

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Sn_{1-x}Sb_xO₂ 固溶体电极的形成能与电子结构

梁镇海^{1,*} 丁永波¹ 樊彩梅¹ 郝晓刚¹ 韩培德²¹ 太原理工大学化学化工学院, 太原 030024; ² 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘要: 为研究 Sb 掺杂对 Ti/SnO₂ 电极稳定性与导电性的影响, 采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法对金红石型 SnO₂ 及不同比例 Sb 掺杂 SnO₂ 体系进行了第一性原理计算, 用广义梯度近似方法优化了 Sn_{1-x}Sb_xO₂ 固溶体电极的晶体结构, 计算了掺杂前后体系的电子结构以及不同掺杂比例时的形成能. 结果表明: Sb 替代 Sn 后, 晶格常数与晶胞体积均增加, 但掺杂形成能随掺杂量变化不大, 在掺杂量为 0.083 时掺杂形成能达到最低值 5.08 eV, 稳定性最好. 掺杂 Sb 后, 在费米能级至最低导带处存在 Sb 5s 电子态分布, 产生施主能级; 同时 Sb 掺杂后, 在导带底形成的可填充电子数也从未掺杂的 4 增加到了掺杂后的 19, 导电性明显增强, 且在掺杂量为 0.063 时导电性最强. 本文的计算结果为钛基 Sn_{1-x}Sb_xO₂ 氧化物电极的开发与应用提供了理论依据.

关键词: 电子结构; Sb 掺杂 SnO₂; 第一性原理; 形成能

中图分类号: O641

Formation Energy and Electronic Structure of a Sn_{1-x}Sb_xO₂ Solid Solution Electrode

LIANG Zhen-Hai^{1,*} DING Yong-Bo¹ FAN Cai-Mei¹ HAO Xiao-Gang¹ HAN Pei-De²¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China;²College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China)

Abstract: A theoretical study on Sb-doped SnO₂ was carried out using a plane wave pseudopotential scheme density functional theory (DFT) at the generalized gradient approximation (GGA) level. Stability and conductivity analyses were performed based on the formation energy of doping and the electronic structures. Results show that the SnO₂ lattice constants expand into a distorted rutile structure as the antimony content increases. The formation energy of doping shows little change as the doping ratio changes and it has a minimum value of 5.08 eV at a doping ratio of 0.083. This suggests that the Sn_{0.917}Sb_{0.083}O₂ solid solution has the highest stability. Density of state (DOS) calculations showed that a Sb 5s distribution of electronic states exists from the Fermi level to the lowest conduction band after doping with antimony. In addition, 19 electrons were present in the lowest conduction band after doping compared to 4 electrons before doping. This results in the increased conductivity of the solid solution. At a doping ratio of 0.063, the Sn_{0.937}Sb_{0.063}O₂ solid solution had the strongest conductivity. These results provide a theoretical basis for the development and application of Sn_{1-x}Sb_xO₂ solid solution electrodes.

Key Words: Electronic structure; Sb-doped SnO₂; First-principles; Formation energy

强酸性溶液中阳极材料的选择一直是电化学工业的难题之一. 虽然钛基氧化物电极已成为国内外耐酸阳极材料研究热点^[1-2], 但钛基氧化物电极使用

中存在的明显问题是: ① 阳极放出活性氧形成二氧化钛绝缘体使导电能力降低^[3]; ② 钛基体与活性层结合力差, 活性层易脱落, 在强酸性溶液中尤为严

Received: November 30, 2009; Revised: January 1, 2010; Published on Web: January 26, 2010.

*Corresponding author. Email: liangzhenhai@tyut.edu.cn; Tel: +86-351-6018193.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20771080, 20876104).

