

Sb, S 共掺杂 SnO<sub>2</sub> 电子结构的第一性原理分析

丁超 李卫 刘菊燕 王琳琳 蔡云 潘沛锋

First principle study of electronic structure of Sb, S Co-doped SnO<sub>2</sub>

Ding Chao Li Wei Liu Ju-Yan Wang Lin-Lin Cai Yun Pan Pei-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 213102 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181228

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181228>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I21>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[InC<sub>n</sub><sup>+</sup>\(n=1--10\) 团簇的密度泛函理论研究](#)

Density functional theory of InC<sub>n</sub><sup>+</sup>(n=1--10) clusters

物理学报.2018, 67(11): 113101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172662>

[基于密度泛函理论的 C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> 分子外场效应研究](#)

Investigation of external electric field effect on C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> molecule by density functional theory

物理学报.2018, 67(6): 063102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172022>

[5d 过渡金属原子掺杂六方氮化铝单层的磁性及自旋轨道耦合效应: 可能存在的二维长程磁有序](#)

Electronic structures, magnetic properties and spin-orbital coupling effects of aluminum nitride monolayers doped by 5d transition metal atoms: possible two-dimensional long-range magnetic orders

物理学报.2017, 66(6): 063102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.063102>

[IrB 和 IrB<sub>2</sub> 力学性质的第一性原理计算](#)

First-principles calculations of the mechanical properties of IrB and IrB<sub>2</sub>

物理学报.2014, 63(15): 153101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.153101>

[Pd<sub>n</sub>Al<sup>±</sup> \(n=1--8\) 二元团簇的密度泛函理论研究](#)

A density functional theory study of small bimetallic Pd<sub>n</sub>Al<sup>±</sup> (n =1--8) clusters

物理学报.2014, 63(11): 113101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.113101>

Sb, S共掺杂SnO<sub>2</sub>电子结构的第一性原理分析\*丁超<sup>1)</sup> 李卫<sup>1)2)3)†</sup> 刘菊燕<sup>1)</sup> 王琳琳<sup>1)</sup> 蔡云<sup>1)</sup> 潘沛锋<sup>1)</sup>

1) (南京邮电大学电子与光学工程学院、微电子学院, 南京 210023)

2) (东南大学毫米波国家重点实验室, 南京 210096)

3) (南京大学物理学院, 南京 210093)

(2018年6月25日收到; 2018年9月3日收到修改稿)

基于第一性原理的密度泛函理论和平面波超软赝势法, 采用广义梯度近似算法研究了Sb, S两种元素共掺杂SnO<sub>2</sub>材料的电子结构与电学性质. 电子结构表明: 共掺杂后材料仍然为n型导电直接带隙半导体; 电荷密度分布改变, S原子与Sn, Sb原子轨道电子重叠加剧. 能带结构表明, Sb, S共掺SnO<sub>2</sub>在能带中引入新的能级, 能带带隙相比于单掺更加窄化, 费米能级进入导带表现出类金属特性. 电子态密度计算结果进一步证实了电子转移的正确性: 在价带中部, S原子轨道与Sn, Sb轨道发生杂化, 电子转移加剧, 价带顶部被S 3p轨道占据, 提供了更多的空穴载流子, 价带顶上移; 随着S掺杂浓度的增加, 带隙宽度继续减小, 导带逐渐变窄, 导电性能呈现越来越好的趋势.

关键词: 共掺, SnO<sub>2</sub>, 第一性原理, 电子结构

PACS: 31.15.es, 71.20.-b, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.67.20181228

## 1 引言

近年来, 半导体相关领域越来越关注宽带隙半导体材料. 这些材料以其可见光透过率高、热稳定性好、激子束缚能高等优点被应用于透明导电氧化物薄膜<sup>[1,2]</sup>. 主要包括ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>等. 目前市场上主流的透明导电材料是Sn掺杂的In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 但是稀有金属In价格昂贵, 成本太高; 因此, 开发新的材料势在必行, Al掺杂的ZnO<sup>[3]</sup>和Sb掺杂的SnO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>是被广泛认可的替代材料, 但是ZnO材料的自偿性严重, 且p型ZnO的稳定性较差. 相比而言, SnO<sub>2</sub>材料电阻率低, 具有很宽的带隙(3.6 eV), 在紫外-可见光波长区域具有更高的透过率, 且激子束缚能更高(130 meV), 远大于室温下分子的热离化能26 meV, 因此具有良好的化学稳定性. 由于其优良的光电性能, 通过掺杂优化可以应用于气敏传感器<sup>[5-9]</sup>、透明电极<sup>[10,11]</sup>、太阳电池<sup>[12-15]</sup>等技术领域.

