$, 反射系数 $R(\omega)$, 吸收率 $\eta(\omega)$, 透过率 $T(\omega)$ 等^[23-25]

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

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)} \frac{|e \cdot M_{CV}(K)|^2}{E_C^K - E_V^K} \times \frac{\hbar^3}{(E_C^K - E_V^K)^2 - \hbar^2\omega^2} d^3k, \quad (4)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1]^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

$$K(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1]^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

$$\eta(\omega) = \frac{4\pi K(\omega)}{\lambda_0}, \quad (7)$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (8)$$

$$T(\omega) = 1 - R - \eta, \quad (9)$$

其中 C, V 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区, K 为倒格矢, $\hbar$ 为普朗克常数, $|e \cdot M_{CV}(K)|^2$ 为动量跃迁矩阵元, ω 为圆频率, λ_0 为光在真空中的波长, E_C^K 和 E_V^K 分别为导带和价带的本征能级. 以上关系是分析晶体能带结构和光学性质的理论依据, 它反映了能级间电子跃迁所产生光谱的发光机理. 从某种意义上说, 复介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 比宏观光学常数更能表征材料的物理特性, 更易于与物理过程的微观模型及固体的微观电子结构联系起来. 图 4 为纯 BaSnO_3 , N 掺杂 BaSnO_3 和 N 和 Sb 共掺 BaSnO_3 体系光学性质的计算结果. 纯 BaSnO_3 , N 掺杂 BaSnO_3 和 N 和 Sb 共掺 BaSnO_3 体系在波长范围为 300 到 800 nm 的可见光区透过率均高于 80%, 并按

照纯 BaSnO_3 , N 掺杂 BaSnO_3 , N 和 Sb 共掺 BaSnO_3 的顺序透过率依次增加, 反射率依次减小. 三者之间吸收率按照纯 BaSnO_3 , N 掺杂 BaSnO_3 , N 和 Sb 共掺 BaSnO_3 的顺序依次增加, 源于杂质原子 N 和 Sb 在费米能级处态密度较 O 原子以及 Sn 原子高, 使得电子跃迁概率增加, 光吸收增强, 计算结果如表 1 所示. 但由于吸收率数值远小于反射率 (相差一个数量级), 所以材料光学透过率的增加主要源于其反射率的减小.

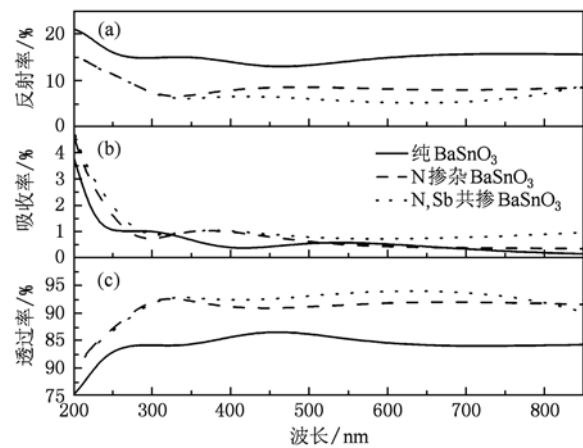


图 4 纯 BaSnO_3 , N 掺杂 BaSnO_3 和 N 和 Sb 共掺 BaSnO_3 体系反射率, 吸收率和透过率的计算结果

表 1 费米能级处态密度值

样本	纯 BaSnO_3	N 掺杂 BaSnO_3	N 和 Sb 共掺 BaSnO_3
$O(E_F)/\text{eV}$	0.676	0.101	0.101
$N(E_F)/\text{eV}$	—	4.731	3.260
$\text{Sn}(E_F)/\text{eV}$	0.009	0.013	0.026
$\text{Sb}(E_F)/\text{eV}$	—	—	0.045

4. 结 论

本文利用第一性原理从头计算了 N 以及 N 和 Sb 共掺 BaSnO_3 的形成能, 能带结构, 态密度分布以及光学性质. 计算结果表明 N 掺杂以及 N 和 Sb 共掺的 BaSnO_3 可在实验中制备, 掺杂明显改善了 BaSnO_3 体系的导电性能. 计算结果给 p 型 BaSnO_3 透明导电材料的制备提供了理论基础, 具有极为重要的指导意义.

