

La 和 S 共掺 SnO₂ 材料性能的第一性原理研究

刘 周, 王景芹*, 陈 令, 于双淼, 朱艳彩

(河北工业大学 省部共建电工装备可靠性与智能化国家重点实验室 河北省电磁场与电器可靠性重点实验室, 天津 300130)

摘 要: 基于密度泛函理论的第一性原理和平面波超软赝势法, 采用广义梯度近似法对 La 和 S 共掺 SnO₂ 的掺杂参数进行模拟计算, 进而研究掺杂结构的稳定性、弹性性质和导电性能。结果表明, 随着 S 原子浓度的增大, 掺杂体系的形成能增大, 稳定性随之下降; 与单掺相比, 共掺体系的硬度减小, 韧性增强, 并且其韧性随着 S 原子浓度的增大而逐渐减小; La 和 S 共掺仍属于 P 型掺杂, 在禁带中引入了新的杂质能级, 窄化了带隙, 导电性能增强, 随着 S 掺杂浓度的提高, S-3p 轨道与 Sn-5s、La-5d 轨道的杂化作用增强, 在禁带中引入了更多的杂质能级, 导电性能进一步提高。

关键词: 第一性原理; SnO₂; La、S 共掺; 掺杂形成能; 弹性性质; 导电性能

中图分类号: TM501 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)04-0064-08

Study on Properties of La and S Co-doped SnO₂ by First Principles

LIU Zhou, WANG Jingqin*, CHEN Ling, YU Shuangmiao, ZHU Yancai

(State Key Laboratory of Reliability and Intelligence of Electrical Equipment, Laboratory of Electromagnetic Field and Electrical Apparatus Reliability of Hebei Province, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Using the generalized gradient approximation method based on the first-principles of density functional theory and the ultrasoft pseudopotential method, the doping parameters of La and S co-doped SnO₂ were calculated, and their stability, elastic properties and electrical conductivity of the doped structure were analyzed. The results showed that the formation energy of doping systems increased with S atom doping concentration, and that the stability decreased with increase of doping S atom. Compared with individual either La or S doping, the hardness of the co-doped structure was reduced, while its toughness was increased, and its toughness gradually decreased with the increase of S atom concentration. La and S co-doping still belonged to P-type doping, and new impurity levels were introduced in the forbidden band, so the band gap was narrowed, leading to the enhancement of the conductivity of the co-doped system. The hybridization of S-3p orbital with Sn-5s and La-5d orbital was enhanced with the increase of S doping concentration. and the conductivity was further improved with the increase of impurity levels introduced in the forbidden bands.

Key words: first-principle; SnO₂; La, S co-doping; formation energy; elastic properties; conductive property

拥有“万能触头”之称的 AgCdO 触头, 由于在工作过程中会产生有毒的 Cd 蒸汽, 危害人体健康, 污染环境, 并且 AgCdO 触头在某些性能方面也越来越难以满足市场对触头的小型化、高可靠性、长寿命等苛刻的电气性能要求, 面临着被淘汰。

AgSnO₂ 因其良好的抗熔焊性、耐电弧烧蚀性、抗磨损性并且无毒无害等优良性能逐渐成为在接触器、继电器以及低压开关中替代 AgCdO 的理想触头材料^[1]。AgSnO₂ 触头材料是 Ag 与 SnO₂ 的混合物, 其中作为增强相的 SnO₂, 是一种宽禁带半导体

收稿日期: 2019-04-09

基金项目: 国家自然科学基金(51777057)

第一作者: 刘 周, 男, 硕士研究生, 研究方向: 电器电接触材料。E-mail: 962423483@qq.com

*通讯作者: 王景芹, 女, 博士, 教授, 研究方向: 电器电接触材料。E-mail: jqwang@hebut.edu.cn

材料,其带隙宽度达到 3.6 eV,导电性极差,几乎绝缘,并且 SnO₂ 受电弧高温作用时不易分解,与熔融液态 Ag 的润湿性差,容易受电磁力搅拌作用在触头表面形成 SnO₂ 富集区,造成接触电阻增大,使温升过高,严重影响触头的导电性能和寿命^[2]。因此,通过提高 SnO₂ 的性能改善 AgSnO₂ 触头的性能成为研究的重点。学者提出了掺杂改性的解决方法,大量的实验研究显示对 AgSnO₂ 触头材料的第二相 SnO₂ 进行掺杂能够有效改善触头的电性能。有研究表明,在稀土元素中 La 对 SnO₂ 掺杂改性的效果不错,可以使载流子浓度增大,进而使导电性增强^[3],而非金属元素 S 掺杂后可以形成氧空位,使得带隙窄化^[4],提高导电性能,而目前鲜见关于 La 和 S 共掺 SnO₂ 的计算研究。

本文采用基于密度泛函理论(Density functional theory, DFT)的第一性原理方法,建立 La 掺杂、S 掺杂以及 La 和 S 共掺的晶胞模型,分别对各掺杂

