材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021.04.018

碱金属掺杂 SnO_2 材料的电子结构和光学性质

于 淼*，李 聪

（牡丹江师范学院，黑龙江 牡丹江 157011）

摘 要： 文章基于第一性原理研究了碱金属掺杂的 SnO_2 的能带结构以及态密度。研究结果表明：掺杂能够使能级增多，很好地调节带隙值。Li，Na，K，Rb 掺杂的 SnO_2 材料，价带顶有能级穿过费米线，材料呈现出半导体特性。其中 Rb 掺杂使材料在费米面附近产生杂质能级。而 Cs，Fr 掺杂的 SnO_2 材料，价带顶向低能级方向移动，费米能级不再穿过价带，费米线附近出现轨道杂化，两者相比 Fr 掺杂使费米面附近能级分布更加离散。掺杂后 SnO_2 的反射率变化主要体现在可见光以及紫外区域，吸收边发生了红移，对实现 SnO_2 光催化起很大作用。

关键词： SnO_2；碱金属掺杂；第一性原理；能带结构；态密度

中图分类号： O469 **文章编号：** 1001－5868(2021)04－0542－04

First-principles Study on Electonic Structure of Alkali Metal Doped SnO_2

YU Miao，LI Cong

（Mudanjiang Normal University，Mudanjiang 157011，CHN）

Abstract： The band structures and electronic density of states of alkali metal doped SnO_2 systems were calculated by using the first-principles theory. The results show that with the increase of the energy levels of the doped SnO_2 system，the band gap can be adjusted well. The energy levels of the valence band top cross the Fermi line in the Li，Na，K，Rb doped SnO_2 system，and the system shows the characteristics of semiconductors. More energy levels were introduced to the Fermi line in Rb-doped SnO_2 system，because the valence band top moves to the low energy region in Cs，Fr doped SnO_2，the energy levels of the valence band top do not cross the Fermi line. The density of states of the doped system is hybrids near the Fermi line. Compared with the Cs-doped SnO_2，the energy levels in the Fr-doped SnO_2 disperse. The change of reflectivity of doped SnO_2 is mainly reflected in the visible and ultraviolet region，and the absorption edge is red shifted，which plays an important role in the realization of SnO_2 photocatalysis.

Key words： SnO_2；alkali metal doped；first-principles；band structures；density of states

0 引言

二氧化锡（SnO_2）作为一种具有金红石结构的半导体材料，近年来已经成为重要光电材料之一[1-3]。由于它具有低成本、宽带隙、良好的导电性、较高的光学透过性等优点，在太阳能薄膜电池、气敏元件、透光电极、平板显示器等诸多领域有广泛的应用[4-5]。逯瑶等[6]通过掺杂 Fe 元素使 SnO_2 中具有金属键性质，从而使材料的导电性提高，并对掺杂材料的光学性质进行研究。许春辉等[7]通过掺杂稀土元素 Mo 发现模型的导电性、光学带隙、载流子密度均增大。伏春平等[8]在 SnO_2 晶体中掺杂 Y，Zr，Nb 元素，结果表明掺杂使 SnO_2 能级增多，能较好地调节带隙值。何海英等[9]提出通过 Mg 和 F 元素共掺

收稿日期：2021－03－25.

基金项目：黑龙江省省属高等学校基本科研业务费重点项目（1355ZD012）；牡丹江师范学院国家级课题培育项目（GP2019001）.

* 通信作者：于 淼

杂可以形成稳定的掺杂体系，引入 F 元素有利于 Mg 受主掺杂的稳定性，同时可使导电性能进一步提升。蒋雷等[10]基于第一性原理计算了 Cr 掺杂 SnO_2 超晶胞的电子结构和光学性质，计算结果表明从紫外到可见光区域的反射率和折射率增大。目前，碱金属掺杂 SnO_2 材料的计算未见报道，本文采用第一性原理研究了碱金属掺杂 SnO_2 材料，计算其电子结构，从理论上研究碱金属掺杂 SnO_2 材料，为其实际应用提供理论指导。