SnO<sub>2</sub>晶体中存在的填隙Sn<sup>4+</sup>以及氧空位(V<sub>O</sub>), 使其属于n型半导体材料. 而n型导电机理正是掺入5价的正离子代替Sn<sup>4+</sup>, 从而引入施主能级来提供导电电子. n型掺杂主要有P<sup>[16]</sup>, Sb<sup>[17]</sup>, As<sup>[18]</sup>等, 掺杂之后的SnO<sub>2</sub>材料相比于Si, Ge这些半导体材料导电性能要好很多. 目前, 国内外相关学者对于SnO<sub>2</sub>研究的已经比较成熟, 但市场对于p型导电薄膜需求量也同样庞大. 然而p型掺杂相比于n型掺杂比较难以实现, 稳定性也不理想. 因此Yamamoto和Katayama-Yoshida<sup>[19]</sup>提出共掺理论, 该工艺同时掺入一定量的p型和n型掺杂剂以降低其形成能. 通常, 共掺杂可以有效地提高掺杂剂的溶解度, 通过降低受主和施主的电离能量来增加激活率, 并且在低掺杂浓度下增加载流子迁移率. Villamagua等<sup>[20]</sup>通过Sb, Zn共掺SnO<sub>2</sub>, 发现材料的光学性质得到提升. 逯瑶等<sup>[21]</sup>通过Fe, S共掺SnO<sub>2</sub>来研究其电子结构和光学性质, 发现S的掺入会提升Fe:SnO<sub>2</sub>体系的导电性能. n型Sb掺

\* 国家自然科学基金(批准号: 11504177)、中国博士后科学基金特别资助(批准号: 2018T110480)、江苏省自然科学基金(批准号: BK20171442)和东南大学毫米波国家重点实验室开放基金(批准号: K201723)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liw@njupt.edu.cn

杂和p型S掺杂SnO<sub>2</sub>性能优良,人们已做了大量研究<sup>[22-25]</sup>.但目前,鲜有关于Sb, S共掺杂SnO<sub>2</sub>材料的计算.故本文基于密度泛函的平面波超软赝势法研究Sb, S共掺杂情况下SnO<sub>2</sub>的电学性质.

## 2 SnO<sub>2</sub>模型搭建与计算方法

SnO<sub>2</sub>属于四方晶系,一般研究其金红石结构,其晶体结构如图1所示.其晶格常数为 $a = b = 0.4737 \text{ nm}$ ,  $c = 0.3186 \text{ nm}$ .属于 $D_{4h}$ ,空间群为 $P4_2/mnm$ .其中灰色的原子为Sn,红色的为O,从其晶格结构可以看出,1个Sn原子周围配有6个O原子,构成氧八面体结构.本文采用原子替代的掺杂方法在 $2 \times 2 \times 2$ 的SnO<sub>2</sub>超晶胞结构中,用Sb替代Sn原子, S替代O原子来实现共掺.通过计算比较了最稳定的两种共掺杂结构(图2),在晶胞体心位置用Sb替代Sn,在距离Sb最近的O位置(2.039 Å)用S替代O,与文献<sup>[21]</sup>相符.两种结构Sb的掺杂浓度为6.25%, S的掺杂浓度分别为3.125%和6.25%.采用第一性原理进行模拟,首先对掺杂完成的分子结构进行几何优化计算,采用Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno算法,找到能量最低的稳定结构.然后,用广义梯度近似算法进行计算,设置平面波截断能为36 eV,内应力小于等于0.1 GPa.计算考虑的价电子为Sn  $5s^25p^2$ , O  $2s^22p^4$ , Sb  $5s^25p^3$ , S  $3s^23p^4$ .

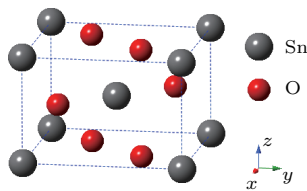


图1 SnO<sub>2</sub>晶体结构

Fig. 1. Crystal structure of SnO<sub>2</sub>.

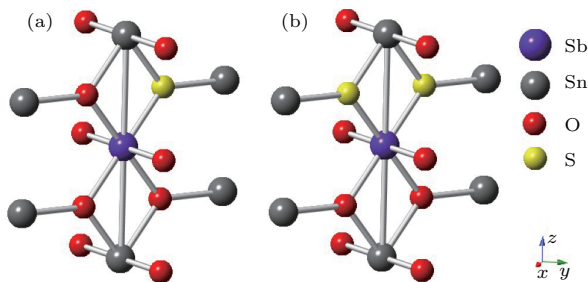


图2 超晶胞掺杂模型 (a) Sb-S掺杂; (b) Sb-2S掺杂

Fig. 2. Supercell doping model: (a) Sb-S doping; (b) Sb-2S doping.