体系进行结构优化,计算掺杂后的形成能、弹性常数、电子结构,研究分析掺杂后的稳定性、弹性性质以及导电性能,为 AgSnO₂ 触头材料的研究发展提供参考。

1 构建模型与计算方法

1.1 理论模型

理想的 SnO₂ 为四方相金红石结构,空间群为 136 P4/MNM,晶格常数 $a=b=0.4737$ nm, $c=0.3816$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$,一个 SnO₂ 单胞包含 2 个 Sn 原子和 4 个 O 原子,其中 2 个 Sn 原子分别位于晶胞的体心和顶点^[5],而 O 原子的位置有 2 种,一种与 Sn 原子共面,另一种则与该面垂直,其结构如图 1(a) 所示。本文计算采用的 $1\times 1\times 3$ 超晶胞中包含 12 个 Sn 原子和 24 个 O 原子,是由 SnO₂ 原胞沿基矢 z 方向扩展 2 个单位得到的。

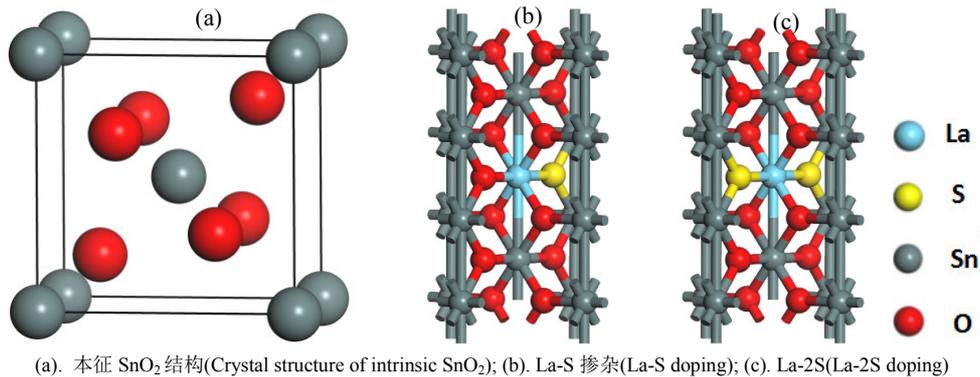


图 1 掺杂结构模型

Fig.1 Doped structure model

本文选择的掺杂元素 La 的摩尔分数为 0.1667(本课题组经多次研究所得出的最佳掺杂比例),在此基础上再进行 S 元素的掺杂。采用原子替代的方法实现掺杂,在 $1\times 1\times 3$ 的超晶胞中用 1 个 La 原子替换位于体心位置的 Sn 原子,离 La 原子最近的 O 用 1 个 S 原子替代,实现 La-S 掺杂,如图 1(b);用 2 个 S 原子替代离 La 原子最邻近和次邻近的 O 原子实现 La-2S 掺杂,如图 1(c)。两种情况下,La 的掺杂浓度一致,均为 16.67%,S 的掺杂浓度有所增大,分别为 8.33%和 16.67%。

1.2 计算方法

本文所有的计算均采用 Materials Studio 软件中的 Castep (Cambridge Serial Total Energy Package)数据包完成,为了减少平面波基失个数,采用基于密度泛函的平面波超软赝势方法来描述价电子和离子

之间的相互作用^[6],电子与电子之间的交换关联能选择广义梯度近似理论(GGA)下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 进行处理^[7]。平面波截断能 $E_{\text{cutoff}}=450$ eV,布里渊区的 k 空间网格点设为 $5\times 5\times 5$,采用 BFGS(Broyden Flecher Goldfarb Shanno)算法对各掺杂结构进行几何优化,迭代过程中收敛精度为 1.0×10^{-6} eV/atom,应力偏差不大于 0.05 GPa,原子间的相互作用力低于 0.3 eV/nm,原子的最大位移收敛精度为 0.0001 nm。计算所选取的价电子组态分别为 O: $2s^2 2p^4$, Sn: $5s^2 5p^2$, La: $5p^6 5d^1 6s^2$, S: $3s^2 3p^6$,所有计算均在倒易空间中进行。先对未掺杂的本征 SnO₂ 以及各掺杂体系模型进行结构优化,达到最稳定状态后,然后分别计算各自的形成能、弹性常数以及能带结构、态密度和布居数,进而分析各掺杂模型的稳定性、弹性性质和导电性能。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构和稳定性分析

不同掺杂情况下的 SnO_2 经几何结构优化后的晶格常数、体积、总能量和掺杂形成能见表 1。由表 1 可知, 与本征 SnO_2 结构相比, 掺杂后的 SnO_2 的晶格常数和体积明显增大, 根据量子化学理论, 是由于 La^{3+} 的半径(0.1032 nm)远远大于 Sn^{4+} 的半径

(0.069 nm), 以及 S^{2-} 的半径(0.184 nm)大于 O^{2-} 半径(0.14 nm), 在替位掺杂后使得相邻原子向外部扩张, 同时形成的 La-O、Sn-S 和 La-S 键的键长大于本征晶体中的 Sn-O 键, 造成晶格畸变, 发生膨胀, 晶格常数在 a 轴和 c 轴方向上都有所增大, 使晶胞体积增大; 比较 La、La-S、La-2S 掺杂, 随着 S 掺杂浓度的提高, 掺杂体系的晶格常数和体积逐步增大, 掺杂体系总能量也升高, 稳定性下降。

表 1 晶格常数、体积、总能量和掺杂形成能

Tab.1 Lattice constant, volume, total energy and doping formation energy

Parameter	SnO_2	$\text{SnO}_2\text{-S}$	$\text{SnO}_2\text{-La}$	$\text{SnO}_2\text{-La-S}$	$\text{SnO}_2\text{-La-2S}$
a/nm	0.4737	0.5000	0.4977	0.4974	0.5075
c/nm	0.3186	0.3342	0.3413	0.3569	0.3663
V/nm^3	0.2354	0.2506	0.2535	0.2644	0.2816
E/eV	-5814.691	-5655.935	-6584.444	-6425.757	-6266.535
E_f/eV	-	3.030	-3.570	-0.600	2.880

