

SrSnO₃ 作为透明导电氧化物的第一性原理研究*丁莉洁¹⁾²⁾ 张笑天¹⁾²⁾ 郭欣宜¹⁾²⁾ 薛阳¹⁾²⁾ 林常青¹⁾²⁾ 黄丹^{1)2)†}

1) (广西大学物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

2) (广西大学, 广西高校新能源材料及相关技术重点实验室, 南宁 530004)

(2022 年 7 月 29 日收到; 2022 年 9 月 15 日收到修改稿)

SrSnO₃ 是一种钙钛矿结构的宽带隙半导体, 透明性高、无毒且价格低廉, 是一种有前景的透明导电氧化物的候选者. 本文通过第一性原理计算, 获得了 SrSnO₃ 的电子结构, 着重讨论了 SrSnO₃ 的本征缺陷、外界元素掺杂的缺陷形成能及过渡能级, 筛选出适宜的掺杂元素并指出了对应的实验制备环境, 进一步根据带边能量位置对其电导性能机制进行了探讨. 计算结果表明, SrSnO₃ 是一种基础带隙为 3.55 eV、光学带隙为 4.10 eV 的间接带隙半导体, 具有良好的透明性, 电子的有效质量轻, 利于 n 型电导. 在富金属贫氧条件下, As, Sb 掺杂 SrSnO₃ 可以提升 n 型电导率; SrSnO₃ 的价带顶位于 -7.5 eV 处, 导带底位于 -4.0 eV 处, 其价带顶和导带底的能量位置均相对较低, 解释了其易于 n 型掺杂而难于 p 型掺杂, 符合宽带隙半导体材料的掺杂规律. 最后, Sb 掺杂 SrSnO₃ 被提出为有前景的廉价 n 型透明导电材料.

关键词: 第一性原理计算, n 型透明导电氧化物 SrSnO₃, 缺陷形成能, 带边能量位置

PACS: 31.15.A-, 61.82.Fk, 61.72.J-, 61.72.-y

DOI: 10.7498/aps.72.20221544

1 引言

透明导电氧化物 (transparent conductive oxides, TCO) 同时具有类似玻璃的透明性和类似金属的导电性^[1], 其性能要求为可见光的透射率大于 80%, 电阻率低于 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[2], 通常以宽带隙半导体 (光学带隙 $> 3.1 \text{ eV}$) 作为母体材料, 后进行掺杂实现高载流子浓度及电导率. 它在发光二极管^[3,4]、气体传感器^[5-7]、光电探测器^[8]、太阳能电池^[9]等諸多电子器件中都具有广泛的应用. 根据导电类型不同, TCO 可分为 n 型和 p 型两大类, Badeker^[10] 在 1907 年首先发现了 n 型透明导电氧化物材料, 其采用 CdO 薄膜制作而成, 但 Cd 具有毒性, 使其应用受到限制. 目前, 以 Sn-In₂O₃(ITO)^[11,12], Al-ZnO(AZO)^[13-15] 以及 F-SnO₂(FTO)^[16] 这三种为

代表的 n 型 TCO 材料已经形成一定的商业化应用, 而 p 型 TCO 材料由于掺杂困难、电导率低等限制因素, 其性能还未达到商业化应用要求^[17-19]. 在 n 型 TCO 材料中, ITO 的光电性能最为优异^[20,21], 但其主要原材料铟是一种稀有金属, 在地球中含量较低, 且相对分散, 随着工业需求增大, 铟的价格愈加昂贵, 对透明导电材料的应用形成了一定的限制^[22]; 相比而言, AZO 和 FTO 的原材料价格低廉, 透明性良好, 但这两者的电导率却不及 ITO. 因此, 寻找价格低廉、性能优异的 TCO 材料依旧是透明导电材料重点关注的研究方向^[23,24]. 近年来, 属于钙钛矿结构的 SrSnO₃ 半导体由于带隙宽、价格低廉、载流子迁移率高以及光学性能优异^[25-28], 引起了人们的关注. 实验上可以通过脉冲激光沉积、磁控溅射等方法制备 SrSnO₃ 薄膜^[29-32]. 实验研究发现, 在 SrSnO₃ 中, La 元素取代部分 Sr 元素可以

* 国家自然科学基金 (批准号: 61964002) 和广东省基础与应用基础研究基金粤桂联合基金 (批准号: 2020A1515410008) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: danhuang@gxu.edu.cn

促进 n 型电导率, 掺杂后利用紫外可见光吸收光谱法测量出光学带隙为 3.87—3.97 eV, 表现出良好的透明性^[33]. 通过脉冲激光沉积, 在氧化镁衬底上生长的 Ta 掺杂 SrSnO₃ 薄膜透光率可达 90% 以上, 在不同的 Ta 掺杂浓度下, 样品光学带隙为 4.45—4.63 eV, 其载流子迁移率也得到了一定的提升^[28].

在本工作中, 通过第一性原理计算, 采用杂化密度泛函 Heyd-Scuseria-Ernzerhof(HSE06) 计算了 SrSnO₃ 的电子结构(能带、态密度、光学性质、载流子有效质量等), 本征缺陷(替位: Sr_{Sn}, Sn_{Sr}; 空位: V_{Sr}, V_{Sn}, V_O; 填隙: Sr_i, Sn_i, O_i)以及外界掺杂缺陷(Li, Na, K, Al, Ga, In 取代 Sr 原子; Al, Ga, In, P, As, Sb 取代 Sn 原子; N, F 取代 O 原子)的缺陷形成能, 并对其电导机制进行了一定的探讨. 计算结果表明, SrSnO₃ 是一种基础带隙为 3.55 eV、光学带隙为 4.10 eV 的间接带隙半导体, 具有良好的透明性, 电子的有效质量轻, 有利于实现 n 型电导; 通过对缺陷形成能的分析, 发现在富金属贫氧条件下, As, Sb 掺杂 SrSnO₃ 可以促进 n 型电导率; 通过带边能量位置的计算, 发现 SrSnO₃ 的价带顶位于 -7.5 eV 处, 导带底位于 -4.0 eV 处, 其导带底位置较低易于 n 型掺杂. 最后综合考虑, Sb 掺杂 SrSnO₃ 是一种非常有前景的廉价 n 型透明导电材料.

2 计算细节

本研究工作以密度泛函理论为基础^[34,35], 所有计算均在 VASP 软件中进行^[36]. 为了使带隙宽度和缺陷形成能等更加精确, 所有计算均使用杂化 HSE06 泛函^[37].

