

## Ru 掺杂 SnO<sub>2</sub> 半导体固溶体的电子结构研究

解学佳<sup>1</sup> 钟丽萍<sup>1</sup> 梁镇海<sup>\*,1</sup> 樊彩梅<sup>1</sup> 韩培德<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 太原理工大学化学化工学院, 太原 030024)

(<sup>2</sup> 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

**摘要:** 运用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 建立了 SnO<sub>2</sub> 以及不同比例 Ru 掺杂的 SnO<sub>2</sub> 超胞模型, 在对其进行几何优化后计算了 Sn<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x=0, 1/16, 1/12, 1/8, 1/6, 1/4, 1/2$ ) 半导体的电子结构, 并讨论了其晶格参数、电荷密度、能带结构和态密度(包括分态密度)等性质。结果表明, 掺杂后, 晶格参数随掺杂量的增加线性减小, 与实验值的偏差在 4% 以内; 掺杂后, 在费米能级处可以提供更多的填充电子, 使得电子跃迁至导带更容易, 固溶体的导电性增强。为 Sn<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 固溶体电极材料的发展和应用提供了理论基础。

**关键词:** Ru 掺杂 SnO<sub>2</sub>; 第一性原理; 半导体固溶体; 电子结构

中图分类号: O649.4 文献标识码: A 文章编号: 100-4861(2013)12-2514-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.344

## Electronic Structures of Ru-Doped SnO<sub>2</sub> Semiconductor Solid Solutions

XIE Xue-Jia<sup>1</sup> ZHONG Li-Ping<sup>1</sup> LIANG Zhen-Hai<sup>\*,1</sup> FAN Cai-Mei<sup>1</sup> HAN Pei-De<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(<sup>2</sup> College of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Ru-doped SnO<sub>2</sub> semiconductor is a significant component of titanium based oxide acid-resistant anode. Using the first-principle method based on the density functional theory, crystal cells were built, which include SnO<sub>2</sub> and variety proportions of Ru-doped SnO<sub>2</sub>, and electronic structures of Sn<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub> semiconductor ( $x=0, 1/16, 1/12, 1/8, 1/6, 1/4, 1/2$ ) were calculated after geometry optimization. Lattice parameters, electron density, band structure, and density of states are discussed. The results show that the corresponding lattice parameters reduce linearly with composition and the errors between calculated and experimental values of that are within 4%; in addition, the number of electrons filled at the bottom of the conduction band increases after doping, resulting in the strengthening of the conductivity of the solid solution after doping of Ru. The results provide a theoretical basis for the development and application of the Sn<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions electrode.

**Key words:** Ru-doped SnO<sub>2</sub>; first-principles; semiconductor solid solutions; electronic structure

## 0 引言

1965 年 Beer<sup>[1]</sup> 发明了 RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 涂层钛阳极, 即 Dimensionally Stable Anode(简记为 DSA)电极, 且被成功运用于氯碱工业, 此项突破很大程度上推动

了电化学工业的发展。但是, 在应用的过程中, 依然存在许多弊端, 如阳极生成的活性氧会将钛基体氧化而生成不导电的 TiO<sub>2</sub>, 致使其导电性降低<sup>[2-3]</sup>。据相关文献报道, 此缺点可以通过在钛基表面涂抹一种或多种中间层使其形成固溶体结构来解决, 其中

收稿日期: 2013-01-16。收修改稿日期: 2013-05-21。

国家自然科学基金(No.20771080, 21176168); 国家自然科学基金委员会和神华集团有限责任公司联合资助项目(No.U1261103); 山西省国际科技合作项目(No.2012081016)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: liangzhenhai@sina.com, liangzhenhai@tyut.edu.cn

以含有 RuO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 等一种或多种金属氧化物的电极催化效果较好<sup>[4]</sup>。例如,2002 年,张乃东等<sup>[5]</sup>用电镀法制备了 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 氧化物电极,其可使 Ti 基体完全被覆盖,避免了由于 TiO<sub>2</sub> 裸露而产生的导电性和析氧电位的下降;李善评等<sup>[6]</sup>用浸渍法制备了 La 掺杂 Ti/Sb-SnO<sub>2</sub> 电极,发现该掺杂电极具有更高的析氧电位和更长的电极寿命;2013 年,陈野等<sup>[7]</sup>采用溶胶凝胶法制备了 Ni<sup>2+</sup>掺杂的 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电极,结果表明,Ni<sup>2+</sup>的掺入细化了 SnO<sub>2</sub> 晶粒,增大了电极的比表面积,改善了电极表面的龟裂程度,提高了电极的导电性能;Zainullina<sup>[8]</sup>用第一性原理方法研究了 SnO<sub>2</sub> 晶体的能带结构;Liang 等<sup>[9]</sup>计算了 Sn<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 的电子结构和稳定性,分析了掺杂前后的电子密度、键长和态密度等性质,但是掺杂前后的电荷密度没有发生明显变化;徐剑等<sup>[10]</sup>对 F 掺杂 SnO<sub>2</sub> 体系的光学性质进行了一系列计算与分析,发现掺杂后其光学吸收边发生了蓝移,掺杂对光吸收具有调节作用;Yao 等<sup>[11]</sup>对 Mn 掺杂 SnO<sub>2</sub> 体系进行了理论计算,并对其电子结构和光学特性进行了一系列分析,掺杂后吸收光谱发生红移,吸收边变窄;贾金乾等<sup>[12]</sup>计算了 Ti 掺杂 SnO<sub>2</sub> 的晶格常数和电子结构,说明当掺杂比例为 0.5 时,体系稳定性最强;于峰等<sup>[13-14]</sup>分别对 N 和 Al 掺杂 SnO<sub>2</sub> 的电子结构、态密度及光学性质进行了理论计算和分析,发现当掺杂比例增大时,折射率和消光系数的谱线均发生了蓝移;Zhou 等<sup>[15]</sup>计算了 W 掺杂 SnO<sub>2</sub> 体系的能带结构和光学性质。由此我们可以看出,利用第一性原理的方法计算氧化物涂层的相关性质是一种非常重要的手段,已成为近年来的研究热点。但是对于 Ru 掺杂 SnO<sub>2</sub> 半导体的理论计算还未见报道,由于 Ru 掺杂 SnO<sub>2</sub> 半导体是一种非常经典的耐酸阳极材料,因此从理论的角度对其性能进行探讨,对钛阳极性能的优化具有理论指导作用。