掺杂形成能的大小能够反映原子替位掺杂的难易程度以及掺杂后体系的稳定性, 本文采用下式计算了不同单掺情况下的形成能^[8]:

$$E_f(X) = E_{\text{SnO}_2\text{-}X} - E_{\text{SnO}_2} - E_X + E_{\text{Sn}} \quad (1)$$

共掺体系的掺杂形成能的计算公式为:

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

其中, $E_{\text{SnO}_2\text{-}X}$ 表示 $X(\text{La}、\text{S})$ 单掺后的 SnO_2 经结构优化后得到的体系总能量, E_{SnO_2} 表示与本征 SnO_2 优化后的总能量, $E_{\text{Sn}_{(1-x)}\text{La}_x\text{O}_{(2-y)}\text{S}_y}$ 是共掺体系的总能量, E_X 表示 $X(\text{La}、\text{S}、\text{O}、\text{Sn})$ 原子的能量。掺杂原子进入晶体晶胞后, 由于原子性质的不同, 不仅改变了原子的排列规则, 而且还使晶格发生局部畸变, 而局部畸变的大小又反映了掺杂的难易程度。由表 1 可知 S 单掺时的形成能最大, 掺杂比较困难; La 单掺的形成能最小, 相对来说稳定性最好, 掺杂容易实现; La-S 掺杂体系的形成能为 -0.60 eV, 小于零, 结构比较稳定, 表明了这两种

元素共掺是可行的。对比 $\text{SnO}_2\text{-La}$ 、 $\text{SnO}_2\text{-La-S}$ 、 $\text{SnO}_2\text{-La-2S}$ 的掺杂形成能可知: 随形成能增大稳定性逐渐下降, 这是由于随着 S 掺杂浓度的增大, Sn 原子、La 原子与 S 原子之间的相互作用增强, 造成晶格畸变程度增大, 并且相对于 O 原子, S 的电负性小, 吸引电子的能力弱, 在替位掺杂后随着浓度的增大, 多余的电子之间的排斥作用也越大, 使得晶胞体积增大, 掺杂体系总能量升高, 稳定性下降。

2.2 弹性性质分析

弹性常数是分析材料力学性能的重要物理量。根据弹性常数可以得到杨氏模量、体积模量、剪切模量、泊松比等弹性参数进而分析该材料的硬度、脆性、韧性等弹性性质^[9]。本文在结构优化后的晶胞基础上采用与电子结构同样的计算方法来计算弹性常数, 由于对称性, 四方相晶系有 6 个独立的弹性系数 C_{11} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{66} 、 C_{12} 和 C_{13} , 计算结果如表 2 所列。

表 2 本征 SnO_2 及各掺杂体系的弹性系数 C_{ij}

Tab.2 Elastic coefficients (C_{ij}) of intrinsic SnO_2 and each doping system

模型	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
SnO_2	204.4	131.2	114.3	204.4	357.0	86.90	86.90	177.6
$\text{SnO}_2\text{-La}$	318.8	-0.718	138.1	274.5	309.4	54.35	82.47	28.16
$\text{SnO}_2\text{-S}$	309.1	106.3	118.4	307.5	282.8	30.40	67.00	68.95
$\text{SnO}_2\text{-La-S}$	228.7	137.3	107.6	303.6	235.1	25.60	14.26	74.84
$\text{SnO}_2\text{-La-2S}$	273.2	1.616	95.80	198.0	231.8	33.02	65.24	19.84

利用弹性系数可以检验材料的结构稳定性, 对于四方晶系, 其力学稳定性判断标准为^[10]:

$$C_{11}>0, C_{33}>0, C_{44}>0, C_{66}>0, (C_{11}-C_{12})>0 \\ (C_{11}+C_{33}-2C_{13})>0, [2(C_{11}-C_{12})+C_{33}+4C_{13}]>0$$

将表 2 中各掺杂体系的弹性系数代入计算, 结果显示各掺杂体系均满足力学稳定性判断标准, 因此可对力学性能做进一步分析。对于体积模量 B 、杨氏模量 E 、剪切模量 G 以及泊松比 γ 可以利用 Voigt-Reuss-Hill 近似算法^[11]求出, Hill 认为通过 Voigt 和 Reuss 近似算法得到的计算结果分别为多晶体弹性模量的最大值和最小值, 而其算数平均值与晶体实际的弹性模量更为接近, 因此四方相晶体剪切模量 G 和体积模量 B 的计算公式为(下标 R、V 表示 Reuss 和 Voigt 近似算法):

$$G_H=(G_R+G_V)/2 \quad B_H=(B_R+B_V)/2 \quad (3)$$

根据 Voigt 近似算法, 四方相晶系的剪切模量、体积模量与晶体弹性系数之间的关系如下:

$$G_V=(2C_{11}+C_{33}-C_{12}-2C_{13})/15+(2C_{44}+C_{66})/5 \\ B_V=(2C_{11}+C_{33})/9+2(2C_{13}+C_{12})/9 \quad (4)$$