在 HSE06 杂化泛函中, 交换关联能采用 Hartree-Fock 方法与 PBE 交换关联能相混合的方式. 交换能 E_x 被分为了短程与长程两部分, 短程部分(short range, SR)采用一定比例的非局域 Hartree-Fock 交换能与 PBE 交换能的短程部分相混合, 而长程交换能(long range, LR)和关联能 E_c 则全部采用 PBE 泛函. 具体可以公式表示为

$$E_{xc}^{HSE06} = \alpha E_x^{HF, SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{PBE, SR}(\omega) + E_x^{PBE, LR}(\omega) + E_c^{PBE}, \quad (1)$$

其中 α 为 Hartree-Fock 方法的混合占比参数, 取为默认值 25%; ω 为区分长程相互作用的屏蔽长度, 取为默认值 0.2 Å⁻¹. 所有计算截断能均设置

为 500 eV. 对单胞模型, k 点取为以 Γ 点为中心的 $4 \times 4 \times 3$ 网格, 优化后的晶格常数为 $a = 5.70$ Å, $b = 5.73$ Å, $c = 8.07$ Å, 与实验值 $a = 5.709$ Å, $b = 5.703$ Å, $c = 8.065$ Å 结果一致^[38]. 纯净的 SrSnO₃ 单胞包含 20 个原子, 空间群为 $Pnma$, 晶体结构如图 1 所示, Sr 原子在八个氧原子的间隙, Sn 在氧八面体中心, 是一种带有畸变的三维钙钛矿结构. 缺陷形成能的计算均在 $2 \times 2 \times 1$ 的超胞中进行, 超胞中共有约 80 个原子, k 点取为 $2 \times 2 \times 2$ 的网格.

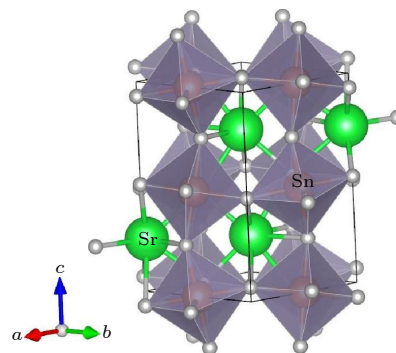


图 1 SrSnO₃ 的单胞结构示意图.

Fig. 1. The crystal structure of SrSnO₃ unit cell.

光学吸收系数通过 (2) 式的运算获得

$$\alpha(\omega) = (\sqrt{2}\omega/c) \cdot \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}. \quad (2)$$

这里 ω 为光子频率, c 为光速. 复介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 可通过在整个布里渊区积分包含跃迁矩阵元权重联合态密度获得. 而其实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 则可根据 $\varepsilon_2(\omega)$ 通过 Kramer-Kronig 关系式获得.

3 结果与讨论

3.1 SrSnO₃ 的电子结构

图 2(a)—(d) 分别展示了 SrSnO₃ 的总态密度图以及 Sr 原子、Sn 原子和 O 原子的分波态密度图. 从图 2 可以看出, Sn-5p 态和 O-2p 态对价带顶均有一定的贡献, 其中 O-2p 态贡献最多, 导带底主要源于 Sn-5s 态. 图 3 为 SrSnO₃ 的价带顶 (VBM) 和导带底 (CBM) 在实空间内的电荷密度分布, 结合图 2 中各原子的分波态密度可以一致的得出, VBM 主要来源于 O-2p 态, Sn-5p 态也有一小部分贡献, CBM 主要来源于 Sn-5s 态, O-2p 态也有小部分贡献.

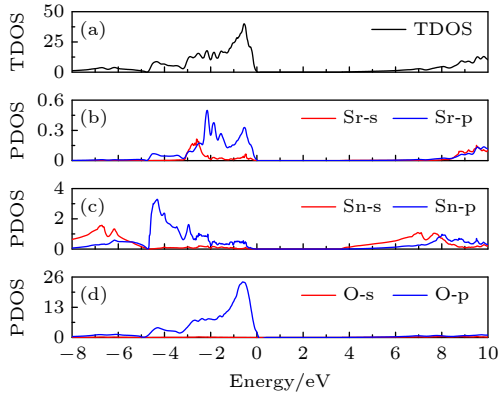


图2 SrSnO₃的总态密度(a), Sr原子(b), Sn原子(c)以及O原子(d)的分波态密度. 体系费米能级设为零

Fig. 2. The total density of states (TDOS) (a), partial density of states (PDOS) of Sr (b), Sn (c) and O (d) in SrSnO₃. The Fermi energy level is set to zero.

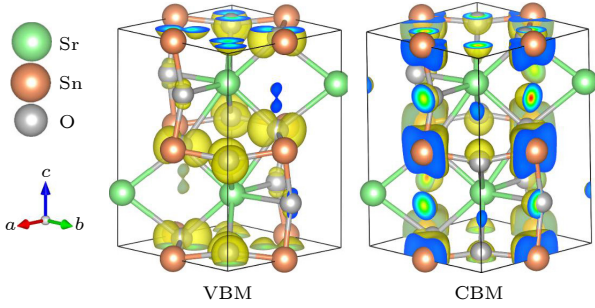


图3 SrSnO₃中价带顶和导带底的电荷密度实空间分布

Fig. 3. The electronic charge densities of the VBM and CBM in SrSnO₃.

图4(a)是SrSnO₃的能带结构, VBM位于高对称点S点, CBM位于高对称点的Γ点, 可以看出SrSnO₃是一个间接带隙半导体, 通过HSE06泛函所计算的基础带隙值为3.55 eV. 在能带图中, VBM附近能带非常平缓, 局域性较高, 这与O-2p轨道的局域性有关, 而CBM附近能带则比较离散, 原因是其主要来源于离散的Sn-5s轨道. 通过图4(a)的能带图可以大致判断, 处在价带顶附近的空穴载流子有效质量会偏大, 而导带底附近电子的有效质量较小, 有利于实现n型电导. 对于TCO材料来说, 载流子的有效质量是衡量材料电导率的一个重要的参数. 有效质量可以对价带或导带边的E(k)求二阶导数后近似求得, 计算公式为

$$\frac{1}{m^*} = \frac{\partial^2 E(k)}{\hbar^2 \partial k^2}. \quad (3)$$

材料的电导率与载流子迁移率成正比, 而载流子迁移率与有效质量成反比, 因此, 可以通过有效质量的计算从而对材料的电导率形成一定的认识.

根据(1)式, 计算出中电子和空穴的有效质量如表1所列, 计算结果与能带图的判断一致. 电子有效质量沿各方向均比较小且具有一定的各向同性, 这也与离散的Sn-5s轨道贡献有关, 而空穴有效质量明显大于电子有效质量且各向异性, 这也与O-2p轨道的局域性、方向性有关. 图4(b)是SrSnO₃的光吸收系数, 彩色区域表示为太阳光谱中的可见光范围, 计算得出SrSnO₃的光带隙为4.10 eV, 在可见光区域不会产生光吸收, 具有良好的透明性, 这也与实验上报道的SrSnO₃的光学带隙值4.1 eV^[39,40]相一致. 根据以上分析, SrSnO₃有成为n型TCO材料的潜能.