本文运用基于密度泛函理论(Density Functional Theory, 简记为 DFT)<sup>[16]</sup>的第一性原理方法对 Sn<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 半导体的电子结构进行了计算和分析,为 DSA 光电材料的工业化生产提供一定的理论依据。

## 1 晶胞模型与计算方法

### 1.1 晶胞模型

理想 SnO<sub>2</sub> 是金红石相,属体心四方晶系,对称性为  $D_{4h}^{14}$ ,空间群为  $P4_2/mnm$ ,晶格常数: $a=b=0.473\ 7$

nm, $c=0.318\ 6$  nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ <sup>[17]</sup>。如图 1 所示每个 SnO<sub>2</sub> 单胞中含有 2 个 Sn 原子,分别位于四方体的顶点和体心位置,其坐标为(0,0,0)和(1/2,1/2,1/2),含有 4 个 O 原子,其中 2 个位于四方体的面上,另外 2 个位于内部,形成歪曲的六方最紧密堆积结构。SnO<sub>2</sub> 晶体结构可看成是 Sn-O 八面体以共棱方式连接成链,而链与链之间以共顶方式相连形成<sup>[10]</sup>。由于 SnO<sub>2</sub> 和 RuO<sub>2</sub> 都属金红石结构,且晶格常数非常接近 (RuO<sub>2</sub>, $a=b=0.449\ 9$  nm, $c=0.310\ 7$  nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ),可形成固溶体,这也与有关实验结果<sup>[18]</sup>相符。

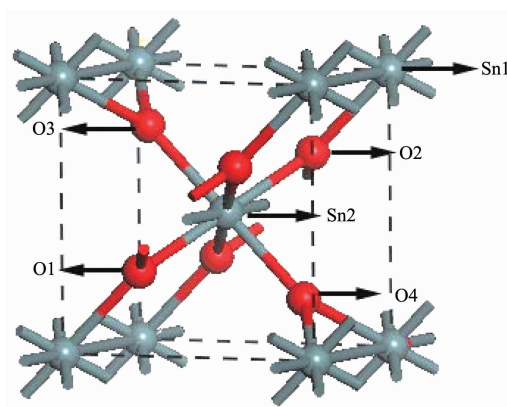


图 1 SnO<sub>2</sub> 单胞模型

Fig.1 Models of unit cell of SnO<sub>2</sub>

计算时,我们首先建立晶胞模型,本文对 SnO<sub>2</sub> 采用原子替代法,用 Ru 原子直接置换超晶胞中的一个 Sn 原子,例如 Sn<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 是将图 1 中 Sn2 原子替换为 Ru 原子,掺杂比例与超晶胞对应关系如表 1 所示。

表 1 Sn<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 半导体中对应掺杂比例  
Table 1 Correspondence proportions of Ru in Sn<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub> semiconductor

| Supercell | $x$   | $1-x$ |
|-----------|-------|-------|
| 1×1×1     | 0.500 | 0.500 |
| 1×1×2     | 0.250 | 0.750 |
| 1×1×3     | 0.167 | 0.837 |
| 1×2×2     | 0.125 | 0.875 |
| 1×2×3     | 0.083 | 0.917 |
| 2×2×2     | 0.063 | 0.937 |

### 1.2 计算方法

利用 Accelrys 公司开发的 Materials Studio 软件包中的 CASTEP<sup>[19]</sup>模块进行计算,CASTEP 是一个基于 DFT 的第一性从头算量化计算程序。本文采用的是基于 DFT 的平面波超软赝势(USPP)方法。计算