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶格常数与形成能

掺杂前后SnO<sub>2</sub>体系的晶格常数与形成能 $E_f$ 见表1.从表1可以看出,本征SnO<sub>2</sub>的晶格常数( $a = b = 0.4688 \text{ nm}$ ,  $c = 0.3158 \text{ nm}$ )接近于理论值( $a = b = 0.4737 \text{ nm}$ ,  $c = 0.3186 \text{ nm}$ ).随着掺杂原子介入,晶格常数略微变大,且更加接近于理论值,结构变得更加稳定,也证明了这种掺杂方式的可行性,这是由于Sb和S原子半径分别大于Sn和O原子半径,掺杂之后晶格会发生膨胀.

掺杂形成能是用来分析掺杂难易程度的物理量.分别计算了单掺体系和共掺体系的形成能,其中Sb单掺体系的掺杂形成能 $E_f(\text{Sb})$ 计算公式为<sup>[26]</sup>

$$E_f(\text{Sb}) = E_{\text{tot}}(\text{Sn}_{(1-x)}\text{Sb}_x\text{O}_2) + \mu_{\text{Sn}} - E_{\text{tot}}(\text{SnO}_2) - \mu_{\text{Sb}}. \quad (1)$$

同理S单掺体系的掺杂形成能 $E_f(\text{S})$ 的计算公式为

$$E_f(\text{S}) = E_{\text{tot}}(\text{SnO}_{(2-x)}\text{S}_x) + \mu_{\text{O}} - E_{\text{tot}}(\text{SnO}_2) - \mu_{\text{S}}. \quad (2)$$

Sb和S共掺体系的掺杂形成能 $E_f(\text{Sb}, \text{S})$ 的计算公式为<sup>[27]</sup>

$$E_f(\text{Sb}, \text{S}) = E_{\text{tot}}(\text{Sn}_{(1-x)}\text{Sb}_x\text{O}_{(2-y)}\text{S}_y) + \mu_{\text{Sn}} + \mu_{\text{O}} - E_{\text{tot}}(\text{SnO}_2) - \mu_{\text{Sb}} - \mu_{\text{S}}. \quad (3)$$

这里 $E_{\text{tot}}$ 为掺杂体系和纯净体系的总能量; $\mu$ 为各原子的化学势.

通过计算,发现共掺之后体系的掺杂形成能低于单掺的形成能(见表1),掺杂形成能越小,结构越稳定,这说明了两种元素共掺的可能性,且共掺之后的体系比单掺更加稳定.

表1 晶格常数与掺杂形成能

Table 1. Lattice constant and doping formation energy.

体系	$a = b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$E_f/\text{eV}$
SnO <sub>2</sub>	0.4688	0.3158	
Sb:SnO <sub>2</sub>	0.4698	0.3168	5.18
S:SnO <sub>2</sub>	0.4732	0.3176	2.07
Sb-S:SnO <sub>2</sub>	0.4740	0.3185	2.01
Sb-2S:SnO <sub>2</sub>	0.4785	0.3206	1.94

### 3.2 电荷密度分析

电荷密度截面图反映了晶胞中电荷分布的密度情况. 图3为Sb-S和Sb-2S掺杂结构的(110)面的电荷密度. 从图3可以看出, 掺杂Sb和S的SnO<sub>2</sub>电荷密度分布发生了很大改变, 杂质原子周围电子轨道重新分布, Sb与O比Sn与O之间的电荷密度重叠大, S与Sn以及Sb之间的电子云层重叠相比于O更加明显, 电子的共有化程度提高, 金属性增强. 电子云向杂质原子方向聚集, 键合能力增强, 说明了掺杂使得电子转移加剧, 导电性提高. 从图3(b)可以看出, 随着S原子的增多, 电子共有化程度加剧, 导电能力进一步提升. 电子重叠布居, 是指原子之间的电子重叠数, 一般其数值越大, 原子间成键作用越强, 也表明了原子间的电子转移加剧. 表2统计了Sb-S和Sb-2S掺杂体系的电子重叠布居以及原子键长, 其中原子序号对应图3电荷密度中的原子序号. 从表2可以发现, 掺入杂质原子后, Sn原子与O原子之间的键长相比于未掺杂的键长(0.2039 nm)变化非常小, 理论上也说明了该掺杂方法的可行性. 而S原子和Sb, Sn原子之间的键长明显变大, 这主要是由于S<sup>2-</sup>离子半径比O<sup>2-</sup>离子半径略大, 当S占据O位置后, SnO<sub>2</sub>晶格会膨胀. Sb—O之间电子重叠布居值大于Sn—O,

而S与Sb, Sn之间电子重叠布居值相比于O与Sb, Sn之间的值大更多, 这与电荷密度分布图中分析的结果一致, 说明杂质原子进入后, 原子间的电子壳层重叠加剧, 原子间的电子转移加剧, 共有化增强. 随着S掺杂浓度的增加, 电子重叠布居值进一步增大, 导电性能进一步提升.