表1 SrSnO₃中电子和空穴的有效质量 (单位: m_0)

Table 1. Effective masses of electrons and holes in SrSnO₃ (in: m_0).

有效质量	电子	空穴
m_{001}^*	0.36	1.72
m_{010}^*	0.32	0.44
m_{100}^*	0.36	0.48

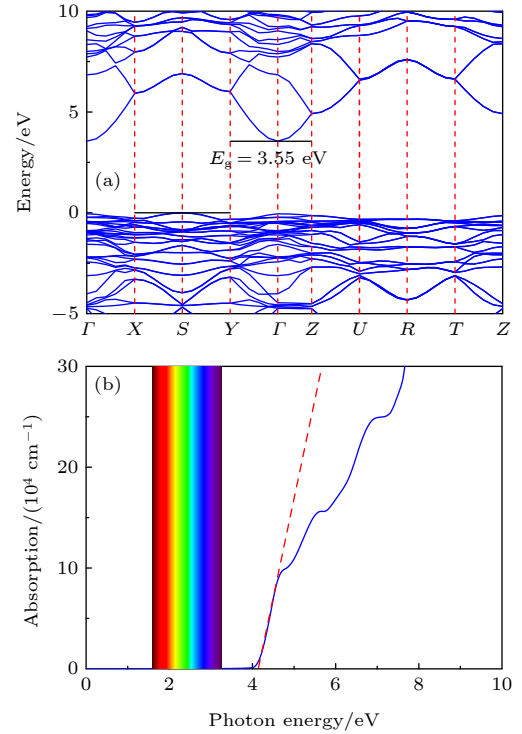


图4 SrSnO₃的能带结构(a)和光吸收系数(b). 图(b)中彩色区域可见光谱范围, SrSnO₃在可见光谱基本无光吸收, 说明其具有较好的透明性

Fig. 4. The band structure (a) and the absorption coefficients (b) of SrSnO₃. Colorful regions in figure b are the range of visible light spectrum. SrSnO₃ cannot absorb light at the range of visible light spectrum, which stands for it has a good transparency.

3.2 缺陷形成能计算方法及 SrSnO₃ 在相对化学势空间的稳定区域

采用超晶胞模型, 根据如下公式可以获得缺陷形成能^[41]:

$$\begin{aligned} \Delta H(\alpha, q) = & E_{\text{tot}}(\alpha, q) - E_{\text{tot}}(\text{perfect}) \\ & + \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\Delta\mu_{\alpha} + \mu_{\alpha}) \\ & + q(E_{\text{v}} + E_{\text{f}} + \Delta V), \end{aligned} \quad (4)$$

其中 $E_{\text{tot}}(\alpha, q)$ 为缺陷带有电荷量 q 时的超胞总能量; $E_{\text{tot}}(\text{perfect})$ 表示相应完整晶体的总能量. n_{α} 代表缺陷原子的数量, 给超胞中放一个原子时 $n_{\alpha} = -1$, 从超胞中拿走一个原子时 $n_{\alpha} = 1$. μ_{α} 为单质元素的化学势, 可以通过计算单质金属 Sr, Sn 以及氧气 O₂ 的能量获得, $\Delta\mu_{\alpha}$ 表示各元素相对其单质的相对化学势; E_{v} 和 E_{f} 分别为无缺陷系统的 VBM 值以及所研究材料的费米能级; ΔV 为完整晶体和缺陷系统之间的静电势修正 (ΔV): $\Delta V = V_0^{\text{defect}} - V_0^{\text{perfect}}$, 同时我们还对带电缺陷考虑了镜像电荷修正^[42]: $\frac{2}{3} n^2 \frac{E_{\text{wald}}}{\epsilon_0}$ (此处 ϵ_0 取实验中 SrSnO₃ 的静态介电常数^[43]). Lany 和 Zunger^[42] 曾对带电缺陷的形成能进行了收敛性测试, 他们发现再进行静电势修正和镜像电荷修正后, 采用 64 个原子左右的晶格进行缺陷形成能计算已能达到较好收敛标准.

为了使 SrSnO₃ 晶格稳定, 元素的相对化学势应满足:

$$\Delta\mu_{\text{Sr}} + \Delta\mu_{\text{Sn}} + 3\Delta\mu_{\text{O}} = \Delta H(\text{SrSnO}_3) = -11.63 \text{ eV}. \quad (5)$$

为了避免单质的析出, 元素的相对化学势要小于等于零, 即:

$$\Delta\mu_{\text{Sr}} \leq 0, \quad \Delta\mu_{\text{Sn}} \leq 0, \quad \Delta\mu_{\text{O}} \leq 0. \quad (6)$$

元素相对化学势同时受到竞争化合物的限制, 为了避免杂质相的形成, SrSnO₃ 中的各元素相对化学势还要满足以下条件:

$$\Delta\mu_{\text{Sr}} + \Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H(\text{SrO}) = -5.53 \text{ eV}, \quad (7)$$

$$\Delta\mu_{\text{Sn}} + \Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H(\text{SnO}) = -2.56 \text{ eV}, \quad (8)$$

$$\Delta\mu_{\text{Sr}} + 2\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H(\text{SrO}_2) = -5.77 \text{ eV}, \quad (9)$$

$$\Delta\mu_{\text{Sn}} + 2\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H(\text{SnO}_2) = -5.29 \text{ eV}, \quad (10)$$

$$\Delta\mu_{\text{Sr}} + \Delta\mu_{\text{Sn}} \leq \Delta H(\text{SrSn}) = -1.38 \text{ eV}, \quad (11)$$

$$\Delta\mu_{\text{Sr}} + 3\Delta\mu_{\text{Sn}} \leq \Delta H(\text{SrSn}_3) = -1.23 \text{ eV}, \quad (12)$$

$$2\Delta\mu_{\text{Sr}} + \Delta\mu_{\text{Sn}} \leq \Delta H(\text{Sr}_2\text{Sn}) = -11.71 \text{ eV}, \quad (13)$$

$$3\Delta\mu_{\text{Sr}} + 5\Delta\mu_{\text{Sn}} \leq \Delta H(\text{Sr}_3\text{Sn}_5) = -4.47 \text{ eV}, \quad (14)$$

$$5\Delta\mu_{\text{Sr}} + 3\Delta\mu_{\text{Sn}} \leq \Delta H(\text{Sr}_5\text{Sn}_3) = -5.24 \text{ eV}, \quad (15)$$

$$2\Delta\mu_{\text{Sr}} + \Delta\mu_{\text{Sn}} + 4\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H(\text{Sr}_2\text{SnO}_3) = -17.34 \text{ eV}, \quad (16)$$

$$3\Delta\mu_{\text{Sr}} + \Delta\mu_{\text{Sn}} + \Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H(\text{Sr}_3\text{SnO}) = -7.66 \text{ eV}. \quad (17)$$

通过上述竞争条件的限制, 可以得到 SrSnO₃ 稳定生长的各元素相对化学势范围, 如图 5 中的淡黄色区域所示. A, B, C, D 四个点代表相对化学势能取到的四个极限条件, 与不同样品制备环境相对应. A 和 B 为富氧贫金属状态, C 和 D 表示贫氧条件. 之后在计算本征缺陷和外界掺杂的缺陷形成能时, 都基于这四个极限条件下各元素的相对化学势.