分两步完成,首先对已建立的晶胞模型进行几何优化,以找到半导体结构的最稳定状态;然后对已优化的晶胞模型进行能带结构、电子态密度以及电荷密度等性质的计算。本文选择用广义梯度近似法(简记为 GGA)进行计算,然后用 PBE 方案进行校正,采用超软赝势描述价电子和离子间的相互作用<sup>[20]</sup>。布里渊区积分采用  $4 \times 4 \times 6$  的 Monkhorst-Park 方案<sup>[21-22]</sup>,平面波截断能选择在 380 eV,所有计算都在倒易空间中进行。计算中所有可能构型的优化均采用 BFGS 算法,迭代过程中的收敛精度为  $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$ ,最大位移为  $2.0 \times 10^{-4} \text{ nm}$ ,原子间相互作用力收敛标准设定为  $0.3 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ ,内应力不大于 0.1 GPa。选取的价电子组态分别为  $\text{Ru}: 4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$ ,  $\text{O}: 2s^2 2p^4$ ,  $\text{Sn}: 5s^2 5p^2$ 。

## 2 结果与讨论

采用以上参数,首先对  $\text{SnO}_2$  的晶胞结构进行优化,分别计算截断能  $E_{\text{cut-off}}$  为 260、300、340、380 和 400 eV 时体系的晶格参数和总能量,结果列于表 2 中,由计算结果可以看出,截断能在 260~340 eV 区间内时,参数均逐渐减小,且变化较大,从 380 eV 开始随着截断能的增加,体系总能量开始收敛,变化了 0.000 98%,基本达到稳定状态,此结果与 Liu

等<sup>[23]</sup>的计算结果一致。而且, Liang<sup>[9]</sup>和 Zhou<sup>[15]</sup>等在计算  $\text{SnO}_2$  相关掺杂情况时均采用了 380 eV 的截断能计算。所以综合考虑计算时间和内存的因素,在电子结构和态密度的计算中平面波截断能最终设置为 380 eV,此时的晶格常数分别为  $a=b=0.490 2 \text{ nm}$  和  $c=0.328 3 \text{ nm}$ ,与实验值<sup>[24]</sup>和其他第一性原理计算结果<sup>[23,25]</sup>的误差均在 4% 以内。在此后的计算中,我们均采用优化好的晶格参数。

### 2.1 体系优化

对不同比例的 Ru 掺杂  $\text{SnO}_2$  模型用 CASTEP 进行结构优化,优化后模型的各边长均发生了变化,图 2 所示为晶格参数  $a$  和体积  $V$  随掺杂量的变化情况。由图 2 可以看出,随着 Ru 掺杂量的增大,晶格参数  $a$  线性减小,晶胞体积也呈现同样的变化趋势,符合 Vegard's 定律,说明该实验结果是合理的。这里减小的趋势是由于  $\text{Ru}^{4+}$  的半径(0.065 nm)小于  $\text{Sn}^{4+}$  的半径(0.071 nm),所以 Ru 的掺杂比例越大,晶胞体积就越小,此结果与 Gaudet 等<sup>[26]</sup>的实验规律一致;当  $x=0.5$  时,晶格参数的计算值 ( $a=0.473 7 \text{ nm}$ ,  $c=0.320 8 \text{ nm}$ )与实验值<sup>[26]</sup> ( $a=0.473 8 \text{ nm}$ ,  $c=0.318 7 \text{ nm}$ )较接近,误差在小于 0.65%。造成理论值与实验值存在误差的原因在于理论计算中非化学因素的影响及温度的忽略<sup>[12]</sup>,但是误差较小,说明本文所采用的计算方法可行,结果合理。

### 2.2 Mulliken 布居分析、电荷密度及差分密度

即使原子电荷布居分析对所采用的基函数具有相当高的灵敏度,所得原子有效电荷的大小并没有绝对的物理意义,但如果计算时所采用的基函数相同,原子电荷和布居分析的相对大小就可以提供有价值的信息,用来比较其性质<sup>[27-28]</sup>。所以表 3 计算了掺杂前后晶胞中原子的电荷布居。

由表 3 可以看出,掺杂后, O1、O2 原子的有效

表 2 不同截断能下  $\text{SnO}_2$  的晶胞参数

Table 2 Optimal parameter of  $\text{SnO}_2$  with different cut-off energy

| $E_{\text{cut}} / \text{eV}$ | $a / \text{nm}$ | $c / \text{nm}$ | $V_{\text{cell}} / \text{nm}^3$ | Energy / eV |
|------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|-------------|
| 260                          | 0.496 0         | 0.332 3         | 0.081 75                        | -1 934.251  |
| 300                          | 0.499 3         | 0.330 5         | 0.082 38                        | -1 937.441  |
| 340                          | 0.494 1         | 0.328 7         | 0.080 26                        | -1 938.377  |
| 380                          | 0.490 2         | 0.328 3         | 0.078 91                        | -1 938.588  |
| 400                          | 0.489 6         | 0.328 3         | 0.078 70                        | -1 938.607  |