1　模拟方法

本文的计算模型是 SnO_2 的金红石结构，利用 Material Studio 8.0 的 CASTEP 软件完成碱金属掺杂 SnO_2 的晶体结构和电子结构的研究。交换关联能采用了广义梯度近似(GGA)的 PBE 泛函，布里渊区 K 点设为 3×3×4，平面波截断势能取为 400 eV。建立了 2×2×2 的超晶胞，通过替代超晶胞结构中的 Sn 引入碱金属元素 Li，Na，K，Rb，Cs，Fr。碱金属的掺杂浓度为 6.25%，Sn_7XO_{16} 超晶胞结构如图 1 所示，其中 X = Li，Na，K，Rb，Cs，Fr。电子组态分别为 Sn($5s^25p^2$)，O($2s^22p^4$)，Li($2s^1$)，Na($2p^63s^1$)，K($3p^64s^1$)，Rb($4p^65s^1$)，Cs($5p^66s^1$)，Fr($6p^67s^1$)。

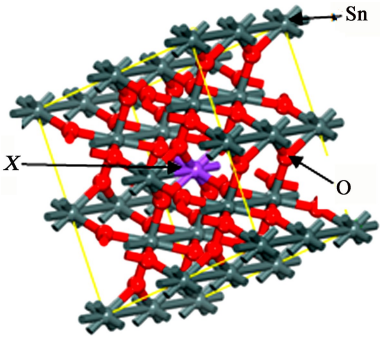


图 1　Sn_7XO_{16} 超晶胞模型

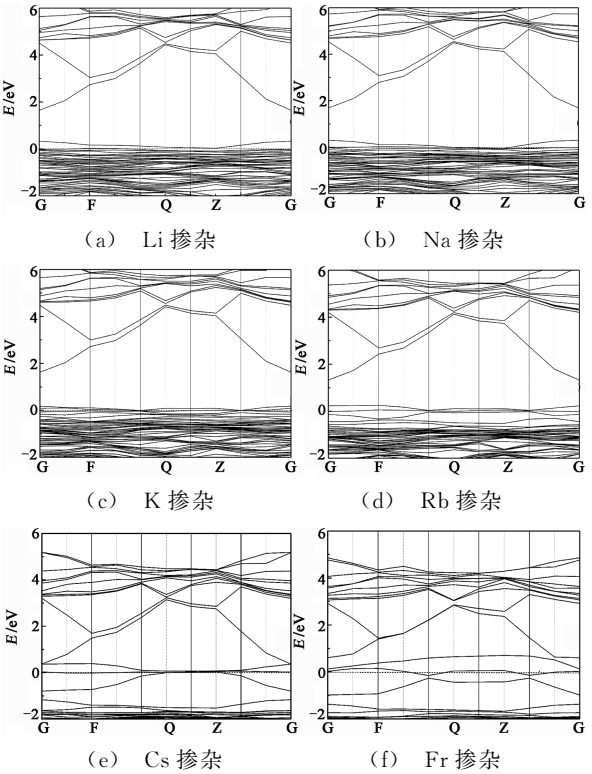
2　结果与讨论

2.1　SnO_2 能带结构与态密度

SnO_2 价带顶和导带底都在布里渊区的高对称点 G 处，所以 SnO_2 为直接带隙材料。在价带，SnO_2 的总态密度主要由 Sn 的 5s，5p 以及 O 的 2s，2p 轨道贡献，导带主要由 Sn 的 5s，5p 以及 O 的 2p 轨道贡献[11]。