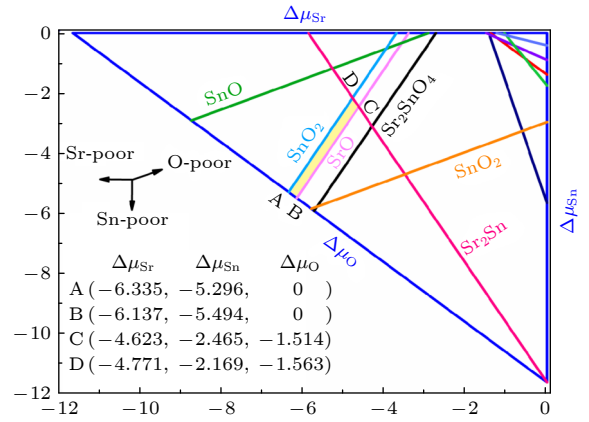


图 5 形成稳定 SrSnO₃ 允许的相对化学势范围 (图中淡黄色区域). A—D 点分别代表四个不同的相对化学势极限条件

Fig. 5. Allowed relative chemical potential region (faint yellow area) for a stable SrSnO₃. Points A—D represent four different chemical potential limit conditions.

3.3 本征缺陷形成能的计算

为了预估 SrSnO₃ 的电导类型并探讨其相应电导的来源, 首先对其本征缺陷形成能进行了计算. 图 6 表示 SrSnO₃ 中各本征缺陷 (Sr_{Sn}, Sn_{Sr}, V_{Sr}, V_{Sn}, V_O, Sr_i, Sn_i, O_i) 的缺陷形成能, A, B 两点表示富氧条件 ($\Delta\mu_{\text{O}} = 0$), C, D 两点代表 Sr 和 Sn 两种金属比较充足但贫氧条件.

整体而言, 如图 6 所示, 在贫氧条件下 (C, D 点), 最低 n 型缺陷的缺陷形成能相对最低 p 型缺陷的缺陷形成能低, 材料整体的费米能级会钉扎在最低 n 型缺陷与最低 p 型缺陷的缺陷形成能曲线的交点附近, 所以此时材料的费米能级会在禁带中央的上方, 材料具有 n 型电导. 氧空位 (V_O) 和 Sn 替代 Sr (Sn_{Sr}) 为其电导的主要来源, 但它们的过渡能

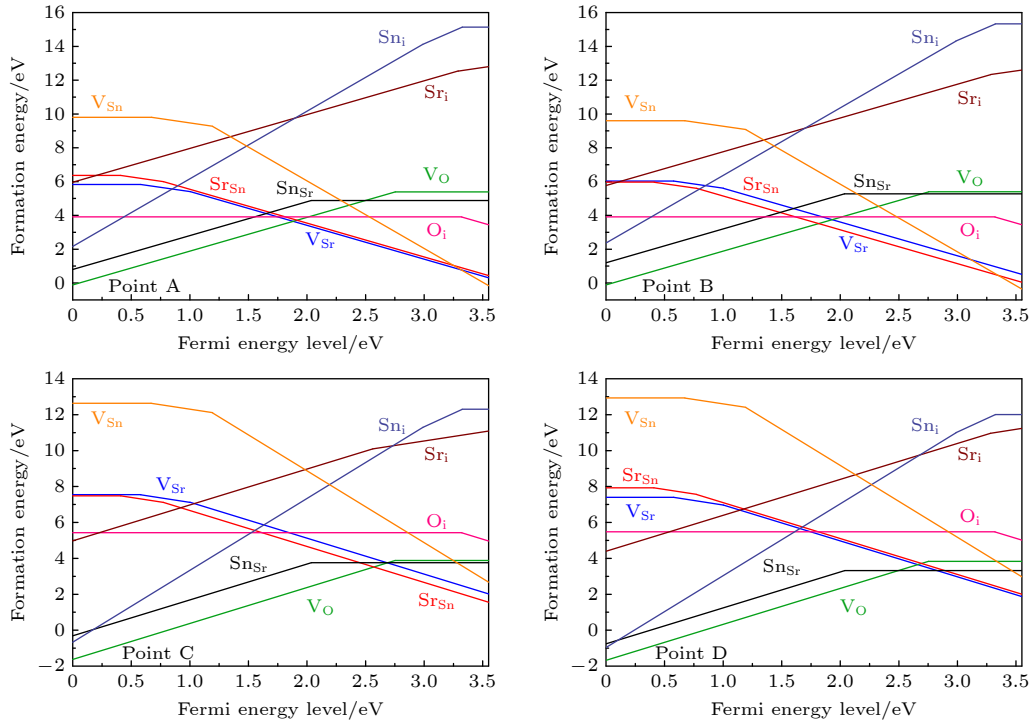


图 6 SrSnO_3 中本征缺陷的缺陷形成能, A—D 点分别代表不同的相对化学势极限条件, 对应不同的实验制备环境

Fig. 6. Defect formation energies of intrinsic defects in SrSnO_3 . Points A—D represent different chemical potential limit conditions, which is corresponding to the different preparation environments for experiments.

级都相对较深, 难以有效地电离形成高浓度的电子密度. 这也与实验观测到 SrSnO_3 薄膜中一定浓度的氧空位相一致^[44], 计算得到的 Sn_{Sr} 深过渡能级也与其他计算研究结果相一致^[45]. 另外两种 n 型缺陷 Sn 填隙 (Sn_i) 及 Sr 填隙 (Sr_i) 虽过渡能级较浅, 但其缺陷形成能却很高, 也难产生高浓度的缺陷从而对 n 型电导产生较大的贡献, 由此可知, 在贫氧态下, 样品能获得 n 型电导, 但其电导性能应该很低. 在富氧条件下 (A, B 点), 最低 n 型缺陷的缺陷形成能与最低 p 型缺陷的缺陷形成能基本相当, 它们形成的交点靠近禁带中央, 材料难以产生具有一定性能的电导, 将具有较高的电阻. 因此, 本征的 SrSnO_3 半导体虽具有良好的透光性, 但电导率却很低, 需要进一步通过外界掺杂来提升它的电导率.