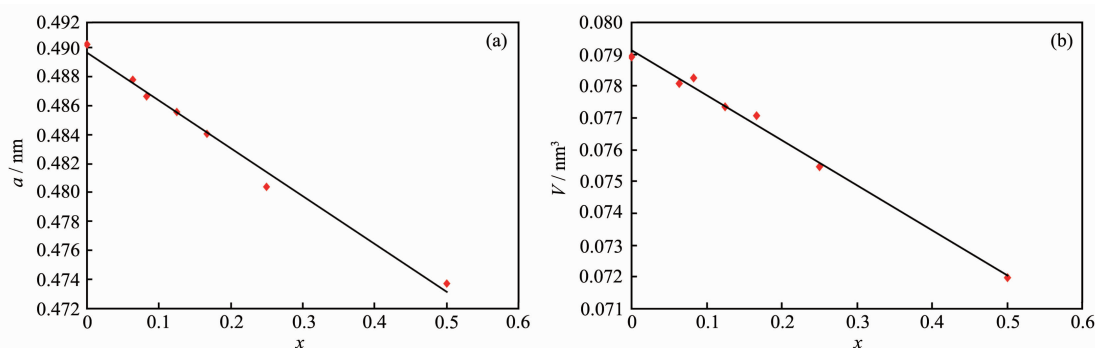


图 2 计算得  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  半导体的晶格参数  $a$  和晶胞体积  $V$  与掺杂比例  $x$  的关系

Fig.2 Calculated lattice parameters of  $a$  and unit-cell volume as a function of  $x$  for  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  semiconductor

表 3  $\text{SnO}_2$  and  $\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_2$  的原子 Mulliken 布居分析Table 3 Atomic Mulliken-population analysis of  $\text{SnO}_2$  and  $\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_2$ 

| Defect type             | Species | Mulliken population |      |      | Total population | Charge / e |
|-------------------------|---------|---------------------|------|------|------------------|------------|
|                         |         | s                   | p    | d    |                  |            |
| $\text{SnO}_2$          | O1, O2  | 1.88                | 5.04 | 0.00 | 6.92             | -0.92      |
|                         | O3, O4  | 1.88                | 5.04 | 0.00 | 6.92             | -0.92      |
|                         | Sn1     | 0.92                | 1.25 | 0.00 | 2.17             | 1.83       |
|                         | Sn2     | 0.92                | 1.25 | 0.00 | 2.17             | 1.83       |
| Ru-doped $\text{SnO}_2$ | O1, O2  | 1.86                | 4.77 | 0.00 | 6.63             | -0.63      |
|                         | O3, O4  | 1.86                | 4.93 | 0.00 | 6.79             | -0.79      |
|                         | Sn1     | 0.76                | 1.30 | 0.00 | 2.06             | 1.94       |
|                         | Ru      | 2.47                | 6.34 | 6.30 | 15.11            | 0.89       |

表 4  $\text{SnO}_2$  and  $\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_2$  的键长和重叠布居数Table 4 Bond lengths and overlap populations of  $\text{SnO}_2$  and  $\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_2$ 

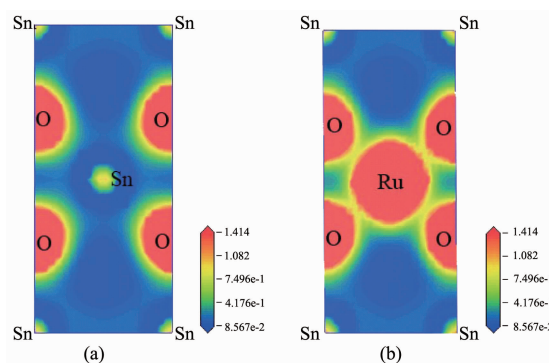
| $\text{SnO}_2$ |            |                  | $\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_2$ |            |                  |
|----------------|------------|------------------|--------------------------------------------|------------|------------------|
| Bond           | Population | Bond length / nm | Bond                                       | Population | Bond length / nm |
| O1/O2-Sn1      | 0.31       | 0.212 8          | O1/O2-Sn1                                  | 0.20       | 0.215 5          |
| O3/O4-Sn1      | 0.71       | 0.211 9          | O3/O4-Sn1                                  | 0.61       | 0.210 0          |
| O1/O2-Sn2      | 0.71       | 0.211 9          | O1/O2-Ru1                                  | 0.72       | 0.199 4          |
| O3/O4-Sn2      | 0.31       | 0.212 8          | O3/O4-Ru1                                  | 0.38       | 0.200 5          |

电荷数由掺杂前的 $-0.92e$ 变为 $-0.63e$ , O3、O4 原子的有效电荷由 $-0.92e$ 变为 $-0.79e$ , 其变化都是主要发生在  $p$  轨道上,  $s$  轨道上的 Mulliken 布居数变化不大; Sn1 原子的有效电荷数由掺杂前的  $1.83e$  增大到  $1.94e$ , 说明掺杂后失去电子数比掺杂前略有所增多, Sn1 与 O 之间的离子性增强; 替代 Sn2 原子位置的 Ru 原子的有效电荷为  $0.89e$ , 比掺杂前此位置的 Sn2 原子的有效电荷数小的多, 说明它比 Sn2 原子失去的电子数少。

