



Nb⁵⁺掺杂钛酸锶结构与性能的第一性原理研究

龚凌云 张萍 陈倩 楼志豪 许杰 高峰

First principles study of structure and property of Nb⁵⁺-doped SrTiO₃

Gong Ling-Yun Zhang Ping Chen qian Lou Zhi-Hao Xu Jie Gao Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 227101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211241

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211241>

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

In掺杂 h -LuFeO₃光吸收及极化性能的第一性原理计算

First principles calculation of optical absorption and polarization properties of In doped h -LuFeO₃

物理学报. 2021, 70(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201287>

Ti₃O₅弹性、电子和光学性质的第一性原理研究

First-principles investigation on elastic, electronic, and optical properties of Ti₃O₅

物理学报. 2019, 68(20): 207301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190664>

单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

Tl_{0.33}WO₃电子结构和太阳辐射屏蔽性能第一性原理研究

First-principles investigation on electronic structure and solar radiation shielding performance of Tl_{0.33}WO₃

物理学报. 2020, 69(4): 047102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191577>

内在缺陷与Cu掺杂共存对ZnO电磁光学性质影响的第一性原理研究

Effect of intrinsic defects and copper impurities co-existing on electromagnetic optical properties of ZnO: First principles study

物理学报. 2019, 68(8): 087101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182238>

CuBiI三元化合物晶体结构预测及光电性能第一性原理研究

Structure prediction of CuBiI ternary compound and first-principles study of photoelectric properties

物理学报. 2021, 70(20): 207305 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210145>

Nb⁵⁺掺杂钛酸锶结构与性能的第一性原理研究*龚凌云¹⁾ 张萍¹⁾ 陈倩¹⁾²⁾ 楼志豪¹⁾ 许杰¹⁾ 高峰^{1)†}

1) (西北工业大学材料学院, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

2) (西北工业大学化学与化工学院, 西安 710072)

(2021年7月3日收到; 2021年8月2日收到修改稿)

本文选取 SrTiO₃ 材料进行 B 位 Nb⁵⁺ 离子掺杂改性, 采用第一性原理计算了不同含量 (0%, 12.5% 和 25%) Nb⁵⁺ 掺杂 SrTiO₃ 的电子结构、光学、力学和热学性质. 结果表明, 当 Nb⁵⁺ 掺杂浓度上升, 材料晶胞参数增大; Nb⁵⁺ 掺杂后 SrTiO₃ 由间接带隙化合物转变为直接带隙化合物, Nb⁵⁺ 掺杂使材料反射系数、吸收系数、能量损耗下降、脆性降低, 当 Nb⁵⁺ 掺杂浓度上升, 材料体弹性模量不变, 剪切模量与杨氏模量减小, 泊松比增大, 德拜温度降低, 晶格热导率与理论最低晶格热导率减小.

关键词: Nb⁵⁺掺杂 SrTiO₃, 第一性原理, 光学性能, 热学性能

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 78.20.Ci, 62.20.de

DOI: 10.7498/aps.70.20211241

1 引言

钛酸锶 (SrTiO₃) 是一种宽禁带氧化物 (3.2 eV)^[1], 其在室温下属于顺电体, 居里温度 $T_c = 106$ K, 当温度低于居里温度时, SrTiO₃ 由立方相转为四方相^[2]. SrTiO₃ 具有高介电常数、低介电损耗和卓越的热稳定性, 使其在光催化^[3]、可逆电阻开关^[4]、高温固体氧化物燃料电池材料^[5]、氧化物电子器件、传感器^[6]、电容器^[7]、压敏电阻^[8]和氢燃料制备^[9]等方面具有广泛的应用. 例如 SrTiO₃ 单晶介电性能优异, 室温下介电常数约为 300, 在射频应用中前景较好. SrTiO₃ 单晶由于具有与超导材料相近的点阵常数, 可用于超导薄膜的基底, 其折射率较高 (2.4), 可广泛用于如镜头等光学器件^[10]. 外延 SrTiO₃ 薄膜介电常数高、介电常数可调性较好, 可应用于制造微波可调器件^[11].

本征 SrTiO₃ 属于绝缘体, 在经过掺杂改性后 SrTiO₃ 可转变为半导体, 成为性能优异的电子功

能陶瓷材料. 因此, 研究者尝试给 SrTiO₃ 材料进行掺杂改性, 最常见的方法是 A 位或 B 位的阳离子替代^[12], 如使用 La³⁺、Nb⁵⁺对 SrTiO₃ 进行掺杂. 当 Sr²⁺或 Ti⁴⁺离子部分被 La³⁺或 Nb⁵⁺离子取代时, 可提高电导率. 其中, 由于 Nb⁵⁺与 Ti⁴⁺半径相近, 因此可进行掺杂, 而不影响立方晶系钙钛矿结构稳定性. 由于 Nb⁵⁺化合价高于 Ti⁴⁺, 在掺杂时将向体系中引入电子, 因此 SrTiO₃ 经 Nb⁵⁺施主掺杂后可由绝缘体转变为 n 型半导体. Nb⁵⁺掺杂 SrTiO₃ 不仅可作为电子器件的电极, 而且可用于生产新型半导体器件如高温超导薄膜的基片材料和 p-n 结等器件^[13]. Tomio 等^[14]利用脉冲激光沉积技术制备出 Nb⁵⁺掺杂的 SrTiO₃ 薄膜, 通过改变 Nb⁵⁺掺杂含量来调控材料的电导率. Bakhshi^[15]使用溶胶凝胶法结合放电等离子体烧结制备出 Nb⁵⁺掺杂 SrTiO₃/TiO₂ 纳米复合材料, 降低了热导率.

除了实验研究工作外, 众多学者也对 SrTiO₃ 材料进行了理论计算研究, 特别是使用第一性原理

* 国家自然科学基金 (批准号: 51672219) 和陕西省重点研发计划国际合作项目 (2020KW-032) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gaofeng@nwpu.edu.cn

计算了本征及掺杂 SrTiO₃ 材料的电子结构和物理性质^[16–22]. 例如 Benrekia 等^[16] 计算了本征 SrTiO₃ 的电子结构, 结果表明带隙为 1.76 eV, 本征 SrTiO₃ 为间接带隙化合物. Ghebouli 等^[17] 计算了钙钛矿 SrTiO₃ 的电子结构、弹性性质和光学性质, 结果表明 SrTiO₃ 的杨氏模量 E 为 271.8 GPa, 泊松比为 0.236, 同时发现随着压力的增大, SrTiO₃ 的介电常数实、虚部和折射率将减小. Yun^[18] 构建了 $2 \times 2 \times 2$ 的 SrTiO₃ 超晶胞, 掺杂 12.5% 的 La³⁺, Sb⁵⁺, Nb⁵⁺ 取代 Sr²⁺ 和 Ti⁴⁺, 结果表明 Nb⁵⁺, La³⁺, Sb⁵⁺ 掺杂 SrTiO₃ 材料体系的可见光透过率均高于未掺杂 SrTiO₃. Guo 等^[19] 利用第一性原理研究 SrTi_{1-x}Nb_xO₃ ($x = 0.125, 0.25, 0.5$) 的电子结构, 分别建立了 SrTi_{0.875}Nb_{0.125}O₃ ($2 \times 2 \times 2$ 超晶胞), SrTi_{0.75}Nb_{0.25}O₃ ($1 \times 2 \times 2$ 超晶胞) 和 SrTi_{0.5}Nb_{0.5}O₃ ($1 \times 2 \times 2$ 超晶胞), 结果表明随着 Nb⁵⁺ 掺杂浓度上升, 晶格常数增大. Eglitis 等^[20] 以及 Nishiyama 等^[21] 建立了包含 40 个原子的 $2 \times 2 \times 2$ 的 SrTi_{1-x}Nb_xO₃ 超晶胞, 计算了 Nb⁵⁺ 掺杂 SrTiO₃ 的电荷密度图 (001) 平面, 以及 Nb⁵⁺ 掺杂的 SrTiO₃ 的电子态和成键态, 结果表明 Nb⁵⁺ 的 4d 轨道会削弱 Ti⁴⁺ 离子和 O²⁻ 离子之间的共价性, 掺入电子使远距离库仑力减小, 近距离弹性力增大, 从而使离子极化率降低.