根据 Reuss 近似算法, 剪切模量、体积模量与晶体弹性系数 C_{ij} 之间的关系为:

$$G_R=15[18B_V/((C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2)+6/(C_{11}-C_{12})+6/C_{44}+3/C_{66}]^{-1} \\ B_R=[(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2]/(C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}) \quad (5)$$

杨氏模量 E 和泊松比 γ 的计算公式为:

$$E=9B_H G_H/(3B_H+G_H) \quad \gamma=(3B_H-2G_H)/(6B_H+2G_H) \quad (6)$$

表 3 给出了利用公式(3)~(6)所计算出掺杂前后的 SnO₂ 晶体的体积模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 和泊松比 γ 等弹性参数。

表 3 掺杂前后 SnO₂ 晶体的体积模量(B)、剪切模量(G)、杨氏模量(E)和泊松比(γ)

Tab.3 Bulk modulus(B), shear modulus(G), Young's modulus(E), poisson's ratio(γ) of SnO₂ before and after doping

模型	B_V /GPa	B_R /GPa	B_H /GPa	G_V /GPa	G_R /GPa	G_H /GPa	E /GPa	G_H/B_H	γ
SnO ₂	165.0	158.1	161.6	107.34	85.14	96.24	219.6	0.59	0.251
SnO ₂ -La	152.1	142.6	147.4	77.65	57.44	67.54	175.8	0.46	0.301
SnO ₂ -S	148.9	140.4	144.6	78.56	60.29	69.42	179.5	0.48	0.293
SnO ₂ -La-S	143.1	137.0	140.0	56.76	32.25	44.51	120.7	0.32	0.356
SnO ₂ -La-2S	118.0	111.1	114.6	58.52	40.61	49.57	129.9	0.43	0.310

体弹模量 B 是表征晶体在外力作用下抗体积变化能力的量度, 有研究显示, 该参数与晶体内原子间键能的大小有关, 键能的平均值越大, 则体弹模量 B 越大, 由表可知, 各掺杂体系的体弹模量均小于本征 SnO₂, 在外力一定时, 抗体积变化能力减小; 与单掺体系相比, 共掺结构的体弹模量进一步减小, 并且 La-2S 掺杂结构的体弹模量最小, 这个结果与后文键重叠布居数计算结果相对应。剪切模量可以衡量材料抗切应变能力的强弱, 而材料的硬度与剪切模量成正向关系, 若材料的剪切模量较大, 则该材料可能具有较高的硬度, 与体弹模量变化相似, 掺杂后各结构的剪切模量都减小, 硬度也随之减小; 与单掺结构相比, 共掺结构的剪切模量总体相对较小, 硬度较弱, 但是随着 S 原子浓度的增大, La-2S 掺杂结构的剪切模量也随之增大, 硬度与 La-S 相比也略有增强。

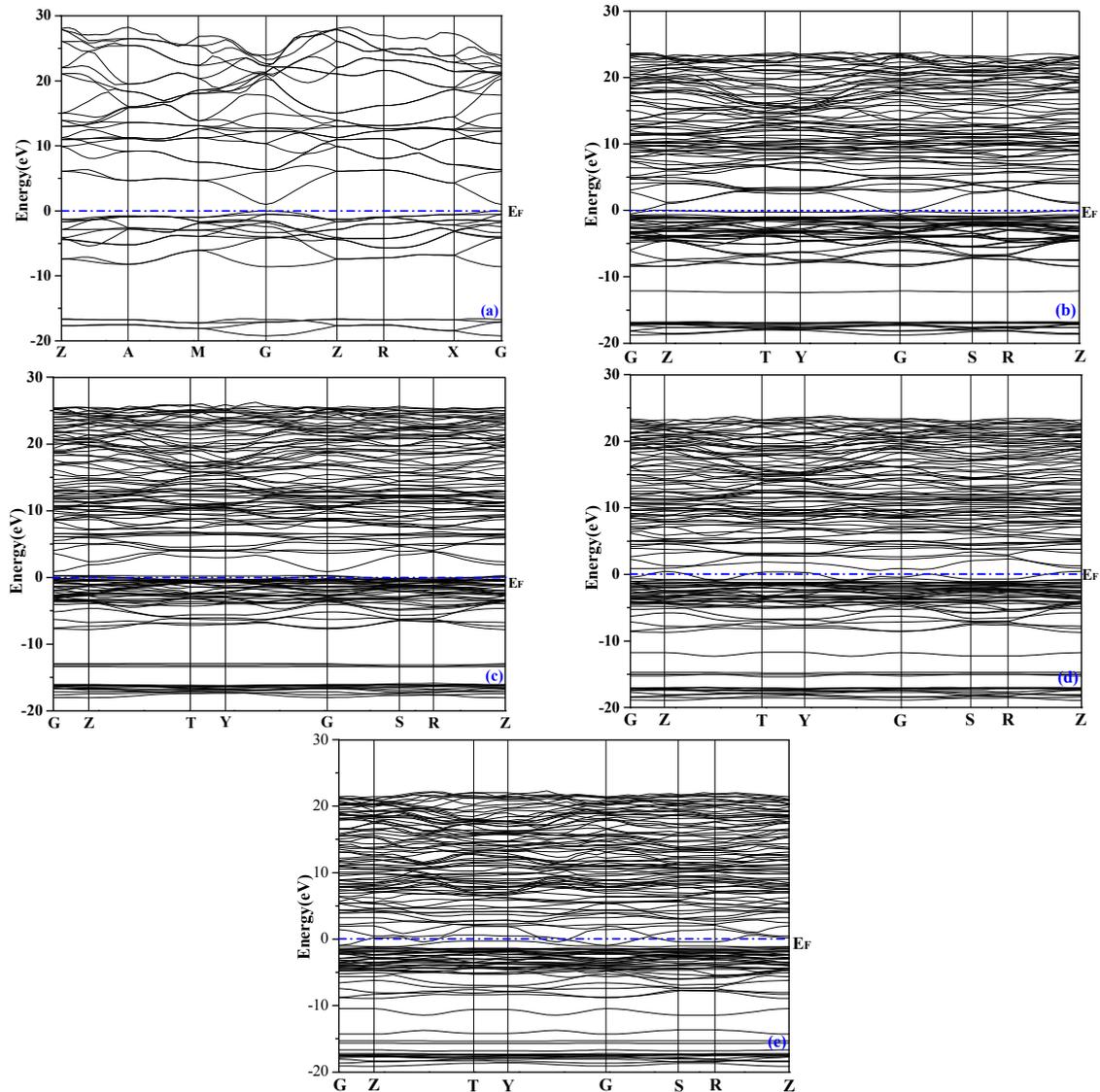
杨氏模量是表征材料在弹性限度内抗拉或抗压的物理量, 其值越小则材料的韧性越好^[12], 由表 3 可知, SnO₂ 掺杂体系的杨氏模量显著降低, 材料的延展性能有了极大的改善, 其中, La-S 共掺结构的