- [1] Tokura Y 2006 *Science* **312** 1481
- [2] Ramesh R, Spaldin A N 2007 *Nature Mater* **6** 21
- [3] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, Fastnacht R A, Ramesh R, Chen L H 1994 *Science* **264** 413
- [4] Sacchetti A, Guidi M C, Arcangeletti E, Nucara A, Calvani P, Piccinini M, Marcelli A, Postorino P 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 35503
- [5] HoSono H 2007 *Thin Solid Films* **515** 6000
- [6] Minami T 2000 *MRS Bull* **25** 38
- [7] Bernardi M L, Soledade L E, Santos I A 2002 *Thin Solid Films* **405** 228
- [8] Park Y, Choong V, Gao Y 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2699
- [9] Cho J H, Cho H J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1426
- [10] Wang H H, Chen F, Dai S Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1676
- [11] Guo H Z, Liu L F, Fei Y Y 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 4558
- [12] Wang H H, Cui D F, Dai S Y 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4664
- [13] Wang R P, Tao C J 2002 *J. Crystal. Growth.* **245** 63
- [14] Tetsika H, Shan Y J, Tezuka K 2006 *J. Vac. Sci. Technol. A* **24** L4
- [15] Ostrick B, Fleischer M, Meixner H 1997 *J. Am. Ceram. Soc.* **80** 2153
- [16] Hinatsu Y 1996 *J. Solid State Chem.* **122** 384
- [17] Upadhyay S 2008 *Phys. Stat. Sol. (a)* **205** 1113
- [18] Upadhyay S, Parkash O, Kumar D 2007 *J. Electroceram* **18** 45
- [19] Upadhyay S, Parkash O, Kumar D 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 1483
- [20] Wang H F, Liu Q Z, Chen F, Gao G Y, Wu W B, Chen X H 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 106105
- [21] Segall M D, Philip J D, Lindan, M J, Probert, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C. 2002 *J. Phys: Condens. Matter.* **14** 2717
- [22] Mahan G D, 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 2634
- [23] Guo J Y, Zhang G, He K H, Chen J Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3740 (in Chinese) [郭建云、郑广、何开华、陈敬中 2008 物理学报 **57** 3740]
- [24] Xing H Y, Fan G H, Zhang Y, Zhao D G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 0450 (in Chinese) [邢海英、范广涵、章勇、赵德刚 2009 物理学报 **58** 0450]
- [25] Peng L P, Xu L, Yin J W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1585 (in Chinese) [彭丽萍、徐凌、尹建武 2007 物理学报 **56** 1585]

p-type transparent conductive BaSnO₃ : A first-principles calculations *

Tan Xing-Yi Chen Chang-Le[†] Jin Ke-Xin

(Shannxi Key Laboratory of Condensed Matter Structures and Properties, School of Science,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

(Received 24 December 2010; revised manuscript received 15 February 2011)

Abstract

Based on density functional theory calculations, the electronic properties of N-doped BaSnO₃ and N and Sb codoping are investigated. It is found that codoping with N acceptors and Nb donors in a ratio of 2:1 is suitable for the fabrication of low-resistivity p-type BaSnO₃. Our results indicate that codoping with N acceptors and Nb donors is a prospective candidate as a p-type transparent conductive material.

Keywords: p-type transparent conductive material, electronic structures, optical properties

PACS: 71.20.Ps, 71.15.Mb, 78.20.Ci

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 61078057, 50702046), the NPU Foundation for Fundamental Research (Grant Nos. NPU-FFR-JC201048, JC200821), and NWPU "Aoxiang Star" Project.

[†] Corresponding author. E-mail: chencl@nwpu.edu.cn