从目前的文献报道来看, 研究人员大多构建包含 40 个原子的 $2 \times 2 \times 2$ 的 SrTiO₃ 超晶胞, 令 Nb⁵⁺ 离子取代每 8 个 Ti⁴⁺ 离子中一个, 重点研究了掺杂对 SrTiO₃ 材料电子结构的影响, 而关于 Nb⁵⁺ 掺杂对 SrTiO₃ 材料光学和热学性质的影响报道较少, 特别是 Nb⁵⁺ 离子掺杂浓度为 25% 的 SrTiO₃ 材料结构与性能的第一性原理计算研究鲜有报道. 因此, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法研究了不同浓度 Nb⁵⁺ 掺杂对 SrTiO₃ 的电子结构、光学、力学、热学性质的影响规律, 为获得具有良好性能的 SrTiO₃ 材料提供理论基础.

2 计算方法与模型

2.1 计算方法

本文的计算工作是采用 Materials Studio 8.0 软件包中的 CASTEP 模块完成的^[23]. 计算基于密度泛函理论 (DFT) 的平面波超软赝势法, 采用广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE (Perdew-Burke-Ern-

zerhof) 泛函来展开交换关联能^[24]. 对于布里渊区 k 点的积分运算, SrTiO₃, SrTi_{0.875}Nb_{0.125}O₃, SrTi_{0.75}Nb_{0.25}O₃ 三种超晶胞均取 k 值为 $5 \times 5 \times 5$. 计算时 Sr, Ti, O, Nb 四种原子价电子构型分别取 $4s^2 4p^6 5s^2$, $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, $2s^2 2p^4$ 和 $4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$. 计算过程中能量收敛精度为 1.0×10^{-5} eV/atom, 原子的最大位移为 0.0001 nm, 截断能取 380 eV, 晶体内应力收敛标准为 0.05 GPa, 原子间的相互作用力收敛标准为 0.3 eV/nm. 首先构建 $2 \times 2 \times 2$ 的三种超晶胞, 其次对所构建的晶胞进行几何优化, 最后在几何优化后的晶胞基础上进行物理性质的计算.

2.2 结构模型

SrTiO₃ 晶胞属于立方晶系, 晶体结构属于空间群 $Pm\bar{3}m$ (O_h^1), 晶胞参数 $a = b = c = 0.3905$ nm^[14], Sr²⁺ 占据晶胞 8 个顶角 A 位的位置, Ti⁴⁺ 位于晶胞的体心 B 位的位置, 阴离子 O²⁻ 位于面心, 配位数分别为 12, 6, 6. CASTEP 模块一般用于计算周期性结构体系材料, 计算时, 软件将体系的周期性晶格简化为最小对称单元; 对于非周期性结构体系材料, 程序包会对其进行周期性化处理, 即使用超晶胞. SrTiO₃ 属于立方晶系钙钛矿结构, 其晶胞结构具有周期性. 其最小对称单元为包含 15 个原子的 $1 \times 1 \times 1$ 模型. 但由于 $1 \times 1 \times 1$ 晶胞模型只含有一个 Ti⁴⁺, 不适用于进行 Nb⁵⁺ 掺杂研究. 若构建包含 135 个原子的 $3 \times 3 \times 3$ 的 SrTiO₃ 超晶胞, 则计算量过大, 同时 Nb⁵⁺ 掺杂的可能位置组合过多, 不同位置 Nb⁵⁺ 取代对晶胞性能影响不同. 因此本文选取了包含 40 个原子的 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞作为 SrTiO₃, SrTi_{0.875}Nb_{0.125}O₃, SrTi_{0.75}Nb_{0.25}O₃ 的计算模型: 其中 SrTi_{0.875}Nb_{0.125}O₃ 为一个 Nb⁵⁺ 离子替换一个 Ti⁴⁺ 离子; SrTi_{0.75}Nb_{0.25}O₃ 为两个 Nb⁵⁺ 离子按最邻近位置分别替换两个 Ti⁴⁺ 离子. 三种超晶胞构型分别如图 1(a)—1(c) 所示.

3 结果与讨论

3.1 电子结构

表 1 列出了弛豫后 SrTiO₃, SrTi_{0.875}Nb_{0.125}O₃, SrTi_{0.75}Nb_{0.25}O₃ 三种超晶胞的晶胞参数, 并与实验数据^[14] 进行了对比. 可以看到所计算的 SrTiO₃ 晶胞参数为 0.3939 nm, 比实验数据大 0.87% (小

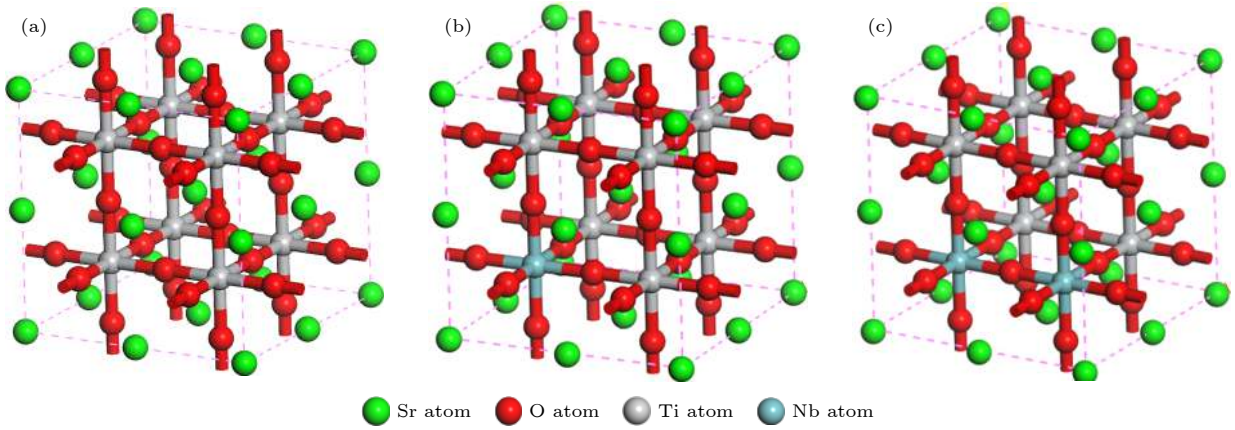


图 1 晶胞结构 (a) SrTiO_3 ; (b) $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$; (c) $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$
 Fig. 1. Cell structure: (a) SrTiO_3 ; (b) $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$; (c) $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$.