表2 相关原子间的电子重叠布居和键长(原子序号对应图3电荷密度中的原子序号)

Table 2. Electronic overlapping populations and bond lengths between related atoms (The atomic numeration corresponds to the one indicated in Fig. 3).

	Bond	Population/e	Length/Å
Sb-S	O1—Sn1	0.35	2.06083
	O2—Sn2	0.35	2.06083
	O3—Sn3	0.35	2.06083
	O1—Sb1	0.36	2.03476
	O2—Sb2	0.36	2.03476
	O3—Sb3	0.36	2.03476
	S1—Sb1	0.44	2.26864
S1—Sn4	0.46	2.26864	
Sb-2S	O1—Sn2	0.33	2.09269
	O2—Sn3	0.33	2.09269
	O1—Sb1	0.36	2.02677
	O2—Sb2	0.36	2.02677
	S1—Sn1	0.47	2.30025
	S2—Sn4	0.47	2.30025
	S1—Sb1	0.46	2.29758
	S2—Sb1	0.46	2.29758

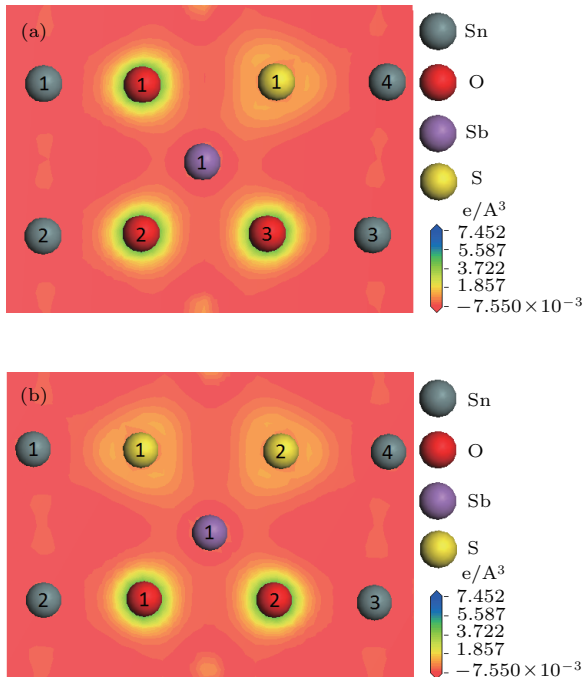


图3 电荷密度 (a) Sb-S掺杂; (b) Sb-2S掺杂  
Fig. 3. Charge density: (a) Sb-S doping; (b) Sb-2S doping.

### 3.3 能带结构分析

图4为本征、单掺和共掺体系的能带结构, 费米能级  $E_F$  选择在 0 eV. 本征SnO<sub>2</sub>的带隙值为 1.039 eV (计算中没有考虑交换关联势的不连续性, 造成带隙普遍低估), 为直接带隙半导体. 掺杂后的能带结构对比本征结构, 能带曲线变得密集且集体往深能级方向移动, 导带明显变窄, 局域性增强. 导带底与价带顶均处在G点位置, 表明掺杂之后仍为直接带隙半导体. 图4(b)为单掺Sb的能带结构, 费米能级进入导带, 带隙值为 0.981 eV, 呈现半金属性, 这与多数研究结果一致. 图4(c)为单掺S, 即掺杂浓度为 3.125%的能带结构, 由于单掺S属于