杨氏模量最小, 韧性最好, 但随着 S 掺杂浓度的提高, 共掺体系的杨氏模量增大, La-2S 掺杂结构的韧性反而有所降低。Pugh 提出利用剪切模量与体弹模量的比值可以衡量材料的延展性^[13], 若 $G/B < 0.57$, 属于韧性材料, 反之则属于脆性材料, 由表 3 可知, 本征 SnO₂ 属于脆性材料, 掺杂后的 SnO₂ 的 G/B 值都小于 0.57, 属于韧性材料, 可见掺杂可以显著改善 SnO₂ 材料的韧性; 比较 SnO₂-S、SnO₂-La、SnO₂-La-S 和 SnO₂-La-2S 等 4 种掺杂结构的值可知, La、S 共掺在提高 SnO₂ 韧性方面比 La、S 单掺效果显著, 但随着掺杂 S 原子浓度的增大, 共掺体系的延展性能却有所减弱。泊松比 γ 也可以用来表征材料的脆韧性, 若 $\gamma > 0.26$, 则认为该材料为韧性材料, 反之则为脆性材料^[14], 由表 3 可以看出, 泊松比的变化趋势与值分析的结果相符合。

2.3 电子结构

2.3.1 能带结构分析

图 2 为本征 SnO₂、S 元素单掺、La 元素单掺、La-S、La-2S 共掺结构下的能带结构, 选择 0 eV 为费米能级。



(a). 本征 SnO_2 (Intrinsic SnO_2); (b). S 单掺 (S doping); (c). La 单掺 (La doping); (d). La-S 共掺 (La-S doping); (e). La-2S 共掺 (La-2S doping)

图2 SnO_2 掺杂体系的能带结构

Fig.2 Band structure of SnO_2 doping systems

本征态(图 2(a))时 SnO_2 的价带顶和导带底均位于 G 点, 为直接带隙半导体材料, 其带隙值为 1.016 eV, 小于实验值 3.6 eV^[15], 是由于本文采用的广义梯度近似法(GGA)低估了导带中激发态电子的能量, 从而导致带隙值偏小^[16], 但不影响我们对带隙值掺杂前后变化趋势的研究分析。与本征结构相比, 掺杂化合物仍为直接带隙半导体, 各自的能带曲线均变得密集, 导带部分变窄, 起伏比较平缓, 往低能级方向移动, 局域性增强, 处于导带中的电子有效质量相对增大, 并且在禁带中以及 -13 eV 左右的位置均出现了杂质能级。

图 2(b)为 S 单掺后的能带结构, 与本征 SnO_2 相比, 导带底下移但并没有越过费米能级, 而穿过了价带顶处的杂质能级, 使其带隙值减小为 0.52 eV, 由分态密度图可知 S 掺杂后能够窄化带隙主要

是受 S-3p 态所形成的杂质能级的作用; 图 2(c)为 La 单掺杂的能带结构, 由于禁带处杂质能级的出现使得导带底和价带顶的位置均有所变化, 相对于本征 SnO_2 , 导带底下移了 0.176 eV, 价带顶上移了 0.22 eV, 带隙值减小为 0.62 eV, 载流子浓度增大, 导电性能增强, 并且费米能级穿过价带顶, 属于 P 型掺杂, 与文献[2]的研究结论一致; 图 2(d)和(e)为共掺之后的能带结构, 从图中可以看出费米能级都进入了价带, 因此共掺仍属于 P 型掺杂, La-S 共掺结构的带隙宽 0.42 eV, 而 La-2S 结构的带隙进一步窄化为 0.23 eV, 电子从价带跃迁至导带所需要的能量也减小, 导电性能进一步增强, 主要是由于随着 S 原子掺杂浓度的增加, S-3p 轨道与 Sn-5s、La-5d 轨道的重叠面积增大, 杂化作用增强, 使得带隙处的杂质能级得到展宽, 载流子浓度增大, 导带底进

