第 30 卷 第 4 期 石家庄铁道大学学报(自然科学版) Vol. 30 No. 4
2017 年 12 月 Journal of Shijiazhuang Tiedao University(Natural Science Edition) Dec. 2017

In-Ta 共掺杂 SnO_2 的第一性原理研究

秦国强， 李静雅， 赵 茜， 史凯鹏， 张海军， 王 君

(石家庄铁道大学 材料科学与工程学院,河北 石家庄 050043)

摘要:利用第一性原理计算 In 和 Ta 掺杂 SnO_2 的晶体结构、电子能带和态密度。结果表明 In、Ta 的加入,令费米能级上移进入导带,带隙值减小,红外吸收能力增强;当 In 和 Ta 掺入量相同(12.5%或 25%时),表现为绝缘体性质;当 In 的含量一定,Ta 含量的增加会提高结构热稳定性,且表现为金属性质。

关键词:第一性原理;SnO_2;掺杂

中图分类号:O471.5 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-0373(2017)04-0088-05

0 引言

当今社会,玻璃建筑随处可见,玻璃幕墙更是设计者的常见手笔,这些建筑在漂亮美观的同时,也不可避免的带来了各种弊端,首当其冲就是建筑能耗的大幅度增加。据报道,在中国,建筑能耗占社会总能耗的三分之一以上[1]。由于当今常用的玻璃导热系数较高,导致由门窗传热耗能很严重。所以节能玻璃的出现刻不容缓。当前常见的节能玻璃有镀膜玻璃、中空玻璃或镀膜玻璃和中空玻璃的复合体,但这些节能玻璃节能效果比较单一,或者只能保温不能隔热,或者有保温隔热的功能却降低透光率,或者不能很好的改善对太阳辐射的热反射性[2]。作为一种 n 型宽禁带半导体材料的 SnO_2 对太阳光的红外线有很强的反射能力,并因其良好的透光率和化学稳定性[3]常被用来作为基底材料进行掺杂来改变导电性或其他性能,使得 SnO_2 成为当前的研究热点[4]。

基于上述考虑,本项研究重点选取合适掺杂元素,以 SnO_2 为基底制备掺杂体系,考察了不同掺杂元素及其含量对 SnO_2 红外光屏蔽能力、导电性、可见光透过率及热稳定性的影响,为透明隔热玻璃的研究提供新的方法。

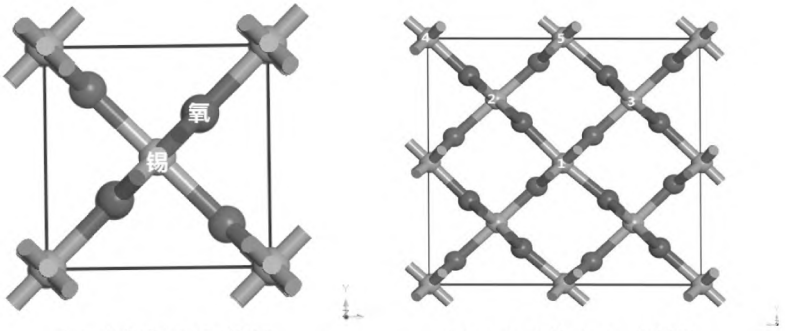
1 模型建立及计算方法

本项模拟都是在 Materials Studio 环境下利用 CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package)[5]模块进行的。CASTEP 是一个基于密度泛函方法的从头算起量子力学程序。常应用于表面化学、态密度和光学性质的研究。CASTEP 计算总体上是基于密度泛函理论 DFT(Density Functional of theory)[6],离子实与价电子之间相互作用采用赝势法来表示,超晶胞的周期性边界条件和平面波基组来描述体系电子波函数。在本次研究中,采用广义梯度近似 GGA(General Gradient Approximation)[7]进行计算。