2.2　碱金属掺杂 SnO_2 能带结构

为了便于对比分析，碱金属掺杂所有的能带结构统一选取的范围为−2～6 eV。碱金属掺杂 SnO_2 能带如图 2 所示，掺杂使能带变得更加密集，能级数明显增多。图 2(a)为 Li 掺杂 SnO_2 能带图，价带能级增多使得价带上能够发生能级跃迁的电子数增多，导电性增强。导带底和价带顶均向高能方向移动，带隙值为 1.314 eV，较超胞结构的带隙值有所降低，带隙值的降低有利于电子的跃迁。费米能级穿过价带，使得价带中的部分电子更容易跃迁至导带，说明 Li 掺杂 SnO_2 材料呈现出半导体特性。图 2(b)为 Na 掺杂 SnO_2 能带图，与 Li 掺杂相比，价带略微下移，但价带顶仍穿过费米能级，导带略微上移，带隙值为 1.387 eV，较超胞结构的 SnO_2 带隙值有所降低，但却高于 Li 掺杂 SnO_2 的能带结构中的带隙值。图 2(c)为 K 掺杂 SnO_2，带隙值为 1.449 eV，略低于超胞结构的 SnO_2 带隙值，穿过费米面的能级数增多。Rb 掺杂的 SnO_2 能带结构如图 2(d)所示，从图中可以看出，价带和导带整体下移，但价带顶仍穿过费米能级，带隙值为 1.097 eV。费米能级附近出现杂质能级，从态密度图可以看出，其主要由 Rb 的 4p 轨道提供。图 2(e)为 Cs 掺杂 SnO_2 能带图，导带和价带进一步下移，带隙值增大变为 1.531 eV，在费米面附近有能级分布，部分能级与导带相连，由态密度图可以看出此部分能级一



(a)　Li 掺杂　　(b)　Na 掺杂

(c)　K 掺杂　　(d)　Rb 掺杂

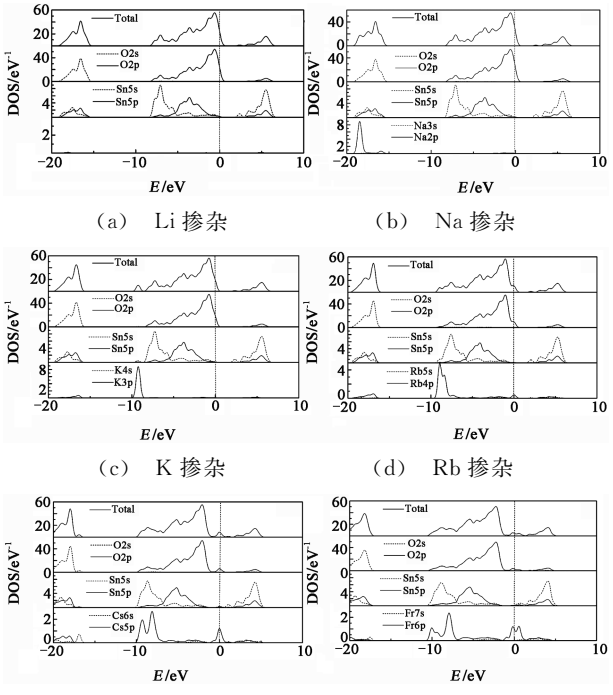
(e)　Cs 掺杂　　(f)　Fr 掺杂

图 2　碱金属掺杂 SnO_2 的能带结构

方面由 O 的 2p 轨道贡献，另一方面由 Cs5p 轨道贡献。Fr 掺杂 SnO_2 能带图如图 2(f)，价带和导带下降程度更大，带隙值变得更大，其值为 1.975 eV，但费米能级附近能级分布进一步展宽。

2.3 碱金属掺杂 SnO_2 态密度

图 3 为碱金属掺杂 SnO_2 的总态密度和分波态密度(DOS)图，这里选取－20～－10 eV 区间。在图 3(a)Li 掺杂 SnO_2 态密度图中，在－40 eV 附近出现杂质峰，主要是由 Li 的 2s 轨道提供，但由于距离费米能级较远，影响较小，可以忽略不计，因此在图中没有标注。价带和导带均向高能级方向移动，这与能带图中导带、价带整体向上移动吻合得很好。如图 3(b)Na 掺杂时，在－20 eV 附近，Na2p 轨道形成杂质峰，与 Li 掺杂相比，价带略微向左移动，导带略微向右移动。K 掺杂时如图 3(c)所示，可以看到杂质能级右移，在－20～－15 eV 之间以及－10 eV 附近出现杂质峰，主要由 K4s，K3p 轨道提供。Rb 掺杂时态密度如图 3(d)，与 K 掺杂相比，杂质峰变宽但态密度值减小，主要由 Rb 的 5s，4p 轨道贡献，并且在费米能级附近出现杂质峰，由 Rb 的 4p 轨道贡献。图 3(e)为 Cs 掺杂 SnO_2 态密度图，杂质能级进一步展宽，主要由 Cs 的 5p 态提供，费米能级附近杂质峰态密度值增大，同时，在 Cs 的作用下，O的2p轨道在费米面附近贡献了一个峰值，在费米能级处形成了 Cs5p 和 O2p 轨道的杂化，减小了价电子受激所需的能量。图 3(f)为 Fr 掺杂时 SnO_2 态密度图，费米能级附近能级主要由 Fr 的 6p 态以及 O 的 2p 态提供。在费米能级处形成了 Fr6p 和 O2p 轨道的杂化，Fr 的 6p 态在费米面附近分布更加弥散，与能带图中能级分布更加离散相对应。