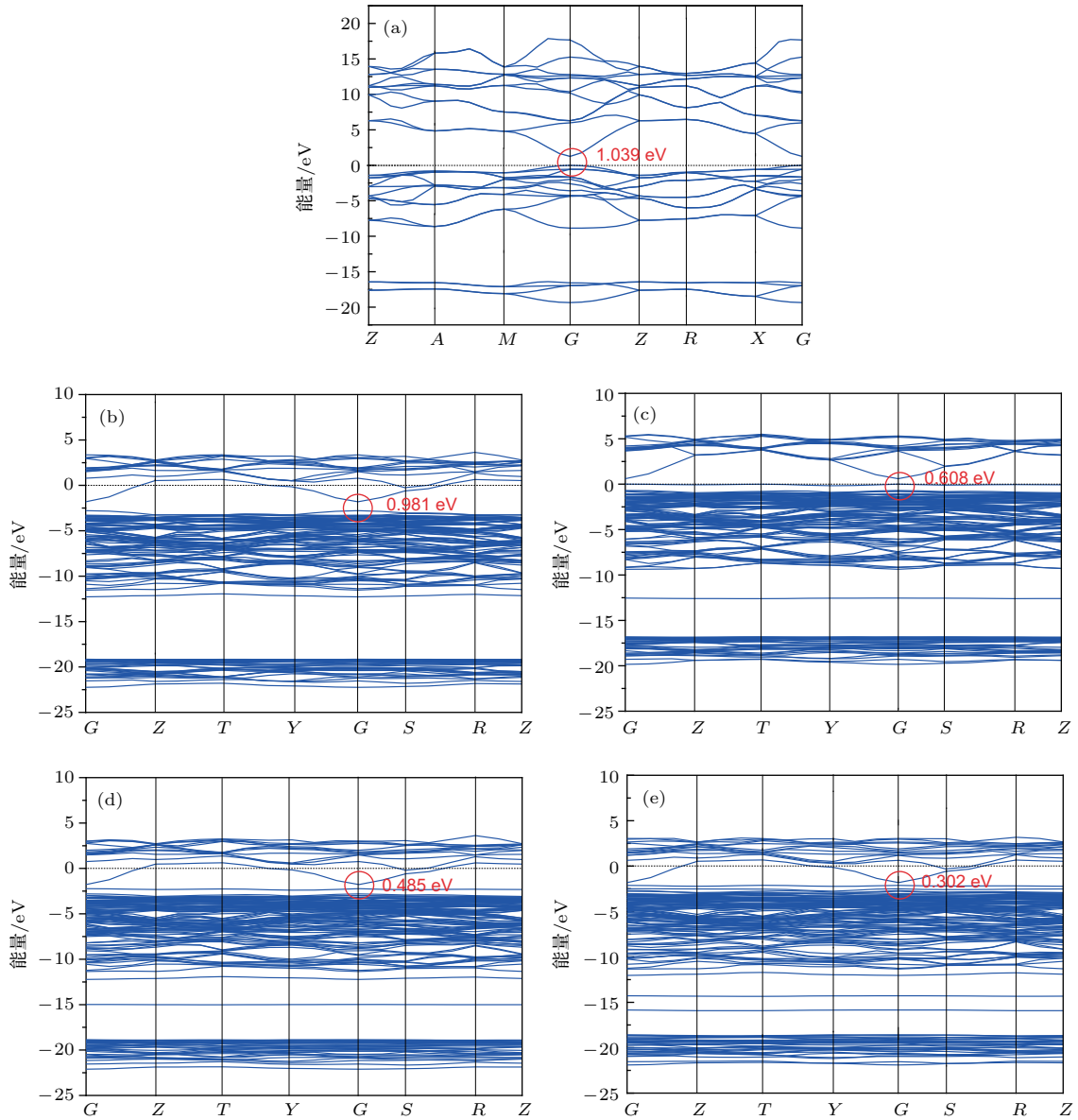


图4 能带结构 (a) 本征 SnO<sub>2</sub>; (b) Sb 单掺; (c) S 单掺; (d) Sb-S 掺杂; (e) Sb-2S 掺杂  
 Fig. 4. Band structure: (a) Intrinsic SnO<sub>2</sub>; (b) Sb doping; (c) S doping; (d) Sb-S doping; (e) Sb-2S doping.

p型掺杂, 费米能级没有进入导带, 而是处于价带顶的杂质能级中, 且在深能级 -12.5 eV 左右位置, 也观察到了杂质能级, 该掺杂体系带隙值为 0.608 eV. 图 4(d) 和图 4(e) 为共掺体系的能带结构, 可以看出共掺之后费米能级进入了导带, 因此材料依然属于 n 型导电, 带隙值为 0.485 eV, 低于单掺体系, 主要是 S 3p 轨道比 O 2p 轨道能级高, 导致价带顶上移, 而导带底没有发生变化, 因此带隙宽度变窄, 受主离子能降低. 随着 S 掺杂浓度的增加, 带隙值变得更小 (0.302 eV), 电子跃迁所需能量也更小, 导电性能更好. 且 Sb-2S 体系中杂质能级多于 Sb-S 体系, 这是由于掺入的两个 S 原子之间电子轨道重叠, 杂质带展宽, 提供了更多的电子态. 由图 5 可以直

观地看出带隙宽度变化趋势.