理想 SnO_2 晶体为金红石结构,属于 P42/m n m(NO. 136)空间群,每个晶胞由 6 个原子组成,分别为 2 个 Sn 原子和 4 个 O 原子,如图 1(a)所示为 SnO_2 原胞。为了使掺杂元素含量不至于太高,并且便于掺杂和减少计算量,建立一个 2×2×1 的超晶胞(如图 1(b)所示),包含 24 个原子,为了方便以后说明,将超晶胞中的锡原子进行如图所示的编号。价电子组态分别为 Sn $5s^2 5p^2$、O $2s^2 2p^4$、In $4d^{10} 5s^2$、Ta $5d^3 6s^2$。截止能设置为 380 eV,布里渊区 K 失的选取为 1×1×4。本实验采用的方法是原子替代法,就是

收稿日期:2016-08-29 责任编辑:车轩玉 DOI:10.13319/j.cnki.sjztddxxbzrb.2017.04.17
基金项目:国家大学生创新创业计划项目
作者简介:秦国强(1980-):男,博士,副教授,主要从事材料学的研究。E-mail: qgq@stdu.edu.cn
秦国强,李静雅, 赵茜,等. In-Ta 共掺杂 SnO_2 的第一性原理研究[J]. 石家庄铁道大学学报:自然科学版,2017,30(4):88-91.

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) 金红石 SnO_2 原胞　　(b) 2×2×1 的 SnO_2 超晶胞

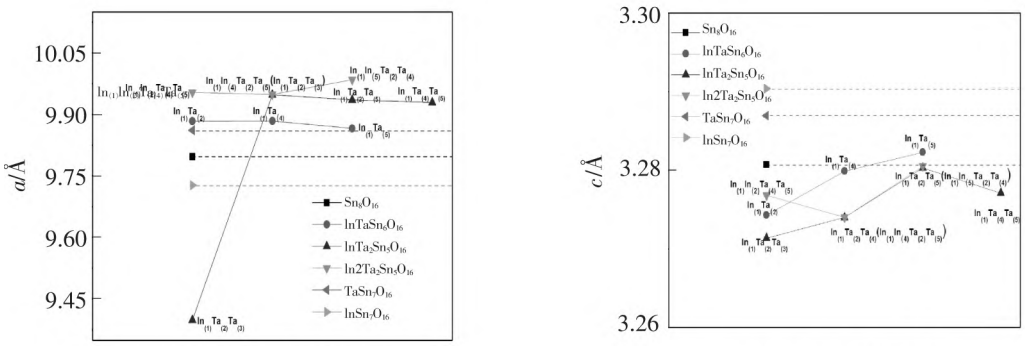
图 1　SnO_2 原胞和超晶胞

将掺杂的元素 In 和 Ta 直接替换 SnO_2 中的 Sn 原子[8]，如 $In_{(1)}Ta_{(2)}$ 代表的是 In 取代 1 号 Sn 原子，Ta 取代 2 号 Sn 原子后得到的 In-Ta 共掺杂 SnO_2 晶体。

2　结果分析与讨论

2.1　结构变化

图 2 是掺杂不同含量 In 、Ta 后晶格参数和体积的变化。由图 2 可知，除单掺 In 之外的其他掺杂体系的晶格参数 a 大都呈现增大的趋势，而 c 略有减小，因此整个超晶胞的体积最终呈现增大趋势。In 单掺体系得到的超晶胞体积减小。体积的变化跟键长有关系，掺杂体系体积变大的原因也许是 x 和 y 方向的键长增加的幅度比 z 方向上的大，导致晶格参数 a 的增大比 c 的减小幅度更大。对比 $InSn_7O_{16}$、$InTaSn_6O_{16}$ 和 $TaSn_7O_{16}$ 的体积变化，$InSn_7O_{16}$ 晶胞体积减小，$TaSn_7O_{16}$ 和 $InTaSn_6O_{16}$ 晶胞体积增大，可以得出结论：Ta 对晶胞体积的影响比 In 的更大。图中还反映出对于同一种掺杂体系，掺杂元素的分布不同也会引起晶格参数和体积的变化。