于 1%), 同时所计算的 $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$ 和 $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 晶胞参数与实验值^[14]相符, 这表明所建立的晶体结构模型是合理的。

由表 1 可以看到掺杂 Nb^{5+} 后, SrTiO_3 的晶体结构并未发生明显变化, 仍然保持立方晶系. 随着 Nb^{5+} 离子的掺入, 晶胞参数均有着不同程度的增大, 且随着掺入 Nb^{5+} 离子浓度的增大, 晶胞参数进一步增大, 原因是 Nb^{5+} 离子的半径 (0.064 nm) 大于原 Ti^{4+} 离子 (0.061 nm), 从而引起晶胞畸变而产生轻微的扩张. 当 Nb^{5+} 离子掺入浓度增大时, 更多的 Nb^{5+} 离子取代 Ti^{4+} 离子, 从而导致晶胞参数进一步增大。

表 1 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 晶胞参数 ($a = b = c$, 单位: nm)
 Table 1. Cell parameters of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($a = b = c$, unit: nm).

	GGA(380 V)	Experimental results	Error (380 eV)/%
SrTiO_3	0.3939	0.3905 (PDF 84-0444)	0.87
$\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$	0.3957	0.3950 ^[14]	0.18
$\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$	0.3972	0.3980 ^[14]	-0.20

在几何优化后, 进行了能带结构的计算, 得到了本征 SrTiO_3 能带结构如图 2(a) 所示. 由图可知 SrTiO_3 的本征费米能级位于价带顶, 其能带价带顶在 R 点, 导带底在 Γ 点, 故可分析出钛酸锶是间接带隙化合物, 这与 Benrekia 等^[16]所分析的一致. 计算得到的带隙是 1.837 eV, 与文献^[16, 22]报道的带隙一致. 然而 SrTiO_3 带隙实验值为 3.2 eV^[25], 这是由于 PBE 泛函会显著低估带隙^[16]. 尽管计算值与实验值有一定差距, 由于计算所选参数一致,

所得到的能带结构变化规律是可信的, 不会影响 Nb^{5+} 掺杂 SrTiO_3 电子结构的理论分析。

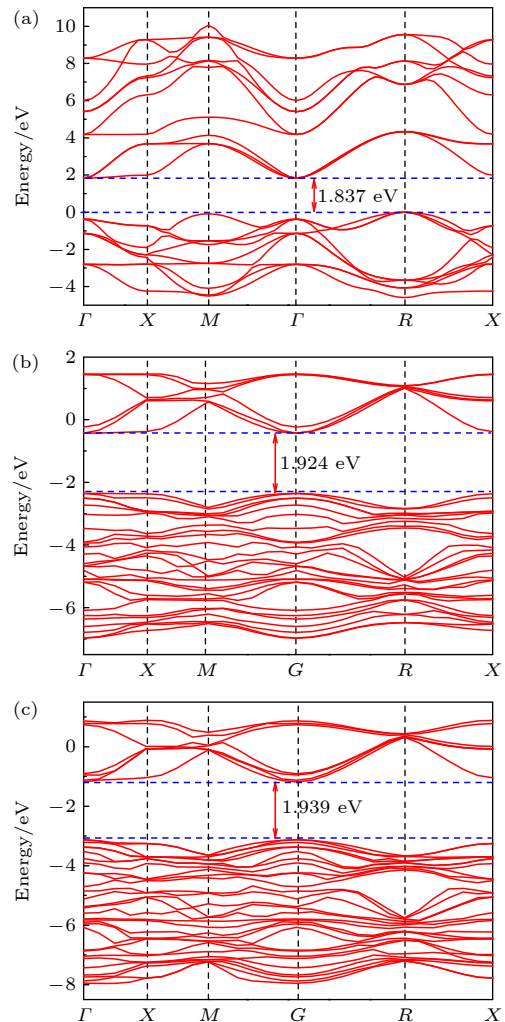


图 2 能带结构图 (a) SrTiO_3 ; (b) $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$; (c) $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$
 Fig. 2. Band structure: (a) SrTiO_3 ; (b) $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$; (c) $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$.

采用第一性原理计算的 $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$ 与 $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 的能带结构图如图 2(b) 和 2(c) 所示. 本征 SrTiO_3 的费米能级位于价带顶, 而随着 Nb^{5+} 离子的掺入, 费米能级进入导带, 这主要是由于掺杂向体系中引入多余的电子填满价带, 电子转移进入导带. 随着 Nb^{5+} 离子掺杂浓度的增大, 费米能级进一步深入导带, 表明 Nb^{5+} 离子比 Ti^{4+} 离子放出了更多的电子, 使体系载流子浓度升高, 且体系简并化. Nb^{5+} 掺杂改变了钛酸锶的导电性, 使材料从绝缘性向金属性转变, 显示出金属行为 [18]. Nb^{5+} 掺杂令体系的价带顶位置改变, 由 R 点改为 Γ 点, 但导带底位置未发生变化, 始终都在 Γ 点. 因此, Nb^{5+} 掺杂使 SrTiO_3 由间接带隙化合物转为直接带隙化合物, 且随着 Nb^{5+} 离子掺杂浓度的增大, 带隙由 1.924 eV 增大为 1.939 eV.

图 3 为 SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 的态密度 (PDOS) 图. 由图 3(a) 可见, 未掺杂钛酸锶主要由 O 2p 轨道构成价带顶, Ti 3d 轨道构成导带底, 这说明共顶点连接的钛氧八面体决定了钛酸锶的电子结构. 由图 3(b)、(c) 可见, 掺杂钛酸锶主要由 O2p 轨道构成价带顶, Ti3d 和 Nb4d 轨道构成导带底, Nb^{5+} 离子对导带的构成起到了很大的贡献, 引起材料能带结构的改变, 而 Sr 轨道能级对于价带顶、导带底贡献较少. 未掺杂钛酸锶的费米能级位于价带顶, 随着 Nb^{5+} 离子的掺入, 态密度向能量较低方向移动, 费米能级的位置发生变动, 其进入导带, 且随着 Nb^{5+} 离子掺入浓度的增大, 费米能级进入导带的位置越深, 费米能级处电子态密度值越大, 这与之前能带结构的分析一致.

导带底和价带顶的结构与晶体结构的对称性和价键特性密切相关, 结合能带结构图 2 及态密度图 3 可知, 当 Nb^{5+} 掺杂后, 晶胞参数发生变化, 晶体结构的对称性受到影响. 当 Nb^{5+} 离子替换 Ti^{4+} 离子进入 SrTiO_3 晶格后, 与周围邻近的 O^{2-} 离子杂化成键, 发生的相互作用限制了部分 s 轨道的电子. Nb^{5+} 离子的电子占据 d 轨道, 引起了电子波函数交叠, 从而影响了费米能级附近的电子能带结构, 导致了价带顶部较大程度的变化 [26]. 由态密度图 3(b) 和 3(c) 可见, Nb-4d 轨道占据态密度的价带顶及导带底, Nb-4d 轨道态密度最高峰位于价带顶, 故 Nb^{5+} 对价带顶电子结构影响较大, 而对导带底的电子结构影响较小. 因此, 由于杂质能级

Nb-4d 的出现, 价带顶的电子结构发生改变, 而导带底的位置变化不大, 电子跃迁由间接带隙变为直接带隙.