表 4 表示掺杂前后原子间的重叠布居数及键长, 通过分析可知, 掺杂后 Ru1 与每个 O 原子的重叠布居数分别大于掺杂前 Sn2 与每个 O 原子的重叠布居数, 其键长也相应减小, 说明掺杂体系中 Ru-O 键结合强度大于 Sn-O 键的结合强度, 即 Ru-O 键的共价性大于 Sn-O 键。而掺杂后 Sn1-O1/O2 和 Sn1-O3/O4 的布居数均减小, 这表明掺杂 Ru 后使 Sn1-O 之间的重叠程度减小, 但是其键长反而比掺杂前短, 这种现象与 He 等<sup>[20]</sup>的研究结果一致。导致这种情况的原因可能有两点: (1) 掺杂后, Sn1-O 的布居数减小, 说明 Sn1 与 O 原子之间的电子重叠程度减小, 但键长反而变短, 这是由于 Sn1 与 O 原子之间的共价性减小和离子性增强所致, 且共价性减小的程度要小于离子性增强的程度, 因而导致了此

现象, 这一点也可以从表 3 的计算结果中看出; (2) 掺杂后, 由于体心 Ru 原子半径小于掺杂前 Sn 原子, 所以对周围 O 原子及 Sn 原子的作用力大于掺杂前体心 Sn 原子对周围原子的作用力, 这也与掺杂后晶胞参数变小的现象符合。综合以上两种因素考虑, 导致了重叠数变小, 键长变小的情况发生。

图 3 的 (a) 和 (b) 分别列出了本征  $\text{SnO}_2$  和  $\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_2$  半导体中  $(\bar{1}10)$  面的电荷密度分布, 通过对比掺杂前后的电荷密度分布图可知, Ru 原子周围的电荷密度明显要大于 Sn 原子周围的电荷密度。掺杂前, Sn 原子与 O 原子周围的电子云重叠程

图 3  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  的电荷密度分布图 [(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.5$ ]Fig.3 Plots of charge density contour of  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ [(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.5$ ]



度较小,说明 Sn、O 原子间主要形成离子键;掺杂后,该位置 Ru 原子与 O 原子之间有较程度的电子云重叠,说明 Ru、O 原子之间的相互作用要强于 Sn、O 原子,共价性也相应的变大,表 4 中键的布居分析也说明了该点。

图 4(a)和(b)分别表示本征  $\text{SnO}_2$  和  $\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_2$  半导体中(110)面的电荷差分密度,图中蓝色区域和红色区域分别表示电荷密度减小( $\Delta\rho<0$ )和增加( $\Delta\rho>0$ )。差分密度  $\Delta\rho$  通过公式  $\Delta\rho=\rho_{\text{defect}}-\sum(\rho_i)^{[30]}$  求得,其中: $\rho_{\text{defect}}$  为掺杂体系优化后的总电荷密度分布函数, $\rho_i$  为体系中优化前的某原子的电荷密度分布函数。对比两图可以看出,被替换的原子周围的电荷分布发生了明显的变化,掺杂前,O 原子周围的电荷密度增加,Sn 原子的电荷密度减小,O 原子得到电子而 Sn 原子失去电子,Sn、O 原子间的离子性较强,这与杜晔平等<sup>[31]</sup>的研究结果一致;掺杂后,Ru 原子周围的电子显示出明显的方向性变化,这可能是因为掺杂后的体系中 Ru 和 O 以  $d^2sp^3$  的杂化方式形成半导体,O 原子上的孤电子对进入 Ru 原子的杂化轨道,形成配位键;而 Ru 原子的 4d 轨道又与配体 O 原子的 2p 轨道重叠,Ru 原子上的电子又流回 O 的 2p 轨道,形成反馈  $\pi$  键,反馈  $\pi$  键的形成对 O 与 Ru 键合度的增强起到了关键作用。

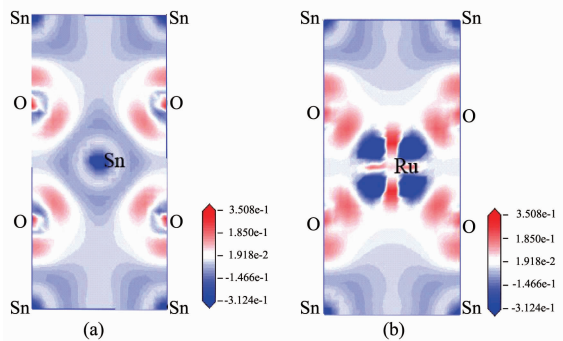


图 4  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  的电荷差分密度图[(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.5$ ]

Fig.4 Plots of differences of charge density contour of  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  [(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.5$ ]

### 2.3 能带结构与态密度

为了便于讨论掺杂对  $\text{SnO}_2$  电子结构的影响,首先对未掺杂的  $\text{SnO}_2$  的能带结构和电子态密度进行了计算,结果如图 5、图 6 所示。

图 5 为  $\text{SnO}_2$  的能带结构图,将 Fermi 能级  $E_F$  选在 0 eV 处。从图中可以看出, $\text{SnO}_2$  的导带最低点(conduction band minimum, 简记为 CBM)与价带最高点(valence band maximum, 简记为 VBM)均在