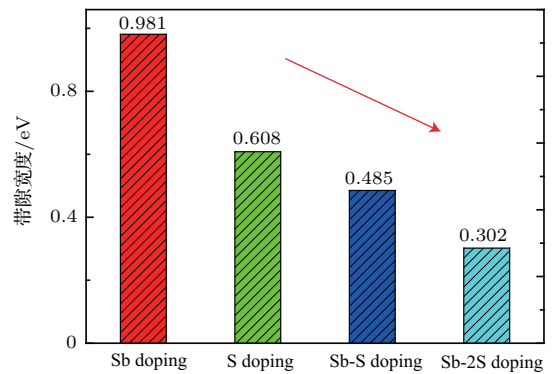


图5 带隙宽度变化趋势  
 Fig. 5. Band gap width trend.

### 3.4 态密度分析

态密度分布是判断导电性能的一个重要因素. 图6为不同掺杂浓度条件下的总态密度与分波态密度曲线, 0 eV为费米能级. 从图6(a)可以看出, 在没有引入S原子掺杂的Sb单掺体系中, 能量在[-10, -3] eV范围内的态密度主要由O 2p, Sn 5p以及少量的Sb 5p轨道提供. 能量在[-3, 0] eV范围内, 即费米能级附近, 价带顶部的态密度由O 2p轨道提供, 而在导带底部, 态密度由Sb 5s与Sn 5s轨道耦合共同提供. 图6(b)为S单掺体系态密度, 可以观察到, 在-12.5 eV的深能级处, S 3s轨道与微量的Sn 5s轨道提供了一个杂质峰, 拓宽了价带的宽度, 在价带顶部即费米能级处, 电子轨道完全

被S 3p态占据, 这是由于价带顶空穴束缚态接近电子束缚态, 不容易电离, 起复合中心的作用. 因此, 在费米能级处形成了一条很窄的深受主能级, 使得空穴数增加, 局域性增强[28]. 图6(c)和图6(d)为Sb, S共掺体系态密度, 在能量为-15 eV能级处, S 3p与Sb 5p轨道杂化形成杂质峰, 随着S掺杂浓度的增加, 可以看出杂质峰宽度变大, 电子态增多(见图6(d)), 这与3.3节能带结构分析结果相一致. 共掺体系中, 价带顶部的态密度由S 3p取代O 2p提供, 因为S 3p轨道能级高于O 2p, 会提供更多的导电空穴, 使价带顶上移, 带隙变小. 导带底部, S 3p与Sb 5s, Sn 5s轨道发生杂化, 导带宽度也随之减小, 电子共有化程度变大, 局域性增强, 导电性能相比单掺提升显著.