(a) Li 掺杂　(b) Na 掺杂

(c) K 掺杂　(d) Rb 掺杂

(e)Cs 掺杂　(f) Fr 掺杂

图 3 碱金属掺杂 SnO_2 的态密度

2.4 光学性质

图 4 是碱金属掺杂 SnO_2 的反射率，研究发现，大于 4 eV 的区域 7 个模型的反射率 R 的变化不大，在 11 eV 附近出现峰值，其中 Li 掺杂反射率最大。掺杂对反射率的影响主要集中在的能量区域，说明掺杂后 SnO_2 的反射率变化主要体现在可见光以及紫外区域。

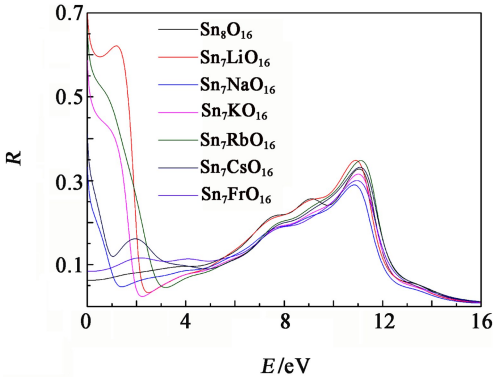


图 4 碱金属掺杂 SnO_2 的反射率

从图 5 中可以看出，7 个模型的吸收系数 A 在 4～14 eV 范围内的变化趋势一样，都在 9 eV 附近有一个强峰值，掺杂以后峰值下降；在 0～1 eV 内，SnO_2 的吸收系数几乎为零，而碱金属掺杂模型的吸收系数并不为零。与 SnO_2 模型相比，碱金属掺杂模型吸收边发生了红移，并在 1 eV 附近出现了额外的吸收峰值，这样用较低的能量照射，也能生成电子-空穴对，对实现 SnO_2 光催化起很大作用。

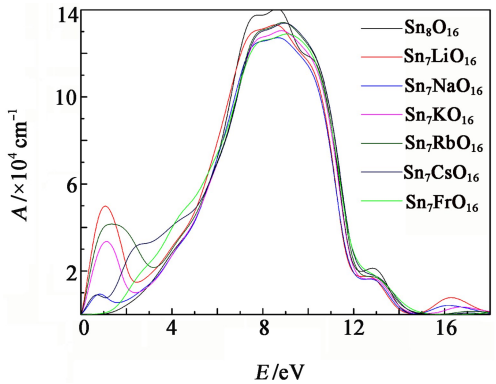


图 5 碱金属掺杂 SnO_2 的吸收系数

3　结论

本文基于 SnO_2 的金红石结构，利用第一性原理方法，计算了碱金属掺杂的 SnO_2 能带结构以及态密度。研究结果表明：Li，Na，K 掺杂能够使 SnO_2 材料的费米能级穿过价带，使得价带中的部分电子更容易跃迁至导带，材料呈现出半导体特性，带隙值依次变大，但始终小于超胞结构的 SnO_2 带隙值；Rb 掺杂 SnO_2 材料费米能级仍然穿过价带，并且在费米面附近产生杂质能级；Cs，Fr 掺杂的 SnO_2 材料，价带顶向低能级方向移动，费米能级不再穿过价带，在杂质原子的作用下，O 的 2p 轨道在费米面附近贡献了一个峰值，在费米面附近分别出现 Cs5p 和 O2p 以及 Fr6p 和 O2p 轨道的杂化，与 Cs 掺杂相比，Fr 掺杂使费米面附近能级分布更加离散。与 SnO_2 模型相比，碱金属掺杂模型反射率的变化主要体现在可见光以及紫外区域，吸收边发生了红移并且出现了额外的吸收峰值，这样用较低的能量照射，即可生成电子-空穴对，有益于实现 SnO_2 光催化作用。