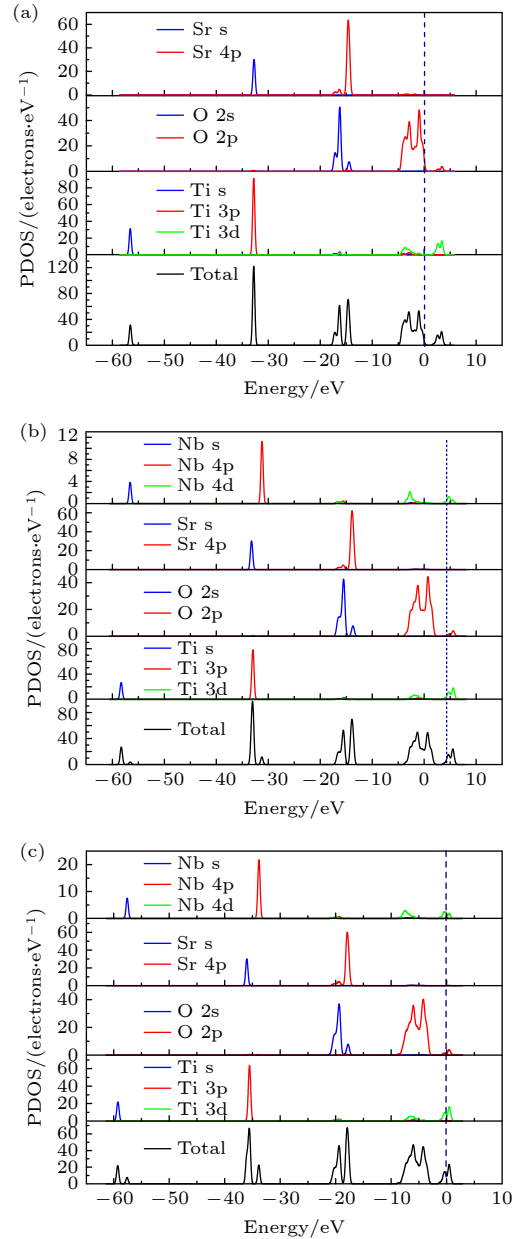


图 3 态密度图 (a) SrTiO_3 ; (b) $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$; (c) $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$

Fig. 3. Density of states: (a) SrTiO_3 ; (b) $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$; (c) $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$.

3.2 光学性质

当光在介质中传播时, 光子电场的扰动导致电子发生从被占态到未占态的光学跃迁. 在线性光学响应范围内, 物质的光学特性可以通过复介电常数 $\epsilon(\omega)$ 来描述, 该函数表示系统对具有小波矢的外部电磁场的线性响应:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (1)$$

介电常数在宏观上揭示了与固体光学性质有

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\pi}{\varepsilon_0} \left(\frac{e}{m\omega} \right) \sum_{V,C} \left\{ \int_{BZ} \frac{2dK}{(2\pi)^2} |\alpha M_{V,C}|^2 \delta [E_C(K)] - [E_V(K) - h\omega] \right\}. \quad (2)$$

介电常数实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 则可以利用 Kramers-Kronig 色散关系通过 $\varepsilon_2(\omega)$ 求出:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2e}{\varepsilon_0 m^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} \frac{2dK}{(2\pi)^2} \frac{|\alpha M_{V,C}(K)|^2}{[E_C(K) - E_V(K)]/h} \frac{1}{[E_C(K) - E_V(K)]/h^2 - \omega^2}. \quad (3)$$

其中 C 和 V 分别表示价带和导带, BZ 是第一布里渊区, K 为电子波矢量, α 是矢量势 A 的单位方向矢量, $E_C(K)$ 和 $E_V(K)$ 分别是导带和价带的本征能级, ω 表示入射光的频率. 当光发射向一种材料时, 光子能量会以以下方式慢慢消失: 一部分会被物质吸收, 第二部分将反射回空间, 第三部分将被折射, 最后一部分是物质内的缓慢能量损失. 因此, 本文由介电常数实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 与虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 参数推导计算了 SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 的折射系数 $n(\omega)$ 、消光系数 $k(\omega)$ 、吸收系数 $I(\omega)$ 、反射系数 $R(\omega)$ 和能量损失谱 $L(\omega)$ ^[27]. 由于计算的带隙值低于实验值, 为了使光学性质计算符合实验值, 添加了剪刀算符 (1.36 eV) 以修正光学性质的计算结果.

SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 的介电常数实部与虚部曲线如图 4(a) 所示, 其介电常数实部、虚部在 0—8 eV 范围内有明显的差异, 在高于 8 eV 范围内则较为相似. SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 的介电常数实部分别在 5.35 eV, 5.70 eV 和 5.85 eV 取得负值, 其静态介电常数分别为 2.53, 2.15 和 2.12, 介电常数虚部分别在 5.07 eV, 5.29 eV 和 5.42 eV 取得最大值, 其值分别为 5.45, 4.85 和 4.69. 介电常数虚部与光的吸收有关, 其在 5—6 eV 的峰高而尖锐, 这主要是由 O2p 轨道与 Ti3d 轨道电子跃迁引起的.

SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 的折射系数 $n(\omega)$ 与消光系数 $k(\omega)$ 如图 4(b) 所示. 由于折射系数和消光系数可近似于介电常数实部和虚部的平方根^[27], 可以看到其变化趋势基本一致. 在 4—5 eV 范围内, SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 均具有较高折射系数. 当光子能量为 0 eV 时, 其静态折射率分别等于 1.58, 1.47,

关的常数, 介电常数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 是由布里渊区从被占态到未占态的所有可能的直接跃迁之和计算得到^[27]:

1.46. 在 5—6 eV 范围内, SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 均具有较高消光系数, 并分别在 5.51 eV, 5.76 eV 和 5.92 eV 取得最大值, 其值分别为 1.60, 1.45 和 1.42. 研究表明, Nb^{5+} 掺杂使材料消光系数降低, 并使其整体向高能区移动.

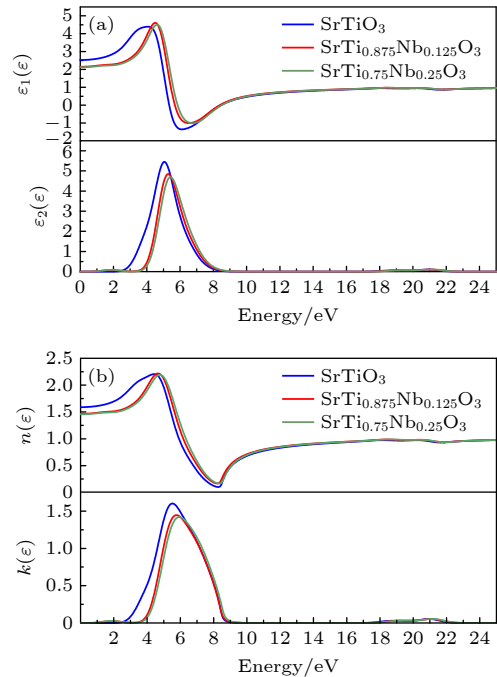


图 4 SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 的光学性质 (a) 介电常数实部与虚部; (b) 折射系数与消光系数

Fig. 4. Optical properties of SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$: (a) Real and imaginary part of the dielectric function; (b) refraction coefficient and extinction coefficient.

SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 的吸收系数如图 5(a) 所示. 在 4—9 eV 范围内, SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 均具有较高吸收系数, 其吸收系数分别在 5.76 eV, 5.97 eV, 6.26 eV 取得最大值, 其值分别为 145393.4 cm^{-1} ,

137189.7 cm^{-1} , 139038.5 cm^{-1} . 掺杂使材料吸收系数下降, 但当掺杂浓度上升时, 吸收系数反而增大. 吸收主要集中在低能区, 在能区 ($> 10 \text{ eV}$) 范围吸收较少.

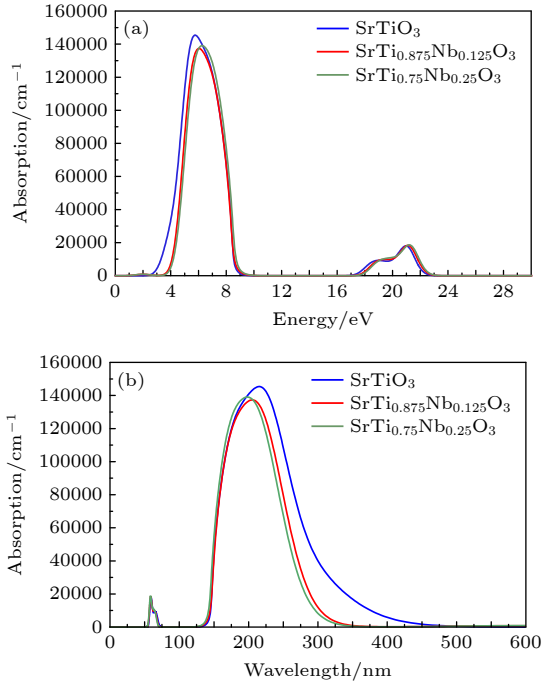


图 5 SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 的吸收系数与 (a) 能量和 (b) 波长的关系图
Fig. 5. Relationship between absorption coefficients of SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ and (a) energy; (b) wavelength.

为了更清楚地讨论吸收系数与波长的关系, 绘制了吸收系数随波长的变化曲线如图 5(b) 所示. 波长为 390—760 nm 时对应可见光, 其能量范围是 1.64—3.19 eV. 可以看到, 未掺杂 SrTiO_3 与掺杂 SrTiO_3 均在可见光范围内有着较低吸收, 而在紫外光区有着较高吸收, 吸收系数数量级达 10^5 cm^{-1} . 材料的吸收边与带隙相关, 实验测得钛酸锶吸收边为 380 nm [28], 与本文计算结果一致, 其所关联带隙为 3.2 eV. 由于掺杂使材料带隙增大, 故导致材料吸收边向高能区移动, 随着掺杂浓度增大, 吸收边深入高能区, 吸收边蓝移, 主要是由于 Nb^{5+} 掺杂向体系引入了更多的电子 (载流子), 使费米能级进入导带, 费米能级下的价带全部被电子占据, 电子需要更高的能量进行跃迁. 而掺杂后体系吸收系数减小, 主要是由于杂质离子在导带底占据较小的态密度值, 从而导致电子跃迁到导带的概率降低 [18].

当介电常数实部 $\varepsilon_1(\omega) < 0$ 时, 光不能透过固

体传播, 与此同时 $n(\omega) < k(\omega)$, 表明此时材料体系具有较高的反射系数 [27]. SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 的反射系数如图 6(a) 所示. 在 5—9 eV 范围内, SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 均具有较高反射系数, 其反射系数分别在 8.198 eV, 8.069 eV, 8.197 eV 取得最大值, 其值分别为 0.69, 0.56, 0.56. 掺杂使材料反射系数下降, 当掺杂浓度上升, 反射系数峰向高能区移动. 未掺杂钛酸锶反射跨度明显大于掺杂钛酸锶的反射跨度.

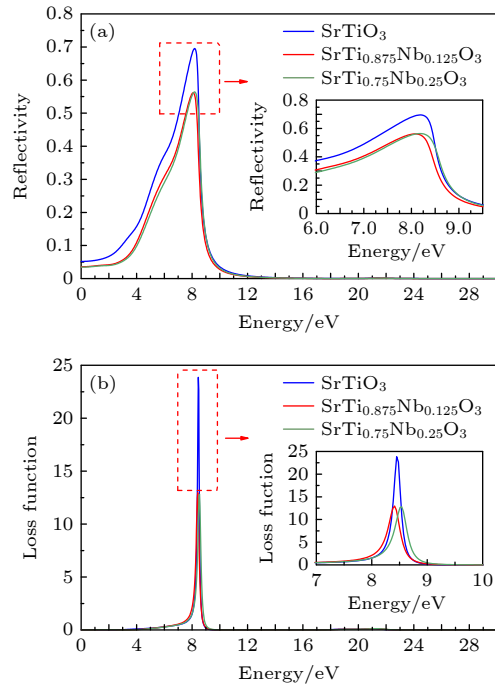


图 6 SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 的光学性质 (a) 反射系数; (b) 能量损失谱
Fig. 6. Optical properties of SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$ and $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ (a) Reflection coefficient; (b) energy loss spectrum.

能量损失函数表示光子通过均匀介质时光子能量的损失, 其特征峰与等离子体震荡有关 [29]. SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 的能量损失谱如图 6(b) 所示. 在 8—9 eV 范围内, SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ 具有较高能量损失, 其能量损耗分别在 8.45 eV, 8.41 eV, 8.54 eV 取得最大值, 其值分别为 23.86, 12.96, 12.82, 此时介电常数实部 $\varepsilon_1(\omega) = 0$, 吸收系数与反射系数急剧下降. 当光子能量大于 10 eV 时, 未掺杂 SrTiO_3 与掺杂 SrTiO_3 能量损失基本为 0, 这与消光系数 $k(\omega)$ 为 0 相对应. 掺杂使材料能量损耗降低, 当掺

杂浓度上升, 能量损耗峰向高能区移动.

随着 Nb⁵⁺掺杂浓度提高, 材料体系吸收边蓝移, 在可见光区 1.64—3.19 eV 材料体系具有较低的吸收系数、反射系数、能量损耗, 这表明 Nb⁵⁺掺杂钛酸锶材料体系是潜在的可见光区透明材料. Yun^[18] 计算发现, Nb, La, Sb 掺杂 SrTiO₃ 材料体系可见光透过率均高于未掺杂 SrTiO₃; Kumar^[30] 使用脉冲激光沉积技术在 SrTiO₃(100) 衬底上制备了透过率高达 91% 的 Nb⁵⁺掺杂的 SrTiO₃ 薄膜. 本文计算结果与上述文献报道结果一致, 表明 Nb⁵⁺掺杂有利于提高 SrTiO₃ 材料透过率. 同时由于 Nb⁵⁺掺杂为 n 型掺杂, 掺杂使体系电子浓度增加, 使电导率提高^[14], 故 Nb⁵⁺掺杂钛酸锶材料在可见光范围内透明导电, 有望用于制备透明导电氧化物薄膜.