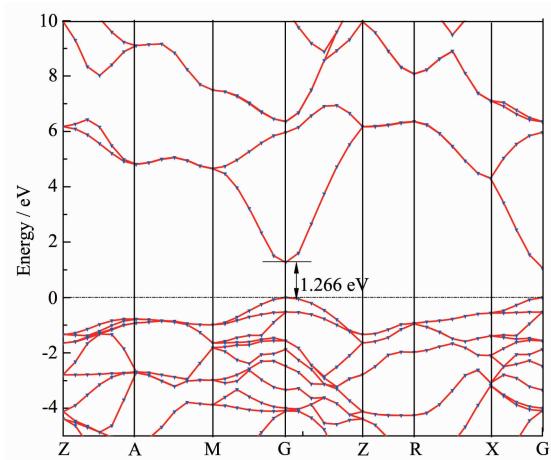


图 5  $\text{SnO}_2$  的能带结构图

Fig.5 Bond structures of  $\text{SnO}_2$

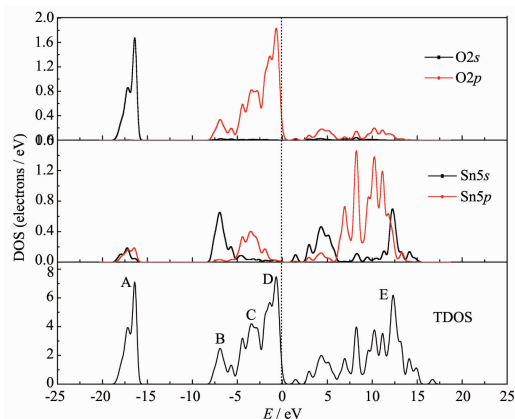


图 6  $\text{SnO}_2$  的态密度图

Fig.6 Density of states for  $\text{SnO}_2$

Brillouin 区的 G 点处,因此属直接带隙,计算所得  $\text{SnO}_2$  带隙值为 1.266 eV,说明  $\text{SnO}_2$  是一种直接带隙半导体。此结果与 Liang 等<sup>[9]</sup>、贾金乾等<sup>[12]</sup>、刘亚明等<sup>[23]</sup>的计算结果 1.1 eV、1.5 eV、1.258 eV 基本一致。虽然采用 GGA 获得了很好的晶格参数,但计算的带隙远小于实验值 3.6 eV<sup>[32]</sup>,这是 DFT 计算带隙普遍存在的通病,原因是:由于 DFT 属于基态理论,局域密度泛函理论中 KS 方程的本征值不能准确地给出系统的激发态能量,使得位于导带的电子态能量值比实验值低<sup>[12]</sup>,即计算所得的带隙值是基态情况下的带隙,而实验所得带隙值属激发态下的带隙,所以造成了理论与实验的偏差。由于本文比较的是掺杂前后相对值的变化,所以计算带来的误差并不影响定性分析<sup>[33]</sup>,而且计算理论本身存在不足,在 DFT 的电子交换关联函数中,GGA 对能隙的结果计算普遍偏低<sup>[34]</sup>。

图 6 为  $\text{SnO}_2$  的态密度图,先前的工作已对其

进行了详细研究<sup>[12,23]</sup>。从图中的总态密度(TDOS)和分态密度(PDOS)我们可以看出,位于 Fermi 能级左边约  $-15$  到  $-20$  eV 处的价带底的 A 峰主要是来自  $\text{O}2s$  态的成分,另有少量的  $\text{Sn}5s$  和  $\text{Sn}5p$  态的贡献,但是该峰距 Fermi 能级较远,对应深轨能级,对 Fermi 能级附近电子的影响很小。价带顶部区域的宽度约为 8.3 eV,由 B、C 和 D 三部分构成,其中下价带 B 峰,主要是来自  $\text{O}2p$  和  $\text{Sn}5s$  态的贡献,宽度约为 3.3 eV;C 峰主要是  $\text{O}2p$  和  $\text{Sn}5p$  轨道的贡献,宽度约为 2.5 eV;而上价带 D 峰主要是  $\text{O}2p$  态的作用。范围在 1.6~5.4 eV 的导带底区域主要是由  $\text{Sn}5s$  和  $\text{O}2p$  轨道杂化构成,导带的高能部分则由  $\text{Sn}5p$  以及少量的  $\text{Sn}5s$  和  $\text{O}2p$  共同构成。从图中可以看出,Sn 和 O 的电子态贡献都很明显,表现为  $\text{SnO}_2$  是具有一定共价性的离子键晶体<sup>[23]</sup>。

图 7 给出了掺杂体系  $\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_2$  的能带结构图,由图可以看出:掺杂后,导带底部几乎与费米能级相交,说明掺杂后的固溶体显示金属性,这是与本征  $\text{SnO}_2$  完全不同之处,原因在于  $\text{RuO}_2$  本身,其带隙为零<sup>[35]</sup>,显示金属性,导致掺杂后形成的固溶体也显示金属性。与纯净的  $\text{SnO}_2$  相比,掺杂 Ru 后,晶体的价带和导带的数目明显变密、增多,这说明 Ru 原子掺入  $\text{SnO}_2$  后,确实使晶体的导电性从非金属性向金属性发展。