参考文献：

[1] Roman S，Valaski R，Canestraro C D，et al. Optical band-edge absorption of oxide compound SnO_2 [J]. Appl. Surf. Sci.，2006，252(15)：361-364.

[2] 荆忠国，樊　刚，张德丰，等. 纳米 SnO_2 材料制备技术研究进展[J]. 南方金属，2007(5)：5-13.
Jing Z G，Fan G，Zhang D F，et al. An overview on the preparation techniques of nano-sized SnO_2 powders [J]. Southern Metals，2007(5)：5-13.

[3] Jiang L，Lu Y，Zhang C W，et al. Influence of oxygen vacancy on electronic and magnetic properties in Cr doped SnO_2 super lattice[J]. J. of the Physical Society of Japan，2011，80(12)：124709-124713.

[4] Hassan H A，Kadhim I. Hydrogen gas sensing characterizations based on nanocrystalline SnO_2 thin films grown on SnO_2/Si and Al_2O_3 substrates [J]. Solid State Phenomena，2017，268：244-248.

[5] Chowdhury A，Kang D，Isshiki M，et al. Effect of textured glass substrates coated with LPCVD-deposited SnO_2 ∶ F on amorphous silicon solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells，2015，140：126-133.

[6] 逯　瑶，王培吉，张昌文，等. Fe，S 共掺杂 SnO_2 材料第一性原理分析[J]. 物理学报，2012，61(2)：185-191.
Lu Yao，Wang Peiji，Zhang Changwen，et al. Study of material properties of Fe，S co-doped SnO_2 by first principles[J]. Acta Physica Sinica，2012，61(2)：185-191.

[7] 许春辉，杨　平. Mo 掺杂 SnO_2 光电特性的第一性原理研究[J]. 半导体光电，2019，40(4)：534-595.
Xu Chunhui，Yang Ping. Study on photoelectric characteristics of Mo-doped SnO_2 with first-principles [J]. Semiconductor Optoelectronics，2019，40(4)：534-595.

[8] 伏春平，孙凌涛. Y，Zr，Nb 掺杂 SnO_2 电子结构的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报，2018，35(5)：867-870.
Fu Chunping，Sun Lingtao. Study on electronic structures of Y，Zr and Nb doped SnO_2 by first principles[J]. J. of Atomic and Moleular Phys.，2018，35(5)：867-870.

[9] 何海英，张召君，陈雅丽，等. Mg-F 受主-施主共掺 SnO_2 的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报，2019，36(5)：861-865.
He Haiying，Zhang Zhaojun，Chen Yali，et al. First-principles study on acceptor-donor Mg-F co-doped SnO_2[J]. J. of Atomic and Molecular Phys.，2019，36(5)：861-865.

[10] 蒋　雷，王培吉，张昌文，等. 超晶格 SnO_2 掺 Cr 的电子结构和光学性质的研究[J]. 物理学报，2011，60(9)：093101.
Jiang Lei，Wang Peiji，Zhang Changwen，et al. Electronic structure and optical properties of Cr doped SnO_2 superlattice [J]. Acta Physica Sinica，2011，60(9)：093101.

[11] 于　淼. Al-S 共掺杂 SnO_2 电子结构的第一性原理研究[J]. 硅酸盐通报，2020，39(6)：1985-1988.
Yu Miao. First-principles study on electronic structure of Al-S co-doped SnO_2 [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society，2020，39(6)：1985-1988.

作者简介：

于　淼(1987—)，女，毕业于哈尔滨工业大学，获硕士学位，讲师，主要从事第一性原理计算研究。