(a) 纯 SnO_2 及其掺杂体　　(b) 纯 SnO_2 及其掺杂体

图 2　SnO_2 及其掺杂体的晶格参数 a 和 c 变化

内聚能是把若干个处于无穷远处的彼此之间没有相互作用的原子聚集到一起释放且达到稳定状态时释放的能量[9]。内聚能是表征晶体热稳定性的重要指标，即内聚能越低晶体结构热稳定性越好。模拟计算结果表明，纯 SnO_2 晶胞的内聚能为 −6.18 eV/atom 和其他计算值(−6.18 eV/atom)[10]一致，$InSn_7O_{16}$、$TaSn_7O_{16}$、$InTaSn_6O_{16}$、$InTa_2Sn_5O_{16}$ 和 $In_2Ta_2Sn_4O_{16}$ 的内聚能分别为 −6.03 eV/atom、−6.46 eV/atom、−6.42 eV/atom、−6.71 eV/atom 和 −6.66 eV/atom，图 3 是纯 SnO_2 及其掺杂体系的内聚能的变化，根据图 3 可知，掺加 In 内聚能增加，掺加 Ta 内聚能降低，内聚能越低晶体热学性质越稳定，这个结果说明 Ta 的加入令晶体结构更加稳定。在 In-Ta 共掺体系中，改变掺杂元素的分布，内聚能也出现了波动。图 4 是 In 含量为 12.5%时。随 Ta 含量的增加，内聚能的变化，图中结果说明 Ta 含量越高晶体结构更稳定。

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

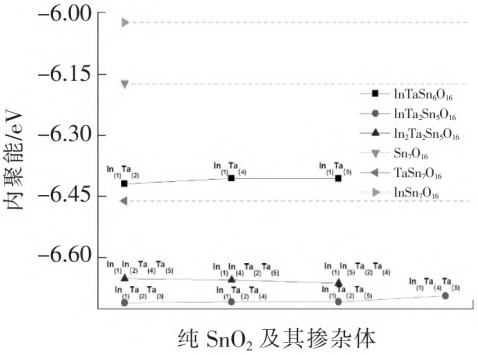


图 3 SnO_2 及其掺杂体系内聚能的变化

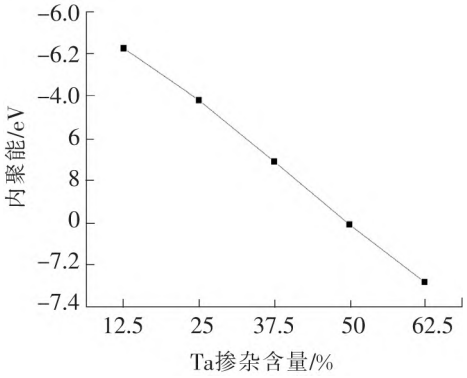


图 4 掺杂元素 In 的含量为 12.5%，不同含量 Ta 的内聚能变化

2.2 能带结构分析

材料的能带结构决定了其多种特性，尤其是电子和光学性质。一般情况下影响材料性质主要是费米能级附近的能带，所以重点工作就是分析导带底部和价带顶部的能带。首先为了验证计算的可信性，计算了 SnO_2 原胞的能带图，如图 5(a)所示，纯 SnO_2 原胞的禁带宽度较大，导电性弱，为绝缘体或宽禁带半导体。且 SnO_2 的导带底部的最低点和价带顶部的最高点都在 Γ 点处，所以属于直接带隙。计算所得到的带隙值 1.1 eV，这与其他结果计算值 1.5 eV[11] 相差较少，但是和实验值 3.6 eV[12] 相差较大，因为 GGA 的 DFT 理论对能隙计算结果普遍偏低[13]，可以通过剪刀操作调整带隙使之与实验值一致。但在相同的环境中进行计算并不影响对电学性质的分析。如图 6 所示掺杂 In-Ta 元素后，带隙都在减小甚至有些出现了穿越现象。对比 $InTaSn_7O_{16}$、$InTa_2Sn_7O_{16}$ 和 $In_2Ta_2Sn_7O_{16}$ 带隙值的变化可知，在晶胞中增加元素 In 的含量，带隙值增大，增加元素 Ta 的含量，带隙值减小或消失。且随着掺杂元素分布的不同带隙值也在变化。图 5(b)、图 5(c)和图 5(d)是掺杂体系 $InSn_70_{16}$、$InTa_2Sn_7O_{16}$、$TaSn_7O_{16}$ 的能带图，相对图 5(a)纯的 SnO_2 能带图，掺杂体的导带和价带整体向下移动，带隙减小或出现穿越现象，即费米能级穿越某一条或多条能带，使得该能带成为半满带，从而导致材料显示了金属性质，导电能力提高。带隙的减小和消失也增强了对红外光谱的吸收能力。带隙的减小也与费米能级附近轨道重叠部分减小有关。