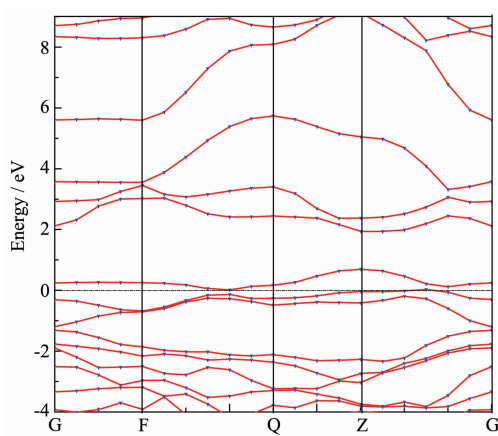


图 7  $\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_2$  的能带结构图  
Fig.7 Band structures of  $\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_2$

图 8 是  $\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_2$  掺杂体系的态密度图,与  $\text{SnO}_2$  的态密度图对比可知:掺杂体系中,在距 Fermi 能级较远的地方产生了 2 个新峰,其分别由  $\text{Ru}5s$  和  $\text{Ru}4p$  态贡献产生,由于其属于深轨能级,因此在半导体中并不起成键作用;在距离 Fermi 能级 6 eV 左右的 VBM 处, $\text{Ru}4d$  起到了少许作用;导带部分

主要由  $\text{Ru}4d$ 、 $\text{Sn}5s$ 、 $\text{Sn}5p$  态相互作用形成,其中, CBM 处主要是  $\text{Ru}4d$  的贡献,由峰形可以看出,其局域性较强。相对未掺杂的  $\text{SnO}_2$ ,杂质 Ru 的引入致使  $\text{Ru}4d$  态对 CBM 和 VBM 的态密度发生变化,波体整体向低能方向偏移了 2 eV,在禁带中形成了由  $\text{Ru}4d$  和  $\text{O}2p$  轨道杂化的中间能带,大幅减小了价电子所需的激发能量。

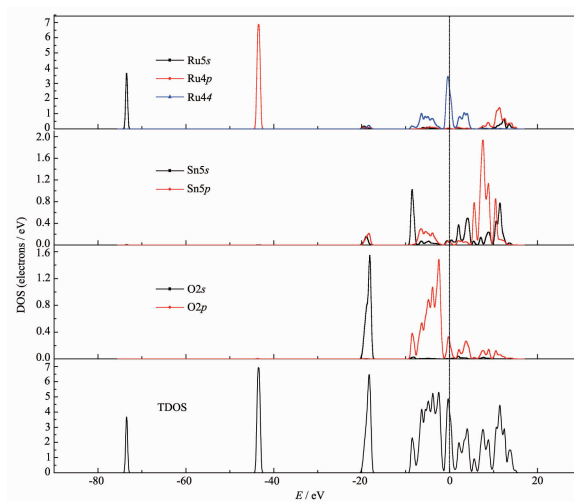


图 8  $\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_2$  的态密度图  
Fig.8 Density of states for  $\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_2$

图 9 为不同掺杂比例下  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  的总态密度图,从图中可以看出,随着掺杂比例的增加,导带部分逐渐展宽,表明电子在该区域的离域性有所增强,同时费米能级附近的导带底也有小幅度的增宽并向低能方向扩展,这将使得价带中的一部分电子跃迁至导带中更容易,并且高浓度的掺杂使得带隙中产生了更宽的杂质能级,这也表明费米能级附近

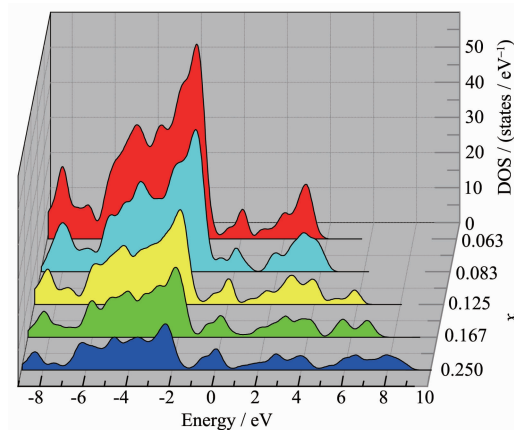


图 9 不同 Ru 掺杂比例的  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  固溶体的总态密度图  
Fig.9 Total density of state of  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  solid solutions with different Ru doping amounts

处可填充的电子数有所增加。为定量分析不同浓度 Ru 掺杂比例在导带底产生可填充的电子数, 分别对不同掺杂浓度下  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  超晶胞的态密度从 0 eV 到 2.5 eV 进行了积分, 结果表明: Ru 掺杂比例为 0.063、0.083、0.125、0.167 和 0.250 时, 费米能级处可填充的电子数分别为 12、8、7、6 和 5, 这说明掺杂 Ru 后在费米能级处可以提供更多的填充电子, 这将使得电子跃迁至导带更容易, 因此使得电极的导电性增强, 这与实验结果也比较符合<sup>[36]</sup>, 且当掺杂浓度为 0.063 时导电性最大。