3.4 SrSnO_3 的外界元素掺杂及电导性能机制的探讨

在本征缺陷的基础上, 进一步探讨了通过外界元素掺杂增强 SrSnO_3 电导率的可能性. 分别考虑了对 Sr, Sn, O 这三种元素进行替代掺杂计算, 包括施主型掺杂 (Al_{Sr} , Ga_{Sr} , In_{Sr} , P_{Sn} , As_{Sn} , Sb_{Sn} , F_{O})

和受主型掺杂 (Li_{Sr} , Na_{Sr} , K_{Sr} , Al_{Sn} , Ga_{Sn} , In_{Sn} , N_{O}). 在考虑这些外界元素掺杂时, 它们的相对化学势尽可能的取为最大值, 以保证掺杂源的充分, 但掺杂元素的相对化学势也受到析出竞争相的限制, 如下不等式所示:

$$2\Delta\mu_{\text{Li}} + \Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H(\text{Li}_2\text{O}) = -5.51 \text{ eV}, \quad (18)$$

$$2\Delta\mu_{\text{Na}} + \Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H(\text{Na}_2\text{O}) = -3.79 \text{ eV}, \quad (19)$$

$$2\Delta\mu_{\text{K}} + \Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H(\text{K}_2\text{O}) = -2.86 \text{ eV}, \quad (20)$$

$$2\Delta\mu_{\text{Al}} + 3\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H(\text{Al}_2\text{O}_3) = -15.90 \text{ eV}, \quad (21)$$

$$2\Delta\mu_{\text{Ga}} + 3\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H(\text{Ga}_2\text{O}_3) = -9.99 \text{ eV}, \quad (22)$$

$$2\Delta\mu_{\text{In}} + 3\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H(\text{In}_2\text{O}_3) = -8.21 \text{ eV}, \quad (23)$$

$$2\Delta\mu_{\text{P}} + 5\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H(\text{P}_2\text{O}_5) = -14.78 \text{ eV}, \quad (24)$$

$$2\Delta\mu_{\text{As}} + 3\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H(\text{As}_2\text{O}_3) = -6.20 \text{ eV}, \quad (25)$$

$$\Delta\mu_{\text{Sb}} + 2\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H(\text{SbO}_2) = -4.22 \text{ eV}, \quad (26)$$

$$3\Delta\mu_{\text{Sn}} + 4\Delta\mu_{\text{N}} \leq \Delta H(\text{Sn}_3\text{N}_4) = -8.61 \text{ eV}, \quad (27)$$

$$\Delta\mu_{\text{Sr}} + 2\Delta\mu_{\text{F}} \leq \Delta H(\text{SrF}_2) = -12.27 \text{ eV}. \quad (28)$$

图 7 为在 A—D 点不同相对化学势极限条件下, 计算得到的施主掺杂的缺陷形成能. 从图 7 可以发现, 所有的 n 型外界元素掺杂缺陷均有较浅的

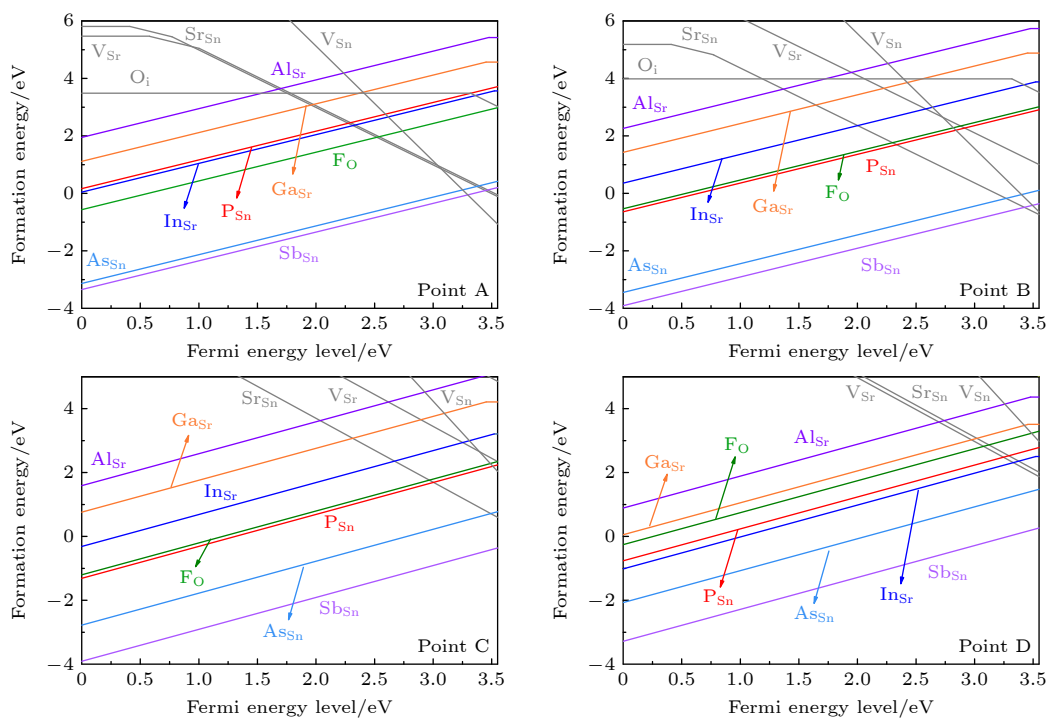


图 7 在不同相对化学势条件下, 各外界掺杂施主型缺陷的缺陷形成能. 灰色的线条表示为可能产生补偿作用的 p 型本征缺陷的缺陷形成能

Fig. 7. The defect formation energies of external donor defects under different relative chemical potential conditions. The grey lines represent the defect formation energies of p-type intrinsic defects which may lead to a carrier compensation effect.

过渡能级, 但是 Al, Ga, In 掺杂 Sr 位 (Al_{Sr} , Ga_{Sr} , In_{Sr}), P 掺杂 Sn 位 (P_{Sn}), F 掺杂 O 位 (F_{O}) 的形成能比较高, p 型本征缺陷 V_{Sr} , V_{Sn} , Sr_{Sn} 会对电子载流子浓度产生补偿作用, 对 n 型电导率增大形成一定限制. 在富金属贫氧 (C 和 D 点) 条件下, As 和 Sb 取代 Sn 元素 (As_{Sn} , Sb_{Sn}), 具有较低的形成能, 此时起到补偿效应的 p 型缺陷主要是 Sr_{Sn} 及 V_{Sr} , 这也其他计算结果展示的贫氧态下 p 型补偿缺陷相一致^[45]. 但由于 p 型本征缺陷的形成能在贫氧态下对比 As_{Sn} , Sb_{Sn} 还相对较高, 对它们的补偿作用也有限, 它们能够形成高浓度的掺杂并有效的电离出载流子, 形成高的电子浓度及 n 型电导, 从而成为 n 型透明导电材料. 考虑到 As 的毒性, Sb 掺杂 SrSnO_3 更具研究前景, 可视为有前景的 n 型透明导电氧化物研究体系.