一步下移。

与稀土元素 La 和非金属元素 S 单掺相比, 两种共掺结构的带隙值均减小了, 表明 La、S 共掺能够增强材料的金属性, 并且在能带结构的禁带中引入了一些杂质能带, 由分态密度图可知, 这些杂质能带主要来自于 S-3p 态和 La-5d 态, 并且 La-2S 共掺结构中的杂质能带比 La-S 结构多, 这是由于随着 S 原子浓度的增大, S-3p 态能提供更多的空穴载流子, 增强了与 La-5d 态之间的杂化作用, 从而使得杂质能带展宽。

2.3.2 态密度分析

态密度可以反映晶胞内掺杂原子与其他原子的相互作用和成键情况, 是分析导电性能的一个重要因素。图 3 为不同掺杂情况下的总态密度图, 参考零点选择费米能级。

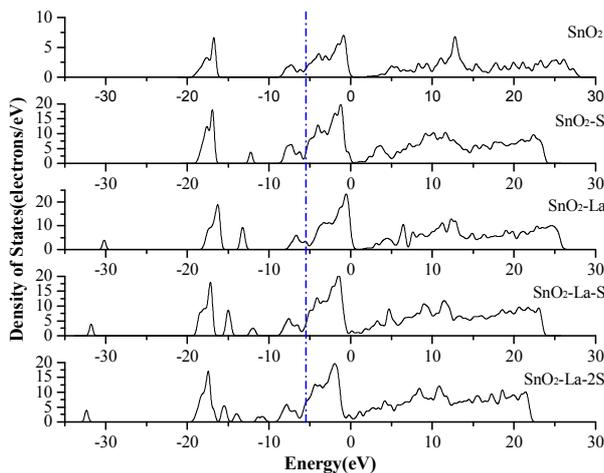


图 3 不同掺杂情况下的总态密度曲线

Fig.3 Total density of states under different doping conditions

由图 3 可见, 在 -30 eV 的深能级附近存在一个主要由 La-6s 态贡献的杂质峰, 扩展了价带的宽度, 但是远离费米能级, 影响弱可以不考虑。从各掺杂体系的总态密度图中可以看到, 掺杂后的 SnO₂ 的总态密度明显增多, 载流子浓度增大, 并且导带部分集体向费米能级移动, 电子共有化程度增大, 窄化了带隙, 使导电性能增强。与 La、S 单掺结构相比, 共掺结构在费米能级处的态密度值均有所增大, 这是由于 La、S 原子的协同作用在带隙中引入了杂质能带; 有研究表明掺杂化合物在费米能级处的态密度的值可以反映该材料的稳定性^[17], 费米能级处的态密度值越小, 该材料的结构越稳定, 而 La-2S

掺杂结构在费米能级处的态密度值大于 La-S 结构, 因此在共掺结构中, La-2S 结构的稳定性相对较弱, 其韧性可能略有减小, 而硬度却有所增强。

图 4 给出了不同掺杂情况下的分态密度曲线。由图 4(b) La 单掺结构的分态密度图可知, 在没有引入 S 原子时, 价带顶附近即 -5~0 eV 能量范围内, 态密度主要由 O-2p 轨道和 Sn-5p 轨道杂化提供, 也有少量的 La-5d 轨道参与杂化, 在 -30 eV 附近的深能级处, 由 La-6s 轨道贡献了一个杂质峰, 拓宽了价带; 导带底附近的态密度由 Sn-5s 轨道和少量的 La-5d 轨道耦合杂化形成。图 4(c)和(d)为引入 S 原子之后的共掺体系分态密度, 由图可知价带顶的态密度由 S-3p 和 O-2p 轨道提供, 与 La 单掺结构相比, 由于 S-3p 轨道的能级高于 O-2p 轨道, 提供的空穴载流子更多, 使得价带顶上移, 带隙减小; 同时 S-3p 轨道与 Sn-5s 轨道、La-5d 轨道相互杂化, 共同提供了导带底部分的带密度, 使得导带宽度减小, 局域性增强, 导带底下移, 带隙内的局域能带也由 S-3p 轨道所贡献, 因此共掺结构的导电性能较单掺结构有进一步的提高。

与 La-S 掺杂结构的分态密度相比较, La-2S 分态密度的价带部分, S-3p 轨道态密度值增大, 空穴浓度也增大; 导带部分, La-5d 轨道和 Sn-5s 轨道的尖峰位置同时向费米能级移动, 与 S-3p 轨道的重叠加剧, 杂化作用增强, 电子共有化程度变大, 因此随着 S 原子掺杂浓度的提高, 导电性能也随之增强。

2.3.3 布居分析

利用布居数可以对晶胞内各原子的电荷转移量、成键情况以及成键的强弱和类型进行定量分析。表 4 为不同掺杂情况下各原子的电荷布居和键重叠布居数, 取平均值。

键重叠布居数可以反映成键的性质和强弱, 布居数越大, 原子间的成键作用越强, 电子转移加剧。由表 4 可知, 本征 SnO₂ 晶体中的 Sn-O 键的重叠布居数为 0.535, 具有较强的共价性, 表明 Sn 原子和 O 原子之间相互作用较强, 存在着强电荷密度重叠区; 对于单掺杂体系, 在引入 La、S 原子后, 掺杂原子与 Sn 原子之间发生杂化耦合, 导致 Sn-O 键的重叠布居数减小, 共价性减弱, 同时有共价性弱于 Sn-O 键的 La-O 键和 Sn-S 键形成, 主要是由于掺杂原子 La、S 的电负性小于 Sn 原子和 O 原子, 原子的活泼性和吸引电子的能力均有所变化, 使得 La-O 和 Sn-S 之间的电子共有化程度减小, 相互作用减