3.3 力学性质

研究材料的力学性质, 如弹性常数、杨氏模量、泊松比和压缩性等, 对材料的工业应用具有重要意义. 弹性性质与晶体的许多固态性质有关, 如熔点、比热容和德拜温度等, 可以提供有关晶体各向异性和晶体结构稳定性的重要信息^[31]. 弹性常数的数目与结构的对称性有关, SrTiO₃ 晶胞属于立方晶系, 因此有 3 个独立的弹性刚度张量 (C_{ij}), 分别为 C_{11} , C_{12} , C_{44} . 立方晶系的晶体稳定标准为

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0 \end{array} \right\}. \quad (4)$$

所计算的 SrTiO₃, SrTi_{0.875}Nb_{0.125}O₃, SrTi_{0.75}

Nb_{0.25}O₃ 的弹性刚度张量 (C_{ij}) 如表 2 所示, 并与文献 [16, 32] 报道的数据进行了对比, 可以看到计算的 SrTiO₃ 弹性刚度张量值 C_{11} , C_{22} 与实验值接近, C_{44} 比实验值小. 这可能是由于计算采用理想模型, 而实验时样品会产生电离杂质、空位等晶格缺陷所致, 但计算所选参数一致, 所得到的弹性刚度张量变化规律是可信的. 由表中数据分析可知, SrTiO₃, SrTi_{0.875}Nb_{0.125}O₃, SrTi_{0.75}Nb_{0.25}O₃ 均符合此力学判据.

采用弹性刚度张量 C_{11} , C_{12} , C_{44} 可计算出材料的体弹性模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 与泊松比 σ ^[33], 如表 3 所示. 晶体具有多种组成方式, 其性质也各不相同, 晶体的组成的改变会对材料的性质产生影响. 当 Nb⁵⁺引入材料体系中, Ti⁴⁺被替换, 使 Ti-O 八面体产生畸变, 且掺杂离子对近邻几何结构产生了影响, 从而改变材料力学性能. 由表 3 数据可以看出, SrTiO₃, SrTi_{0.875}Nb_{0.125}O₃, SrTi_{0.75}Nb_{0.25}O₃ 的体弹性模量 B 几乎相同, 掺杂未使材料的体弹性模量发生改变. 而随着 Nb⁵⁺掺杂浓度增大, SrTiO₃ 材料体系的剪切模量 G 与杨氏模量 E 降低, 泊松比 σ 降低.

由剪切模量和体积模量的比值 (G/B) 能够表征材料脆脆性能^[34]. 当 $G/B > 0.5$ 时, 表示材料是脆性材料; 当 $G/B < 0.5$ 时, 表示材料是韧性材料. G/B 的值越大, 则表示材料脆性越大, 更容易脆性断裂. 计算 SrTiO₃, SrTi_{0.875}Nb_{0.125}O₃, SrTi_{0.75}Nb_{0.25}O₃ 的 G/B 值如表 3 所示, 可以看到, 掺杂浓度较低时, G/B 值均大于 0.5, 属于脆性材料, 且随着 Nb 掺入浓度的增大, 其 G/B 值降低, 表明掺入

表 2 SrTi_{1-x}Nb_xO₃ 弹性刚度张量 (单位: GPa)
Table 2. Elastic constants (Unit: GPa) of SrTi_{1-x}Nb_xO₃.

	SrTiO ₃ (Calculation) ^[16]	SrTiO ₃ (Experiment) ^[32]	SrTiO ₃	SrTi _{0.875} Nb _{0.125} O ₃	SrTi _{0.75} Nb _{0.25} O ₃
C_{11}	318.6	317.0	311.1	299.1	306.3
C_{12}	99.3	102.5	97.2	105.9	122.9
C_{44}	109.8	123.5	109.4	99.4	79.3

表 3 SrTi_{1-x}Nb_xO₃ 力学性能参数
Table 3. Mechanical property parameters of SrTi_{1-x}Nb_xO₃.

Parameters	Symbol	SrTiO ₃	SrTi _{0.875} Nb _{0.125} O ₃	SrTi _{0.75} Nb _{0.25} O ₃
Bulk elastic modulus/GPa	B	168.8	169.7	166.0
Shear modulus/GPa	G	108.3	100.8	78.3
G/B	/	0.64	0.59	0.47
Young's modulus/GPa	E	267.7	252.4	202.9
Poisson's ratio/(m·s ⁻¹)	σ	0.236	0.252	0.296

Nb⁵⁺使 SrTiO₃ 材料的脆性降低, 能够改善 SrTiO₃ 材料的力学性能.

剪切模量 G 与材料的硬度有关, 材料的剪切模量 G 越低, 则材料的硬度越低^[35]. 剪切模量 G 与杨氏模量 E 可反应晶胞中原子作用力的大小, 晶胞中原子作用力越小, 则材料弹性模量越小. 从表 3 可见, Nb⁵⁺掺杂使材料的剪切模量 G 减少, 表明材料晶胞中原子作用力减弱, 导致抗剪切应变的能力减弱, 更容易发生剪切变形. Nishiyama 等^[21] 计算发现 Nb⁵⁺的掺入会削弱 Ti—O 键, 引起晶格畸变, 从而导致晶胞对称性降低. SrTi_{0.75}Nb_{0.25}O₃ 的晶胞对称性最低, 而未掺杂 SrTiO₃ 晶胞对称性较好. 不同 Nb⁵⁺掺杂浓度使材料的剪切模量 G 与杨氏模量 E 改变, 原因在于 Nb⁵⁺掺杂使晶胞的对称性降低, 取代原子引起的尺寸和耦合力失调使晶格畸变, 应变场波动导致晶格弛豫, 从而使晶胞更容易变形^[36], 使杨氏模量与剪切模量降低, 从而降低体系硬度. 而未掺杂 SrTiO₃ 晶胞对称性较高, 从不同方向施压晶胞变形较难, 故其剪切模量 G 与杨氏模量 E 较高.

3.4 热学性质

德拜温度是反映原子之间结合力的重要物理量, 对应于晶格振动的最高频率, 是描述材料晶格振动与比热、熔点的物理量. 当德拜温度越高, 表

明原子之间作用力越强, 熔点越高. 由杨氏模量 E 、体弹性模量 B 和剪切模量 G 可以计算出 SrTiO₃, SrTi_{0.875}Nb_{0.125}O₃, SrTi_{0.75}Nb_{0.25}O₃ 的压缩波速、剪切波速、德拜温度等参数^[33] 如表 4 所示, 从表 4 可见, 随着 Nb⁵⁺掺杂浓度增大, 材料的压缩波速、剪切波速、德拜温度下降, 表明 Nb⁵⁺掺杂使材料的原子作用力减弱, 熔点降低, 这之前关于剪切模量与杨氏模量的分析一致.