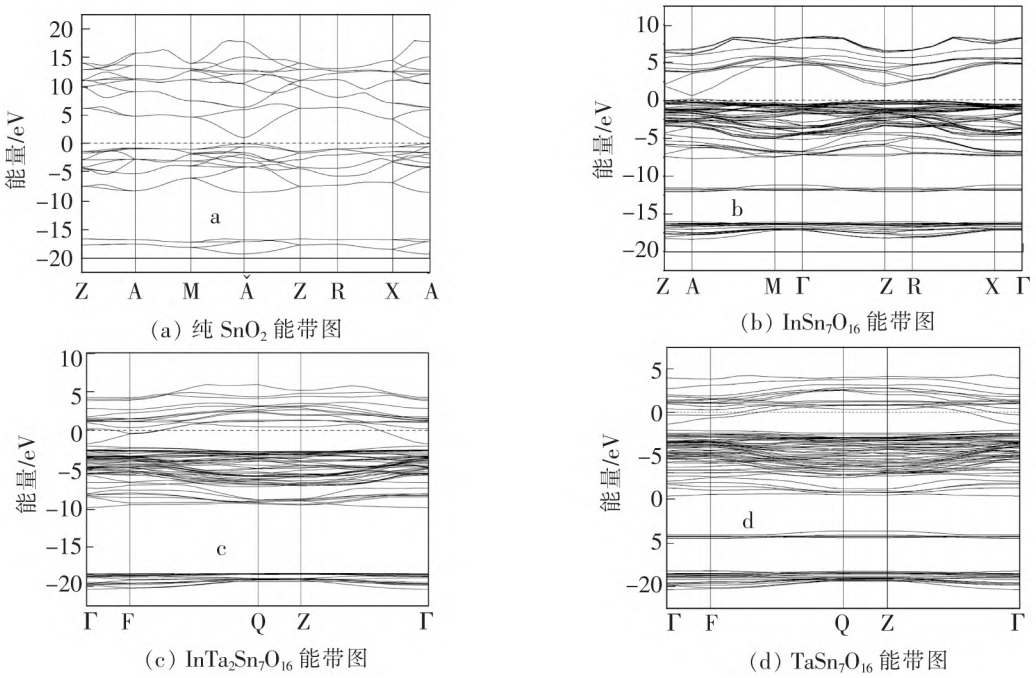


图 5 SnO_2 及其掺杂体系能带图，虚线为费米能级

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.3　态密度分析

图 7 是纯 SnO_2、In-Ta 共掺、Ta 单掺和 In 单掺体系的态密度图，费米能级是能量零点，不同于 In 单掺体系，共掺和 Ta 单掺体系的总态密度明显向左发生移动，即费米能级进入价带中，价带顶部形成带正电的空穴载流子。在纯 SnO_2 中，价带顶部主要由 O-2p 贡献，另外有少量 Sn-5p 态的成分。导带底部主要贡献者是 Sn-5s，但也有少量的 Sn-5p 和 O-2p 的杂交成分。所以 SnO_2 具有一定的共价性。In 单掺态密度可看到其具有半金属性质，费米能级刚刚进入价带中，In 的加入令总态密度在 −15 eV～10 eV 之间出现了新的峰，虽然其他部分态密度没有很明显的整体趋势变化，但是在价带顶部 O-2p、Sn 5s、5p 和导带底部的 Sn 5s、5p 峰值都明显增强。在峰值的影响上 Ta 和 In 的作用相似。在共掺体系中，价带顶的电子态由 Sn-5s、Sn-5p、O-2p 和 Ta-5d 提供，导带底的电子态也是有相同的轨道杂交而来。