p 型外界掺杂缺陷, 分别包括 Li, Na, K 掺杂 Sr 位 (Li_{Sr} , Na_{Sr} , K_{Sr}), Al, Ga, In 掺杂在 Sn 位 (Al_{Sn} , Ga_{Sn} , In_{Sn}) 及 N 掺杂 O 位 (N_{O}). 图 8 表示受主缺陷在不同相对化学势条件下的缺陷形成能, 同时, 可能形成补偿作用的 n 型本征缺陷形成能也在图中用灰色线条表示. 从图 8 中可以看出, K_{Sr} 的形成能在这些 p 型缺陷中是相对最低的, 而氧空

位对 p 型掺杂起到补偿作用. 特别是在富金属贫氧 (C 和 D 点) 条件下, 氧空位缺陷形成能与外界掺杂 p 型缺陷的形成能所形成的交点接近禁带中央, 材料的费米能级也会钉扎在此附近, 难以形成有效的电导. 而在富氧条件下 (A, B 点), 氧空位的形成能上升, 其与 p 型缺陷形成的交点也会向 VBM 方向移动, 而最靠近 VBM 的交点为 K_{Sr} 与 V_{O} 在 VBM 上方的 0.5 eV 左右形成交点, 这也是最有效 p 型掺杂缺陷能够使费米能级最为靠近 VBM 的位置, 此时材料能够形成一定的 p 型电导, 但由于费米能级距离 VBM 位置还相对较远, 形成的 p 型电导性能相对较低. 因此, 在 SrSnO_3 中难以产生高性能的 p 型电导.

从以上讨论可以看出, SrSnO_3 可以通过 As 及 Sb 掺杂获得优异的 n 型电导, 而难以获得较好的 p 型电导. 为了进一步探究 SrSnO_3 中掺杂不对称性的原因, 我们根据元素的电负性可得材料的电离势^[46], 随后代入其带隙值得得 SrSnO_3 的带边能量位置, 并与已知的 n 型 (SnO_2 , In_2O_3) 和 p 型 (CuI , Cu_2O) 宽禁带半导体材料相对比^[45–47]. 图 9 表示 SnO_2 , In_2O_3 , SrSnO_3 , CuI 及 Cu_2O 宽禁带半导体的带边能量位置, 其带隙值分别为 3.52 eV, 3.73 eV,

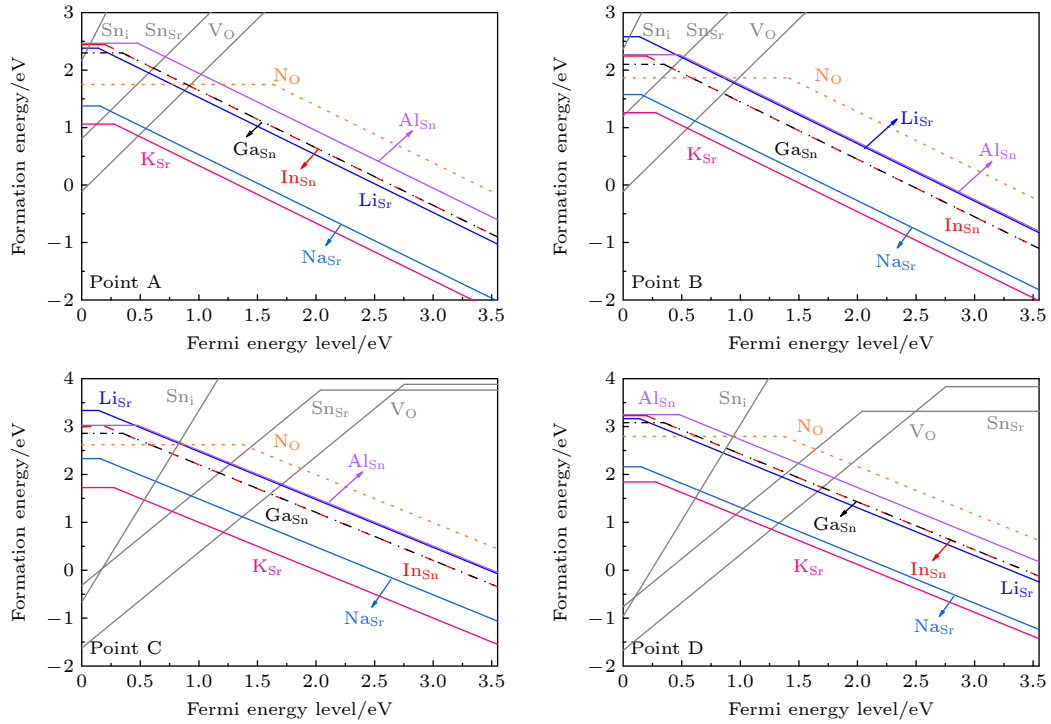


图 8 在不同相对化学势条件下, 各外界掺杂受主型缺陷的缺陷形成能. 灰色的线条表示为可能产生补偿作用的 n 型本征缺陷的缺陷形成能

Fig. 8. The defect formation energies of external acceptor defects under different relative chemical potential conditions. The grey lines represent the defect formation energies of n-type intrinsic defects which may lead to a carrier compensation effect.

3.55 eV, 3.10 eV 以及 2.02 eV^[47–49]. 图 9 中可以看出, n 型 TCO 材料的 CBM 都比 p 型低, SnO_2 的导带底能量约为 -4.6 eV, In_2O_3 的导带底位于 -4.8 eV, SrSnO_3 的导带底为 -4.0 eV. 而 p 型宽禁带半导体材料价带顶的能量位置与 n 型 TCO 材料相比都比较高, CuI 和 Cu_2O 的价带顶能量位置

分别为 -5.20 eV 和 -5.26 eV, 而 SrSnO_3 的价带顶所在能量位置为 -7.5 eV, 明显低于两种 p 型的铜基化合物. 事实上, 大量的研究表明^[50,51] 低 CBM 的半导体化合物容易实现 n 型掺杂, 高 VBM 的半导体化合物中容易实现 p 型掺杂. 对于宽禁带半导体而言, 由于具有较宽的禁带宽度, 难以同时具有高的 VBM 和较低的 CBM, 这也意味着宽禁带半导体难以同时实现高性能的 n 型和 p 型的掺杂, 符合掺杂限度规则的规律^[52]. 而 SrSnO_3 同时具有较低的 VBM 及 CBM, 这也解释了其难于 p 型掺杂而能具有良好 n 型电导的原因.