对于大多数完美的电绝缘材料来说, 热传输主要是声子-声子散射. 结合声速和弹性特性, 可计算材料的晶格热导率. Slack 导出了本征晶格热导率的定量表达式^[37]. 图 7(a) 显示了采用 Slack 模型计算的 κ_{Slack} 随温度变化的关系, 可以看到, 根据 Slack 模型所计算的未掺杂 SrTiO₃ 与掺杂 SrTiO₃ 的晶格热导率随温度升高而降低, 在室温下热导率为 5.7—8.2 W/(m·K), 在 1000 K 高温下热导率为 1.3—2.4 W/(m·K). 当温度很高接近熔点时, 材料热导率不受温度影响, 可根据 Clark 模型计算理论最低晶格热导率 k_{min} ^[38], 采用 Clark 模型计算出的 SrTiO₃、SrTi_{0.875}Nb_{0.125}O₃、SrTi_{0.75}Nb_{0.25}O₃ 理论最低晶格热导率 κ_{min} 如图 7(b) 所示, 随着 Nb⁵⁺掺杂浓度的升高, 理论最低晶格热导率 κ_{min} 降低, 当 Nb⁵⁺掺杂浓度为 25% 时, 理论最低晶格热导率 κ_{min} 为 1.396 W/(m·K).

表 4 SrTi_{1-x}Nb_xO₃ 的声速和德拜温度
Table 4. Calculated sound velocity and Debye temperature of SrTi_{1-x}Nb_xO₃.

Parameters	Symbol	SrTiO ₃	SrTi _{0.875} Nb _{0.125} O ₃	SrTi _{0.75} Nb _{0.25} O ₃
Compression wave velocity/(m·s ⁻¹)	v_p	7916.5	7745.6	7241.4
Shear wave velocity/(m·s ⁻¹)	v_s	4655.3	4460.2	3897.8
Average wave velocity/(m·s ⁻¹)	v_m	4876.2	4694.3	4351.6
Debye temperature/K	Θ_D	630.7	603.9	557.7

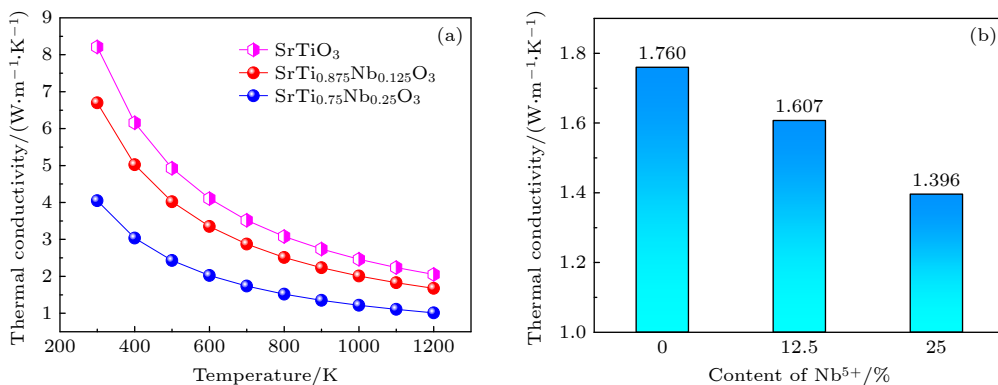


图 7 SrTiO₃, SrTi_{0.875}Nb_{0.125}O₃, SrTi_{0.75}Nb_{0.25}O₃ 的热导率 (a) κ_{Slack} ; (b) κ_{min}
Fig. 7. Thermal conductivity of SrTiO₃, SrTi_{0.875}Nb_{0.125}O₃, SrTi_{0.75}Nb_{0.25}O₃: (a) κ_{Slack} ; (b) κ_{min} .

Zhang 等^[39] 采用水热法制备了 Nb⁵⁺掺杂钛酸锶样品, 在 1000 K 时, 其热导率为 3.2 W/(m·K), 此时晶格热导率为 2.5 W/(m·K). Okhay 等^[40] 制备的 Nb⁵⁺掺杂钛酸锶材料, 在 1160 K 时热导率为 2.9 W/(m·K), 此时晶格热导率为 2.3 W/(m·K). 本文采用第一性原理计算出的 κ_{slack} 、理论最低晶格热导率 κ_{min} 与实验结果^[39–41] 接近. 且 κ_{slack} 和 κ_{min} 均随着 Nb⁵⁺掺杂浓度的增大而降低, 表明 Nb⁵⁺掺杂能有效降低材料晶格热导率, 从而降低材料的总热导率, 这是由于随着 Nb⁵⁺掺杂浓度增大, 晶胞对称性降低, 取代原子引起的尺寸和耦合力失调使晶格畸变, 应变场波动导致晶格弛豫, 弛豫减慢了声子的传播速度, 抑制了材料的热传导作用^[36]. 同时, 在高温时, 由于掺杂离子 Nb⁵⁺与 Ti⁴⁺的质量差异, 掺杂离子有效散射了短波长声子, 这对降低晶格热导率做出了贡献^[42].

4 结 论

1) 对 SrTiO₃ 晶体结构的几何优化与电子结构计算表明, Nb⁵⁺离子掺杂使材料晶胞参数增大, 且随着掺入 Nb⁵⁺离子浓度的增大, 晶胞参数进一步增大. 未掺杂 SrTiO₃ 主要由 O2p 轨道构成价带顶, 由 Ti3d 轨道构成导带底; Nb⁵⁺掺杂 SrTiO₃ 由 O2p 轨道构成价带顶, 由 Ti3d 和 Nb4d 轨道构成导带底. SrTiO₃ 是间接带隙化合物, 掺杂 Nb⁵⁺后转变为直接带隙化合物.

2) Nb⁵⁺掺杂钛酸锶光学性质的计算表明, 当 Nb⁵⁺掺杂浓度增大, 介电常数实部峰值增大, 介电常数虚部峰值减小, 实部和虚部介电峰位置均向高能区移动; 在 4—5 eV 范围内, 掺杂 SrTiO₃ 材料体系均具有较高折射系数; 在 5—6 eV 范围内, 掺杂 SrTiO₃ 材料体系均具有较高消光系数; Nb⁵⁺掺杂使材料反射系数、吸收系数、能量损耗下降, 可见光范围内光学透过率上升.

3) Nb⁵⁺掺杂钛酸锶力学性质的计算表明, 当 Nb⁵⁺掺杂浓度增大, 材料体弹性模量几乎不改变, 而剪切模量与杨氏模量减小, 泊松比增大, Nb⁵⁺掺杂使 SrTiO₃ 材料的抗剪切变形能力、硬度和脆性降低, 韧性增大.

4) Nb⁵⁺掺杂钛酸锶热学性质的计算表明, 未掺杂 SrTiO₃ 与掺杂 SrTiO₃ 的晶格热导率随温度升高而降低, 在室温下热导率为 5.7—8.2 W/(m·K),

在 1000 K 高温下热导率为 1.3—2.4 W/(m·K). 当 Nb⁵⁺掺杂浓度增加, SrTiO₃ 材料的德拜温度减小, 晶格热导率与理论最低晶格热导率均减小.