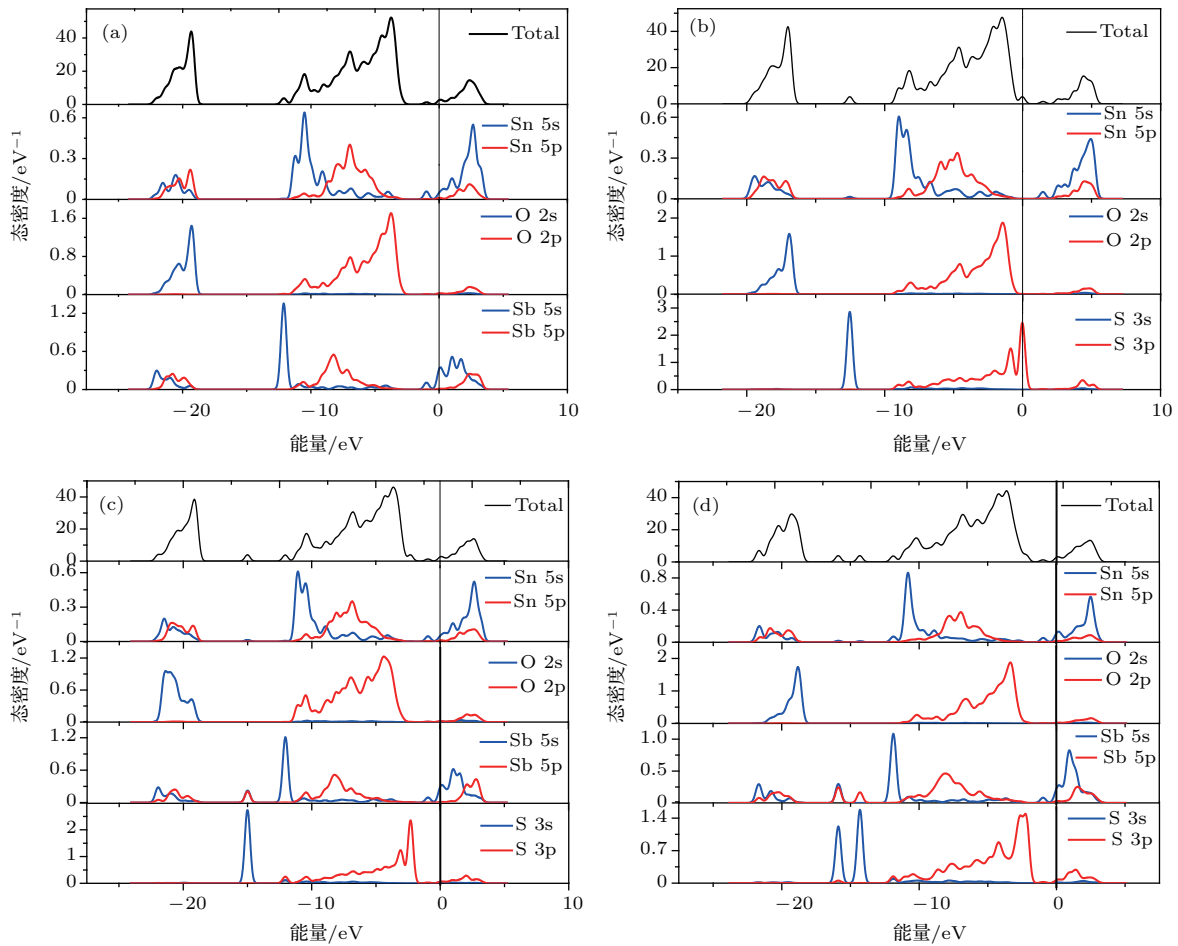


图6 态密度曲线 (a) Sb单掺; (b) S单掺; (c) Sb-S掺杂; (d) Sb-2S掺杂

Fig. 6. Curves of density of states: (a) Sb doping; (b) S doping; (c) Sb-S doping; (d) Sb-2S doping.

## 4 结 论

利用密度泛函理论第一性原理的计算方法研究了不同浓度Sb, S共掺杂SnO<sub>2</sub>材料的电子结构

与电学性质, 包括电荷密度、能带结构和态密度等, 得出如下结果:

- 1) 共掺杂后, 原子间的电子壳层重叠加剧, 共有化增强, 电荷密度增加, 说明载流子浓度增大, 有利于电子的转移, 导电性能提升;

2) SnO<sub>2</sub> 的直接带隙为 1.039 eV, 能带结构显示 Sb, S 共掺之后可以提供杂质能级, 窄化带隙, 且随着 S 掺杂浓度变大, 带隙值进一步减小, 电子跃迁变得更加容易;

3) 共掺体系中, 价带顶部态密度由 S 3p 取代 O 2p 轨道, 提供更多的导电空穴, 使价带顶上移, 带隙变小; S 会与 Sb 发生轨道杂化, 降低导带宽度, 增强局域性, 提升导电性能.

### 参考文献

- [1] Umehara M, Tajima S, Takeda Y, Motohiro T 2016 *J. Alloy. Compd.* **689** 713
- [2] Addonizio M L, Aronne A, Daliento S, Tari O, Fanelli E, Pernice P 2014 *Appl. Surf. Sci.* **305** 194
- [3] Sernelius B E, Berggren K F, Jin Z C, Hamberg I, Granqvist C G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 10244
- [4] Batzill M, Diebold U 2005 *Prog. Surf. Sci.* **79** 47
- [5] Li W, Liu J Y, Ding C, Bai G, Ren Q Y, Li J Z 2017 *Sensors* **17** 2392
- [6] Kolmakov A, Klenov D O, Lilach Y, Stemmer S, Moskovits M 2005 *Nano Lett.* **5** 667
- [7] Barsan N, Schweizer-Berberich M, Gopel W 1999 *Fresen. J. Anal. Chem.* **365** 287
- [8] Barsan N, Weimar U 2003 *J. Phys.: Condens. Mat.* **15** R813
- [9] Leite E R, Weber I T, Longo E, Varela J A 2000 *Adv. Mater.* **12** 965
- [10] Minami T 2005 *Semicond. Sci. Tech.* **20** 35
- [11] Liu H Y, Avrutin V, Izyumskaya N, Ozgur U, Morkoc H 2010 *Superlattice Microst.* **48** 458
- [12] Gubbala S, Chakrapani V, Kumar V, Sunkara M K 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 2411
- [13] Tiwana P, Docampo P, Johnston M B, Snaith H J, Herz L M 2011 *ACS Nano* **5** 5158
- [14] Green A N M, Palomares E, Haque S A, Kroon J M, Durrant J R 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 12525
- [15] Snaith H J, Ducati C 2010 *Nano Lett.* **10** 1259
- [16] Jeong J H 2014 *Kor. J. Vis. Sci.* **16** 573
- [17] Lee K S, Park I S, Cho Y H, Jung D S, Jung N, Park H Y, Sung Y E 2008 *J. Catal.* **258** 143
- [18] Zhelev V, Petkov P, Shindov P, Bineva I, Vasilev S, Ilcheva V, Petkova T 2018 *Thin Solid Films* **653** 19
- [19] Yamamoto T, Katayama-Yoshida H 1999 *Jpn. J. Appl. Phys. Part2* **38** 166
- [20] Villamagua L, Rivera R, Castillo D, Carini M 2017 *Aip Adv.* **7** 105010
- [21] Lu Y, Wang P J, Zhang C W, Feng X Y, Jiang L, Zhang G L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 023101 (in Chinese) [逯瑶, 王培吉, 张昌文, 冯现祥, 蒋雷, 张国莲 2012 物理学报 **61** 023101]
- [22] Wan Q, Wang T H 2005 *Chem. Commun.* **30** 3841
- [23] Wan Q, Dattoli E N, Lu W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 222107
- [24] Moharrami F, Bagheri-Mohagheghi M M, Azimi-Juybari H 2012 *Thin Solid Films* **520** 6503
- [25] Wang Q, Fang Y, Meng H, Wu W, Chu G W, Zou H K, Cheng D J, Chen J F 2015 *Colloid Surface A* **482** 529
- [26] Zhang C, Wang C L, Li J C, Yang K, Zhang Y F, Wu Q Z 2008 *Mater. Chem. Phys.* **107** 215
- [27] Cheng L, Wang D X, Zhang Y, Su L P, Chen S Y, Wang X F, Sun P, Yi C G 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 047101 (in Chinese) [程丽, 王德兴, 张杨, 苏丽萍, 陈淑妍, 王晓峰, 孙鹏, 易重桂 2018 物理学报 **67** 047101]
- [28] Chen L J, Li W X, Dai J F, Wang Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 196101 (in Chinese) [陈立晶, 李维学, 戴剑锋, 王青 2014 物理学报 **63** 196101]