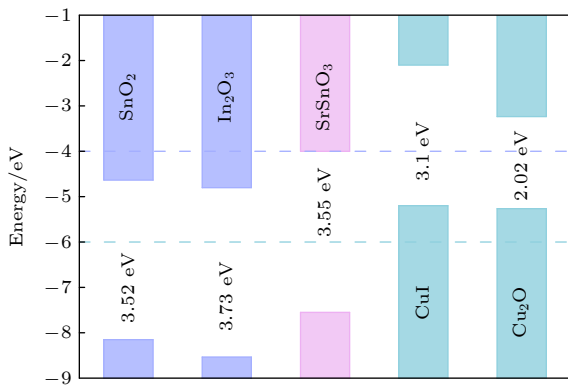


图 9 一系列宽禁带半导体材料 SnO_2 , In_2O_3 , SrSnO_3 , CuI 和 Cu_2O 的带边能量位置对比, 带隙宽度分别为 3.52 eV, 3.73 eV, 3.55 eV, 3.1 eV 以及 2.02 eV

Fig. 9. The band-edge energy positions among a series of wide band gap semiconductors: SnO_2 , In_2O_3 , SrSnO_3 , CuI and Cu_2O . The band gaps of them are 3.52 eV, 3.73 eV, 3.55 eV, 3.1 eV and 2.02 eV, respectively.

4 总 结

通过第一性原理的计算, 得出 SrSnO_3 是钙钛矿结构的间接带隙半导体, 基础带隙宽度为 3.55 eV, 光学带隙为 4.10 eV, 价带顶主要来源于比较局域的 O-2p 态, 导带底主要由 Sn-5s 态贡献, 电子的有效质量轻, 有利于实现 n 型电导. 光学性质的计算表明 SrSnO_3 具有良好的透明性. 通过对缺陷形成能的计算, 发现本征的 SrSnO_3 很难产生高效的 n 型或 p 型电导; 通过对 Sr, Sn 和 O 三个

位置的外界元素掺杂计算, 发现在贫氧的条件下, As 和 Sb 掺杂 SrSnO_3 中的 Sn 位可以产生浅的过渡能级, 并具有较低的缺陷形成能, 能提高了 SrSnO_3 的 n 型电导, 而高性能的 p 型电导难以通过外界掺杂获得. 通过对 SrSnO_3 和其他 n 型 TCO 材料、p 型宽禁带半导体材料的带边能量位置的对比, 发现 SrSnO_3 的价带顶和导带底均较低, 这是 SrSnO_3 可以实现 n 型掺杂而难以实现 p 型掺杂的原因. 综合考虑后, Sb 掺杂 SrSnO_3 更加研究前景, 可以视为一种有前景的 n 型廉价透明导电材料.

参考文献

- [1] Bitla Y, Chu Y H 2020 *Nanoscale* **12** 18523
- [2] Stadler A 2012 *Materials* **5** 661
- [3] Cho H, Jeong S H, Park M H, Kim Y H, Wolf C, Lee C L, Heo Jin H, Sadhanala A, Myoung N, Yoo S, Im Sang H, Friend Richard H, Lee T W 2015 *Science* **350** 1222
- [4] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, Docampo P, Higler R, Deschler F, Price M, Sadhanala A, Pazos L M, Credgington D, Hanusch F, Bein T, Snaith H J, Friend R H 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 687
- [5] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L 2001 *Science* **291** 1947
- [6] Comini E, Faglia G, Sberveglieri G, Pan Z, Wang Z L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1869
- [7] Batzill M, Diebold U 2005 *Prog. Surf. Sci.* **79** 47
- [8] Dou L, Yang Y, You J, Hong Z, Chang W H, Li G, Yang Y 2014 *Nat. Commun.* **5** 5404
- [9] Lee Michael M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami Takurou N, Snaith Henry J 2012 *Science* **338** 643
- [10] Baedeker K 1907 *Ann. Phys.* **327** 749
- [11] Minami T 2008 *Thin Solid Films* **516** 1314
- [12] Minami T 2008 *Thin Solid Films* **516** 5822
- [13] Chen M J, Yang J R, Shiojiri M 2012 *Semicond. Sci. Technol.* **27** 074005
- [14] Du X, Mei Z, Liu Z, Guo Y, Zhang T, Hou Y, Zhang Z, Xue Q, Kuznetsov A Y 2009 *Adv. Mater.* **21** 4625
- [15] Wang Y F, Xie X C, Liu X J, Han B, Wu H H, Lian N N, Yang F, Song Q G, Pei H L, Li J J 2020 *Acta. Phys. Sin.* **69** 197801 (in Chinese) [王延峰, 谢希成, 刘晓洁, 韩冰, 武哈哈, 连宁宁, 杨富, 宋庆功, 裴海林, 李俊杰 2020 *物理学报* **69** 197801]
- [16] Wu F, Tong X, Zhao Z, Gao J, Zhou Y, Kelly P 2017 *J. Alloys Compd.* **695** 765
- [17] Fleischer K, Norton E, Mullarkey D, Caffrey D, Shvets I V 2017 *Materials* **10** 1019
- [18] Zhang K H L, Xi K, Blamire M G, Egdell R G 2016 *J. Phys. Condens. Mater.* **28** 383002
- [19] Cao R, Deng H X, Luo J W 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 24837
- [20] Dixon S C, Scanlon D O, Carmalt C J, Parkin I P 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 6946
- [21] Bel Hadj Tahar R, Ban T, Ohya Y, Takahashi Y 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 2631
- [22] Selopal G S, Milan R, Ortolani L, Morandi V, Rizzoli R, Sberveglieri G, Veronese G P, Vomiero A, Concina I 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **135** 99
- [23] Wang Y F, Zhang X D, Huang Q, Yang F, Meng X D, Song Q G, Zhao Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 247802 (in Chinese) [王延峰, 张晓丹, 黄茜, 杨富, 孟旭东, 宋庆功, 赵颖 2013 *物理学报* **62** 247802]
- [24] Wang Y F, Meng X D, Zheng W, Song Q G, Zhai C X, Guo B, Zhang Y, Yang F, Nan J Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 087802 (in Chinese) [王延峰, 孟旭东, 郑伟, 宋庆功, 翟昌鑫, 郭兵, 张越, 杨富, 南景宇 2016 *物理学报* **65** 087802]
- [25] Ong K P, Fan X, Subedi A, Sullivan M B, Singh D J 2015 *APL Mater.* **3** 062505
- [26] Riza M A, Ibrahim M A, Ahamefula U C, Mat Teridi M A, Ahmad Ludin N, Sepeai S, Sopian K 2016 *Sol. Energy* **137** 371
- [27] Liu Q, Dai J, Zhang X, Zhu G, Liu Z, Ding G 2011 *Thin Solid Films* **519** 6059
- [28] Liu Q, Jin F, Gao G, Wang W 2017 *J. Alloys Compd.* **717** 62
- [29] Kumar Y, Kumar R, Asokan K, Choudhary R J, Phase D M, Singh A P 2021 *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* **32** 11835
- [30] Wei M, Sanchela A V, Feng B, Ikumura Y, Cho H J, Ohta H 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 022103
- [31] Liu Y, Zhou Y, Jia D, Zhao J, Wang B, Cui Y, Li Q, Liu B 2020 *J. Mater. Sci. Technol.* **42** 212
- [32] Rahman A B A, Sarjadi M S, Alias A, Ibrahim M A 2019 *J. Phys:Conf. Ser.* **1358** 012043
- [33] Kumar Y, Kumar R, Choudhary R J, Thakur A, Singh A P 2020 *Ceram. Int.* **46** 17569
- [34] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [35] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [36] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [37] Heyd J, Scuseria G E 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 1187
- [38] Green M A, Prassides K, Day P, Neumann D A 2000 *J. Inorg. Mater.* **2** 35
- [39] Schumann T, Raghavan S, Ahadi K, Kim H, Stemmer S 2016 *J. Vac. Sci. Technol., A* **34** 050601
- [40] Mizoguchi H, Eng H W, Woodward P M 2004 *Inorg. Chem.* **43** 1667
- [41] Zhang S B, Wei S H, Zunger A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075205
- [42] Lany S, Zunger A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 235104
- [43] Singh M K, Hong J W, Karan N K, Jang H M, Katiyar R S, Redfern S A T, Scott J F 2010 *J. Phys. Condens. Matter.* **22** 095901
- [44] Gao Q, Chen H, Li K, Liu Q 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 27503
- [45] KC S, Rowberg A J E, Weston L, Van de Walle C G 2019 *J. Appl. Phys.* **126** 195701
- [46] Putz M V, Russo N, Sicilia E 2005 *Theor. Chem. Acc.* **114** 38
- [47] Huang D, Xu J P, Jiang J W, Zhao Y J, Peng B L, Zhou W Z, Guo J 2017 *Phys. Lett. A* **381** 2743
- [48] Hu S, Xia B, Yan Y, Xiao Z 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 115201
- [49] Schein F L, von Wenckstern H, Grundmann M 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 092109
- [50] Arai T, Iimura S, Kim J, Toda Y, Ueda S, Hosono H 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 17175
- [51] Zhang Z, Guo Y, Robertson J 2022 *Chem. Mater.* **34** 643
- [52] Yan Y, Wei S H 2008 *Phys. Status Solidi B* **245** 641