#### 参考文献:

- [1] Beer H B. *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, **127**(8):303C-307C
- [2] LIANG Zhen-Hai(梁镇海), SUN Yan-Ping(孙彦平). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2001**, **16**(1):183-187
- [3] HUANG Yun-Tao(黄运涛), PENG Qiao(彭乔). *Rare Metal Mater. Eng. (Xiyoujinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2006**, **35**(10):1610-1615
- [4] Palmas S, Polcaro A M, Ferrara F, et al. *J. Appl. Electrochem.*, **2008**, **38**(7):907-913
- [5] ZHANG Nai-Dong(张乃东), LI Ning(李宁), PENG Yong-Zhen(彭永臻). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(11):1173-1176
- [6] LI Shan-Ping(李善评), CAO Han-Lin(曹翰林), HU Zhen(胡振). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **124**(3):369-374
- [7] CHEN Ye(陈野), XU Wei-Chao(许维超), DUAN Ti-Gang(段体岗). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2013**, **29**(2):243-248
- [8] Zainullina V. *Phys. B*, **2007**, **391**(1):280-285
- [9] Liang Z H, Ding Y B, Jia J Q, et al. *Phys. B*, **2011**, **406**(11):2266-2269
- [10] XU Jian(徐剑), HUANG Shui-Ping(黄水平), WANG Zhan-Shan(王占山), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2007**, **56**(12):7195-7200
- [11] Lu Y, Wang P J, Zhang C W, et al. *Phys. B*, **2011**, **406**(17):3137-3141
- [12] JIA Jin-Qian(贾金乾), XIE Xue-Jia(解学佳), LIANG Zhen-Hai(梁镇海), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2012**, **33**(5):1050-1056
- [13] Yu F, Wang P J, Zhang C W. *Acta Phys. Sin.*, **2010**, **59**(10):7285-7290
- [14] YU Feng(于峰), WANG Pei-Ji(王培吉), ZHANG Chang-Wen(张昌文). *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2011**, **60**(2):023101
- [15] Zhou W, Liu L J, Yuan M Y, et al. *Comput. Mater. Sci.*, **2012**, **54**:109-114
- [16] Hohenberg P, Kohn W. *Phys. Rev.*, **1964**, **136**(3B):B864-B871
- [17] Haines J, Léger J M. *Phys. Rev. B*, **1997**, **55**(17):11144-11154
- [18] Gaudet J, Tavares A C, Trasatti S, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**(6):1570-1579
- [19] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, **14**(11):2717-2744
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**(18):3865-3868
- [21] Pack J D, Monkhorst H J, Freeman D L. *Solid State Comm.*, **1979**, **29**(10):723-725
- [22] Monkhorst H J, Pack J D. *Phys. Rev. B*, **1976**, **13**(12):5188-5192
- [23] LIU Ya-Ming(刘亚明), YAO Shu-Wen(姚树文), LIU Yu-Bo(刘玉波). *J. Henan I. Sci. Technol. (Henan Keji Xueyuan Xuebao)*, **2011**, **39**(1):78-82
- [24] Klementová M, Rieder M, Weiss Z. *J. GEO Sci.*, **2000**, **45**(1-2):155-157
- [25] Oviedo J, Gillan M. *J. Surf. Sci.*, **2001**, **490**(3):221-236
- [26] Rantala T T, Rantala T S, Lantto V. *Mater. Sci. Semicond. Process*, **2000**, **3**(1-2):103-107
- [27] FANG Li-Min(房丽敏). *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2011**, **60**(5):056801
- [28] Winkler B, Pickard C J. *Phys. Rev. B*, **2001**, **63**:214103
- [29] HE Jian-Ping(何建平), LÜ Wen-Zhong(吕文中), WANG Xiao-Hong(汪小红). *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2011**, **60**(9):097102
- [30] CHEN Jian-Hua(陈建华), ZENG Xiao-Qin(曾小钦), CHEN Ye(陈晔), et al. *Chin. J. Nonferr. Met. (Zhongguo Youse Jinshu Xuebao)*, **2010**, **20**(4):765-771
- [31] DU Ye-Ping(杜晔平), CHEN Jing-Chao(陈敬超), FENG Jing(冯晶). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(2):278-284
- [32] Dolbec R, Saint R G, Trudeau M, et al. *Thin Solid Films*, **2002**, **419**(1-2):230-236
- [33] ZHAO Zong-Yan(赵宗彦), LIU Qing-Ju(柳清菊), ZHANG Jin(张瑾), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2007**, **56**(11):6592-6599
- [34] LIN Wei(林伟), ZHANG Yong-Fan(章永凡), LI Yi(李奕), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(1):76-81
- [35] Zhu Z G, Deka R C, Chutia A, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2009**, **70**(9):1248-1255
- [36] LIU Yu-Shuo(刘禹硕), LIU Yuan(刘元), LIU Hui-Ling(刘惠玲). *Mater. Sci. Technol. (Cailiao Kexue Yu Gongyi)*, **2010**, **18**(6):810-814