# First principle study of electronic structure of Sb, S Co-doped SnO<sub>2</sub>\*

Ding Chao<sup>1)</sup> Li Wei<sup>1)2)3)†</sup> Liu Ju-Yan<sup>1)</sup> Wang Lin-Lin<sup>1)</sup> Cai Yun<sup>1)</sup> Pan Pei-Feng<sup>1)</sup>

1) (College of Electronic and Optical Engineering and College of Microelectronics, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

2) (State Key Laboratory of Millimeter Wave, Southeast University, Nanjing 210096, China)

3) (School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

( Received 25 June 2018; revised manuscript received 3 September 2018 )

## Abstract

Wide bandgap semiconductor materials have received more and more attention because of their unique properties and potential applications. Single-doped tin dioxide (SnO<sub>2</sub>) has been studied extensively, however the calculation of SnO<sub>2</sub> doped with Sb and S is less involved. Co-doping can effectively improve the solubility of the dopant, increase the activation rate by reducing the ionization energy of the acceptor level and the donor level, and increase the carrier mobility at low doping concentration. Co-doping can solve the problem that is difficult to solve with single doping. Based on the density functional theory of the first principle and the plane wave pseudopotential method, in this paper we study the electronic structure and electrical properties of SnO<sub>2</sub> doped with Sb and S by using the generalized gradient approximation algorithm. The geometrical optimization calculation is carried out for the doped structure. The Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno algorithm is used to find the stable structure with the lowest energy. The plane wave cutoff energy is set to be 360 eV, and the internal stress is less than or equal to 0.1 GPa. By analyzing the electronic structures, it is found that the material is still direct bandgap n-type semiconductor after being co-doped. The electron density is changed, and the overlap of atomic orbital is enhanced. It is conducive to the transfer of electrons. New energy levels are observed in the energy band of co-doped SnO<sub>2</sub>, and the bandgap width is narrower than that of single doping, thus making electronic transitions become easier. Fermi level is observed in the conduction-band, which leads to the metal-like properties of the material. The electronic density of states is further investigated. The results of the density of states confirm the correctness of electron transfer. In the middle of the valence-band, the hybridization is found to happen between the S atomic orbital and the Sn and Sb orbitals. The top of the valence-band is occupied by the S-3p orbit, thus providing more hole carriers to move up to the top of valence-band. With the increase of S doping concentration, the bandgap and the width of conduction-band both continue to decrease. As a result, the conductive performance turns better.

**Keywords:** co-doping, SnO<sub>2</sub>, first principle, electronic structure

**PACS:** 31.15.es, 71.20.-b, 73.20.At

**DOI:** 10.7498/aps.67.20181228

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11504177), the China Postdoctoral Science Foundation Special Funding (Grant No. 2018T110480), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20171442), and the Open Foundation of State Key Laboratory of Millimeter Waves of Southeast University, China (Grant No. K201723).

† Corresponding author. E-mail: liw@njupt.edu.cn