First-principles study of SrSnO_3 as transparent conductive oxide^{*}

Ding Li-Jie¹⁾²⁾ Zhang Xiao-Tian¹⁾²⁾ Guo Xin-Yi¹⁾²⁾ Xue Yang¹⁾²⁾
 Lin Chang-Qing¹⁾²⁾ Huang Dan^{1)2)†}

1) (*School of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China*)

2) (*Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Novel Energy Materials and Related Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China*)

(Received 29 July 2022; revised manuscript received 15 September 2022)

Abstract

As a wide band gap semiconductor with perovskite structure, SnSnO_3 is regarded as a promising candidate of transparent conductive oxides due to its superior properties like high transparency, non-toxicity and low price. In this work, the electronic structure of SrSnO_3 is obtained through first-principles calculations based on HSE06 hybrid functional. Especially, we investigate the defect formation energy and transition levels of the intrinsic and external defects in SrSnO_3 . The intrinsic defects including the anti-site defects (Sr_{Sn} and Sn_{Sr}), the vacancy defects (V_{Sr} , V_{Sn} , and V_{O}), and the interstitial defects (Sr_{i} , Sn_{i} and O_{i}) are considered while the external doping defects are taken into account, including the substitution of Li, Na, K, Al, Ga, In for Sr site, Al, Ga, In, P, As, Sb for Sn site, and N, P at O site. Subsequently, the suitable doping elements and the corresponding experimental preparation environments are pointed out. Furthermore, we discuss the mechanism of its conductance according to the energy positions of the band edges. Our calculation results demonstrate that SrSnO_3 is an indirect-type semiconductor with a fundamental band gap of 3.55 eV and an optical band gap of 4.10 eV and then has a good visible light transmittance. Its valence band maximum (VBM) comes from O-2p state while its conduction band minimum (CBM) mainly originates from Sn-5s state. In consistent with the delocalized Sn-5s state at CBM, the electron effective mass is light and isotropic, which is beneficial to n-type conductance. The n-type intrinsic defects Sn_{Sr} and V_{O} have lower defect formation energy than the p-type intrinsic defects under O-poor condition while the n-type and p-type defects with low defect formation energy are almost equal under O-rich condition. Moreover, the transition levels of Sn_{Sr} and V_{O} are both deep. Therefore, SrSnO_3 cannot have a good conductance without external doping. Our calculations also demonstrate that it is hard to produce an efficient p-type external doping due to the compensation effect by V_{O} . On the other hand, substitution of As or Sb for Sn site can result in an effective n-type external doping due to their low defect formation energy and shallow transition levels. According to the low energy positions of VBM (−7.5 eV) and CBM (−4.0 eV) of SrSnO_3 , we explain the reason why it is easy to realize an n-type conductance but hard to produce a high-performance p-type conductance, which follows the doping rules for wide band gap semiconductors. Finally, Sb-doped SrSnO_3 is proposed as a promising candidate for n-type transparent conductive materials.

Keywords: first-principles calculations, n-type transparent conductive oxide SrSnO_3 , defect formation energy, band-edge energy position

PACS: 31.15.A−, 61.82.Fk, 61.72.J−, 61.72.−y

DOI: 10.7498/aps.72.20221544

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61964002), and the Joint Fund Project of Guangdong and Guangxi, China (Grant No. 2020A1515410008).

[†] Corresponding author. E-mail: danhuang@gxu.edu.cn

SrSnO₃作为透明导电氧化物的第一性原理研究

丁莉洁 张笑天 郭欣宜 薛阳 林常青 黄丹

First-principles study of SrSnO₃ as transparent conductive oxide

Ding Li-Jie Zhang Xiao-Tian Guo Xin-Yi Xue Yang Lin Chang-Qing Huang Dan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 013101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221544

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221544>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Er³⁺掺杂TiO₂的局域结构及电子性质的第一性原理研究

First-principles calculations of local structure and electronic properties of Er³⁺-doped TiO₂

物理学报. 2022, 71(24): 246102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221847>

三元Nb系和Ta系硼碳化物稳定性和物理性能的第一性原理研究

First-principles calculations of stabilities and physical properties of ternary niobium borocarbides and tantalum borocarbides

物理学报. 2020, 69(11): 116201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200234>

蓝宝石冲击消光晶向效应的第一性原理

Crystal-orientation effects of the optical extinction in shocked Al₂O₃: a first-principles investigation

物理学报. 2020, 69(4): 046201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190955>

W-In体系溶质晶界偏聚行为的第一性原理计算

First-principles calculations of solute-segregation of W-In alloys at grain boundaries

物理学报. 2019, 68(7): 077101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190056>

MoO₃/Si界面区钼掺杂非晶氧化硅层形成的第一性原理研究

First principle study of formation mechanism of molybdenum-doped amorphous silica in MoO₃/Si interface

物理学报. 2019, 68(10): 103101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190067>

稀土掺杂对LiFePO₄性能影响的第一性原理研究

First-principles study of properties of rare-earth-doped LiFePO₄

物理学报. 2021, 70(15): 158203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210227>