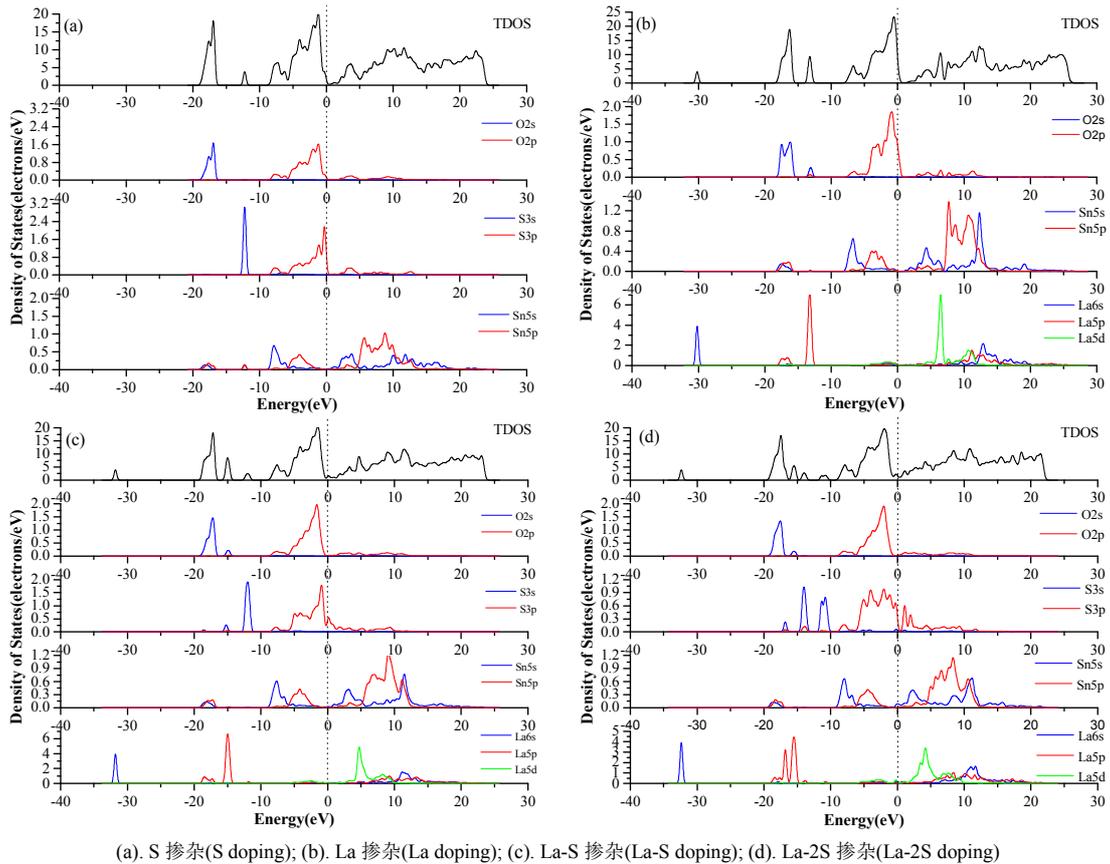


图 4 不同掺杂情况下的分态密度曲线

Fig.4 Partition density of states under different doping conditions

表 4 不同掺杂情况下各原子的电荷布居和键重叠布居数

Tab.4 Atomic populations and bond populations of SnO₂ under different doping conditions

模型	Atom charge				Bond population			
	Sn	O	La	S	Sn-O	La-O	Sn-S	La-S
SnO ₂	1.900	-0.950	-	-	0.535	-	-	-
SnO ₂ -S	1.755	-0.900	-	-0.570	0.349	-	0.477	-
SnO ₂ -La	1.748	-0.875	1.740	-	0.361	0.220	-	-
SnO ₂ -La-S	1.690	-0.878	1.630	-0.410	0.353	0.252	0.350	0.210
SnO ₂ -La-2S	1.662	-0.878	1.460	-0.490	0.365	0.190	0.120	0.400

弱，而 Sn-S 键的重叠布居数大于 La-O 键，共价性较强；共掺之后，掺杂原子周围的电子重新分布，La 原子的外层电子与 S 原子相互作用，形成含离子型的共价键(La-S 键)，并且随着 S 原子浓度的增大，电子云向杂质原子方向聚集，使 La、S 原子之间的电荷重叠加剧，电子共有化程度提高，金属性增大，键合能力增强，表明 La-2S 掺杂体系内电子转移加剧，导电性能较 La-S 掺杂有进一步的提高。

3 结论

1) 共掺体系的稳定性随着 S 原子浓度的增大

而下降；与单掺体系相比，La、S 共掺能够进一步改善 SnO₂ 的韧性，并且随着 S 原子浓度的增大，共掺体系的韧性有所下降但仍强于本征 SnO₂ 和单掺体系。

2) La、S 共掺属于 P 型掺杂，La、S 共掺后，在禁带中引入了杂质能级，窄化了带隙，使得金属性增强；随着 S 掺杂浓度的提高，电子云向杂质原子方向聚集，S-3p 轨道与 La-5d 轨道杂化作用增强，杂质原子间的电荷重叠加剧，电子共有化程度增大，在禁带中引入了更多的杂质能级，带隙进一步减小，因此 La、S 共掺能够改善 SnO₂ 的导电性，并且随着 S 原子浓度的增大，导电性能进一步增强。