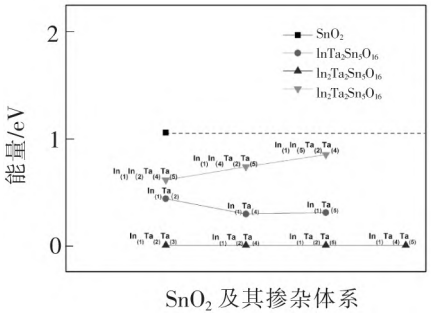


图 6　SnO_2 及其掺杂体系带隙值的变化

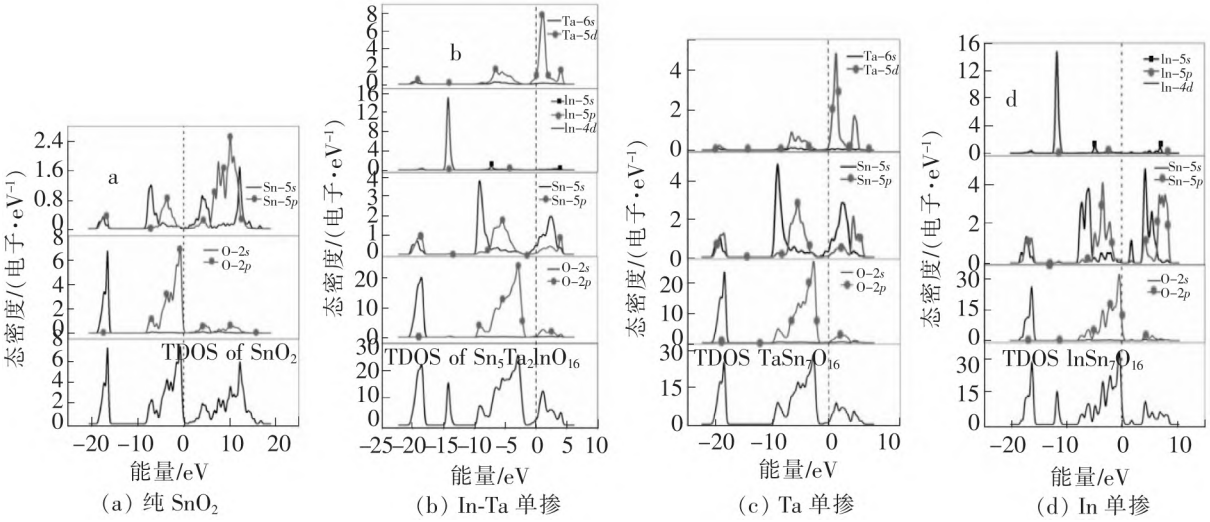


图 7　纯 SnO_2 及其掺杂体系态密度图(虚线为费米能级)

3　结论

在 In/Ta 共掺的 SnO_2 晶体中，掺杂元素的含量及分布对晶体的结构、电学和光学性质产生明显影响，In 元素的加入降低晶体的热稳定性，晶胞体积减小，Ta 元素能提高晶体的热稳定性，增大晶胞体积。在共掺晶胞中，掺杂元素 In 和 Ta 对带隙值的影响导致光学性质发生变化。掺杂的 In 元素含量高，增大带隙值，变现为绝缘体性质；增加 Ta 的含量，带隙值减小或消失，红外吸收能力增强[14]。

参　考　文　献

[1]谷立静，郁聪. 我国建筑能耗数据现状和能耗统计问题分析[J]. 研究与探讨，2011，33(2)：38-41.