参考文献

- [1] Huang W, Nechache R, Li S, Chaker M, Rosei F 2016 *Am. Ceram. Soc.* **99** 226
- [2] Li S W 2015 *M. Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [李守委 2015 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [3] Jing P P, Lan W, Su Q, Xie E Q 2015 *Beilstein J. Nanotechnol.* **6** 1281
- [4] Zhang T F, Tang X G, Xiang Q, Jiang Y P 2018 *J. Alloys Compd.* **730** 516
- [5] Blennow P, Hagen A, Hansen K K, Wallenberg L R, Mogensen M 2008 *Solid State Ion.* **179** 2047
- [6] Gerblinger J, Meixner H 1991 *Sens. Actuators B Chem.* **4** 99
- [7] Ham Y S, Koh J H 2009 *Ferroelectrics* **382** 85
- [8] Nakano Y, Ichinose N 1990 *J. Mater. Res.* **5** 2910
- [9] Iwashina K, Kudo A 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 13272
- [10] Rheinheimer W, Bäurer M, Handwerker C A, Blendell J E, Hoffmann M J 2015 *Acta Mater.* **95** 111
- [11] Wang X 2017 *M. S. Thesis* (Xi'an: Xi'an University of Technology) (in Chinese) [王欣 2017 硕士学位论文 (西安: 西安理工大学)]
- [12] Chang L L 2014 *Development and Application of Materials* **29** 89 (in Chinese) [常亮亮 2014 材料开发与应用 **29** 89]
- [13] Ohta S, Ohta H, Koumoto K 2006 *J. Ceram. Soc. Japan* **114** 102
- [14] Tomio T, Miki H, Tabata H, Kawai T, Kawai S 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 5886
- [15] Bakhshi H, Sarraf M R, Yourdkhanian A, AbdelNabi A A, Mozharivskiy Y 2020 *Ceram. Int.* **46** 3224
- [16] Benrekia A R, Benkhetou N, Nassour A, Driz M, Sahnoun M, Lebèguec S 2012 *Phys. Rev., B Condens. Matter* **407** 2632
- [17] Ghebouli B, Ghebouli M A, Chihhi T, Fatmi M, Boucetta S, Reffas M 2009 *Solid State Commun.* **149** 2244
- [18] Yun J N 2010 *Ph. D. Dissertation* (Xi'an: Northwest University) (in Chinese) [袁江妮 2010 博士学位论文 (西安: 西北大学)]
- [19] Guo X G, Chen X S, Lu W 2003 *Solid State Commun.* **126** 441
- [20] Eglitis R I, Kotomin E A 2010 *Phys. B:Condens. Matter* **405** 3164
- [21] Nishiyama J, Kanehara K, Takeda H, Tsurumi T, Hoshina T 2019 *J. Ceram. Soc. Japan* **127** 357
- [22] Guo X G, Chen X, Sun Y L, Sun L Z, Zhou X H, Lu W 2003 *Phys. Lett. A* **317** 501
- [23] Blöchl P E, Jepsen O, Andersen O K 1994 *Phys. Rev. B:Condens. Matter* **49** 16223
- [24] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** A1133
- [25] Benthem K V, Elsässer C, French R H 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 6156
- [26] Chen M Q, Li Y Y, Wang K Y, Hu J, Li P W, Hu W X, Li G 2017 *Res. Prog. Solid State Electron.* **37** 316 (in Chinese) [陈敏强, 李廷鱼, 王开鹰, 胡杰, 李朋伟, 胡文秀, 李刚 2017 固体电子学研究与进展 **37** 316]
- [27] Chen Q, Gao F, Xu J, Cao S Y, Guo Y T, Cheng G H 2019 *Ceram. Int.* **45** 9967
- [28] Kato H, Kudo A 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 5029
- [29] Hou Q Y, Lv Z Y, Zhao C W 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 017201

- (in Chinese) [侯清玉, 吕致远, 赵春旺 2015 物理学报 **64** 017201]
- [30] Kumar A, Dho J 2013 *Curr. Appl. Phys.* **13** 768
- [31] Liu N N, Song R B, Sun H Y, Du D W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7145 (in Chinese) [刘娜娜, 宋仁伯, 孙翰英, 杜大伟 2008 物理学报 **57** 7145]
- [32] Piskunov S, Heifets E, Eglitis R I, Borstel G 2004 *Comput. Mater. Sci.* **29** 165
- [33] Xiang J Y, Huang J H, Chen H S, Liang W J, Zhao X K, Zhang H 2012 *J. Aeron. Mater.* **32** 1 (in Chinese) [项建英, 黄继华, 陈树海, 梁文建, 赵兴科, 张华 2012 航空材料学报 **32** 1]
- [34] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [35] Xiang H M, Feng Z H, Li Z P, Zhou Y C 2017 *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 2491
- [36] Wan C L, Pan W, Xu Q, Qin Y X, Wang J D, Qu Z X, Fang M H 2006 *Phys. Rev. B* **74** 144
- [37] Slack G A 1973 *J. Phys. Chem. Solids.* **34** 321
- [38] Clarke D R 2003 *Surf. Coat. Technol.* **163-164** 67
- [39] Zhang B Y, Wang J, Zou T, Zhang S, Yaer X B, Ding N, Liu C Y, Miao L, Li Y, Wu Y 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 11406
- [40] Okhay O, Zlotnik S, Xie W, Orlinski K, Gallo M J, Otero G, Fernandes A, Pawlak D, Weidenkaff A, Tkach A 2019 *Carbon* **143** 215
- [41] Wang K, Wang J, Li Y, Zou T, Wang X H, Li J B, Cao Z, Shi W J, Year X 2018 *Chin. Phys. B* **27** 121
- [42] Liu D, Zhang Y, Kang H, Li J L, Chen Z N, Wang T M 2018 *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 807

First principles study of structure and property of Nb⁵⁺-doped SrTiO₃*

Gong Ling-Yun¹⁾ Zhang Ping¹⁾ Chen qian¹⁾²⁾

Lou Zhi-Hao¹⁾ Xu Jie¹⁾ Gao Feng^{1)†}

1) (State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

2) (School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 3 July 2021; revised manuscript received 2 August 2021)

Abstract

The modification of SrTiO₃ materials by doping Nb⁵⁺ ions in B-site is studied through using the first-principles method to calculate the electronic structure, optical properties, mechanical properties and thermal properties at different Nb⁵⁺ doping concentrations. The calculation results show that as the doping content of Nb⁵⁺ increases, the lattice parameters increase. After being doped with Nb⁵⁺, SrTiO₃ changes from an indirect band gap compound into a direct band gap compound. Doping Nb⁵⁺ can reduce the reflection coefficient, absorption coefficient, and energy loss of SrTiO₃ material, which can be used to modify its optical properties. Additionally, the brittleness of SrTiO₃ material is improved through doping Nb⁵⁺. As the doping content of Nb⁵⁺ increases, the elastic modulus of the material hardly changes, the shear modulus and Young's modulus decrease, the Poisson's ratio increases, and the Debye temperature decreases, and both the lattice thermal conductivity and the theoretical minimum lattice thermal conductivity decrease as well.

Keywords: Nb⁵⁺ doping SrTiO₃, first principles, optical properties, thermal properties

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 78.20.Ci, 62.20.de

DOI: 10.7498/aps.70.20211241

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51672219) and International Cooperation Project of Key R&D Plan of Shaanxi Province, China (Grant No. 2020KW-032).

† Corresponding author. E-mail: gaofeng@nwpu.edu.cn