参考文献:

- [1] DOUBLET L, BEN JEMAA N, RIVOIRARD S. New contact material for reduction of arc duration for dc application[J]. The European physical journal applied physics, 2010, 50: 1-6.
- [2] 吴春萍, 易丹青, 许灿辉, 等. 银基合金研究现状与发展趋势[J]. 电工材料, 2012(2): 1-8.
WU C P, YI D Q, XU C H, et al. Present research situation and development trend of silver alloys[J]. Electrical engineering materials, 2012(2): 1-8.
- [3] 赵彩甜, 王景芹, 蔡亚楠, 等. La掺杂AgSnO₂触头材料导电性能的第一性原理分析[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(12): 2552-2559.
ZHAO C T, WANG J Q, CAI Y N, et al. First-principles analysis of conductivity of La-doped AgSnO₂ contact material[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2017, 27(12): 2552-2559.
- [4] 逯瑶, 王培吉, 张昌文, 等. Fe, S共掺杂SnO₂材料第一性原理分析[J]. 物理学报, 2012, 62(2): 185-191.
LU Y, WANG P J, ZHANG C W, et al. Study of material properties of Fe, S co-doped SnO₂ by first principles[J]. Acta physica sinica, 2012, 62(2): 185-191.
- [5] 徐剑, 黄水平, 王占山, 等. F掺杂SnO₂电子结构的模拟计算[J]. 物理学报, 2007, 56(12): 7195-7200.
XU J, HUANG S P, WANG Z S, et al. Simulative calculation of electronic structure of F-doped SnO₂[J]. Acta physica sinica, 2007, 56(12): 7195-7200.
- [6] LU Q, ZHANG H Y, CHENG Y, et al. Phase transition, elastic and electronic properties of topological insulator Sb₂Te₃ under pressure: First principle study[J]. Chinese physics B, 2016, 25(2): 352-358.
- [7] HAMMER B, HANSEN L B, NORSKOV J K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functions[J]. Physical review B, 1999, 59(11): 7413-7421.
- [8] 侯清玉, 吕致远, 赵春旺. Nb高掺杂量对锐钛矿TiO₂导电和光学性能影响[J]. 物理学报, 2015, 64(1): 290-297.
HOU Q Y, LV Z Y, ZHAO C W. Effects of Nb doping concentration on TiO₂ electrical conductivity and optical performance[J]. Acta physica sinica, 2015, 64(1): 290-297.
- [9] 张颖, 王景芹, 康慧玲. 稀土元素掺杂AgSnO₂的电子结构与弹性常数研究[J]. 贵金属, 2018, 39(1): 30-36.
ZHANG Y, WANG J Q, KANG H L. Study on elastic constant and electronic structure of AgSnO₂ doped with rare earth elements[J]. Precious metals, 2018, 39(1): 30-36.
- [10] 郭付达. Zr-In、Zr-Si和Zr-Cu金属间化合物结构与性能的第一性原理[D]. 南宁: 广西大学, 2018.
GUO F D. The research on structure and thermal properties of Zr-In, Zr-Si and Zr-Cu intermetallic compounds: A first-principle calculations[D]. Nanning: Guangxi University, 2018.
- [11] HILL R. The elastic behaviour of crystalline aggregate[J]. Proceedings of the physical society, 2002, 65(5): 349-354.
- [12] 张浩, 陈志谦, 程南璞, 等. Nb、Al共掺MoSi₂弹性性质的第一性原理[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(4): 736-740.
ZHANG H, CHEN Z Q, CHENG N P, et al. First-principles calculation of elastic properties of Nb and Al codoping MoSi₂[J]. Rare metal materials and engineering, 2013, 42(4): 736-740.
- [13] 陈煜, 姚正军, 张平则, 等. Cr、Mo和W对FeAl金属间化合物电子结构和力学性能影响的第一性原理研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(9): 2112-2117.
CHEN Y, YAO Z J, ZHANG P Z, et al. First-principles study on effects of Cr, Mo and W on the electronic structure and mechanical properties of FeAl intermetallic compounds[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(9): 2112-2117.
- [14] LIU S, ZHANG Y Z, WU J Y, et al. Insight into structural, mechanical, electronic and thermodynamic properties of intermetallic phases in Zr-Sn system from first-principles calculations[J]. Journal of physics and chemistry of solids, 2015, 86: 177-185.
- [15] DOLBEC R, KHAKANI M A E, SERVENTI A M, et al. Microstructure and physical properties of nanostructured tin oxide thin films grown by means of pulsed laser deposition[J]. Thin solid films, 2002, 419(1): 230-236.
- [16] SHAO T T, ZHANG F C, ZHANG W H. Density functional theory study on the electronic structure and optical properties of SnO₂[J]. Rare metal materials and engineering, 2015, 44(10): 2409-2414.
- [17] 胡洁琼, 谢明, 张吉明, 等. Au-Sn金属间化合物的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2013, 62(24): 276-283.
HU J Q, XIE M, ZHANG J M, et al. First principle study of Au-Sn intermetallic compounds[J]. Acta physica sinica, 2013, 62(24): 276-283.