[2]周玲，黄建东. 保温隔热材料保温隔热机理研究 [J]. 建筑科技与经济，2012(2)：6-7.

[3]曹明礼，曹明贺. 非金属纳米矿物材料 [M]. 北京：化学工业出版社，2006：25-26.

[4]Roman L S, Valask R, Canestraro C D, et al. Optical band-edge absorption of oxide compound SnO_2[J]. Applied Surface Science，2006，252：5361-5364.

[5] Zhan Yu , Kong Longjuan , Zhang Ling . Effects of p-Orbital On-Site coulumb repulsion on electronic properties of Mg_2Sn[J]. Advances in Condensed Matter Physics , 2014，3：39-45.

[6]Goedecker S. Reviews of modern physics [M]. United States：Reviews of Modern Physics，1999.

(下转第 108 页)

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[2]李刚. 疯狂 Android 讲义[M]. 3 版. 北京:电子工业出版社,2015.
[3]李曼丽. 解码 MOOC——大规模在线开放课程的教育学考察[M]. 北京:清华大学出版社,2013.

MOOC System Optimization Mechanism Based on the Android Mobile Terminal

Hu Changxia, Mi Jian, Liu Ying

(School of Information Science and Technology, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: MOOC (Massive Open Online Course) Open Online courses is an emerging way of network study. The Android mobile terminal, as a product of new era and new technology, its timeliness and portability bring great convenience for people's life. MOOC based on Android mobile terminal, which possesses the advantages of both, provides learners with more convenient, fast and systematic online learning courses. The purpose of this paper is from the perspective of research on MOOC system optimization mechanism, to analyze and optimize the MOOC system to enhance the system fluency and reduce system flow usage.

Key words: MOOC; the android mobile terminal; system optimization

(上接第91页)

[7]孟川民,姬广福,杨向东. 固态氩弹性性质的量子力学从头算计算 [J]. 原子与分子物理学报,2005,22(2):234-237.
[8]秦国强,封雅宏,张光磊. Ta: SnO_2 薄膜的制备与性能研究 [J]. 石家庄铁道大学学报:自然科学版,2013,26(2):92-95.
[9] 内聚能在百度百科上的解释 [EB/OL]. [2017-08-20]. http://baike. baidu. com/link? url = KO5DkAU24OUpMZncq6GTz_hH__N94nHAtblwhBWAux61V0XcVi6c6cFOJ3mHDWQR.
[10]Guoqiang Qin, Guanglei Zhang. Ab initio study on Ta: SnO_2 [J]. Advanced Materials Research, 2011, (160/162): 574-578.
[11]贾金乾,解学佳. Ti 掺杂 SnO_2 半导体固溶体的第一性原理研究 [J] 高等学校化学学报,2012,33(5):1050-1056.
[12]Dolbec R, Saint R C. Microstructure and physical properties of nanostructured tin oxide thin films grown by means of pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Film, 2002, 419: 230-236.
[13]胡安,章维益. 固体物理学 [M]. 北京:高等教育出版社,2010:156-164.
[14]姬延明,赵凤岐,李志强. Be 掺杂浓度对 ZnO 带隙和吸收光谱的影响[M]. 内蒙古师范大学学报,2015(3):359-363.

The First Principles Study of In, Ta Co-doped SnO_2

Qin Guoqiang, Li Jingya, Zhao Qian, Shi Kaipeng, Zhang Haijun, Wang Jun

(School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: The crystal structure, energy band structure and density of states of In, Ta co-doped SnO_2 is investigated by the first principles calculation. The results show that the addition of In, Ta dopants could elevate the Fermi level into conduction band, decrease the band gap value, and enhance the absorption ability of infrared. When adding quantity of In and Ta is 12.5% or 25%, the system shows performance of insulator properties. When the content of In is fixed, the increase of content of Ta will improve thermal stability and the system acts as metal.

Key words: first principles; SnO_2; doping

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net