国家自然科学基金(20771080, 20876104)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

重. 据报道通过添加一种或者多种中间层组分可形成一种固溶体结构有利于解决上述问题, 例如, Sb 掺杂 SnO_2 形成的 $\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_5$ 固溶体是一种增强电极导电性^[4-5]与稳定性^[6]的有效组分, 但长期以来缺乏从原子、电子层次上对其形成作用机制的深入研究, 致使 $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_5$ 电极未实现工业化. 虽然 Nabi 等^[7]和 Zainullina^[8]用第一性原理方法计算了 SnO_2 晶体的能带结构, Rantala^[9-12]与 Gillan^[13-18]小组以及章永凡等^[19]用第一性原理对 $\text{SnO}_2(110)$ 表面的构型和电子结构进行了系统研究, 但是对 Sb 掺杂 SnO_2 用于电极方面的第一性原理计算还未见报道. 因此本文从微观形成能与宏观稳定性以及微观电子结构与宏观导电性的关系出发, 采用基于密度泛函理论^[20-21]的第一性原理方法对 Sb 掺杂 SnO_2 前后的形成能和电子结构进行了计算, 以便为 Sb 掺杂 SnO_2 电极的开发提供理论依据.

1 计算模型及方法

1.1 计算模型

SnO_2 为金红石结构^[5], 空间群为 $P42/mnm$, 对称性 D_{4h+4} , 晶格常数: $a=b=0.4737$ nm, $c=0.3186$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. SnO_2 属体心四方晶系, Sn 原子占据四方体顶点和体心位置, O 原子形成了歪曲的六方最紧密堆积, 体心位置处的 Sn 原子占据了半数八面体空隙. SnO_2 晶体的结构可看成 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, 其结构如图 1 所示.

由于 Sb 置换 SnO_2 中 Sn 原子的位置, 形成置换固溶体, 因此本文根据理论值建立了 SnO_2 超晶胞结构模型, 不同 Sb 掺杂比率与构建的超晶胞如表 1 所示, 其中 $\text{Sn}_{0.917}\text{Sb}_{0.083}\text{O}_2$ 固溶体超晶胞结构如图 2 所示.

1.2 计算方法

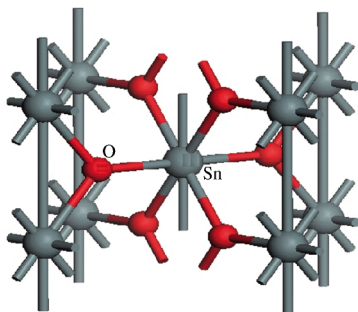


图 1 SnO_2 单胞模型

Fig.1 Model of primitive cell of SnO_2

表 1 $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ 固溶体中 SnO_2 超晶胞和 Sb 掺杂比例的对应关系

Table 1 Relationship between Sb doping ratios and SnO_2 supper cell in $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ solid solution

Super cell	x
1×1×3	0.167
1×2×2	0.125
1×2×3	0.083
2×2×2	0.063
1×1×1	0.000

本文计算用的软件为 Materials Studio 中的 Castep(Cambridge serial total energy package)模块^[22]. 计算分为两部分, 首先对结构进行优化, 这样可以找到固溶体结构的最稳定点, 与实际情况更加接近; 其次对已经优化的结构进行能带结构与态密度的计算. 其中在结构优化环节中选用基于广义梯度近似(GGA)交换关联近似的超软(ultra soft)势, 平面波截断能 $E_{\text{cut-off}}=300$ eV, 迭代过程中的收敛精度为 2.0×10^{-5} eV·atom⁻¹, 内应力不大于 0.1 GPa, 布里渊区的积分计算采用 $2 \times 2 \times 3$ 的 Monkhorst-pack 特殊 K 点对 Brillouin 区求和, 计算所考虑的价电子分别为 Sn: $5s^25p^2$, O: $2s^22p^4$, Sb: $5s^25p^3$. 能量计算都在倒易空间中进行, 采用周期性边界条件. 为了得到稳定精确的计算结果, 先优化晶胞的结构, 在此基础上再计算固溶体的掺杂形成能和电子结构.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ 电极固溶体的晶格常数与形成能

表 2 给出了 SnO_2 单胞及 Sb 掺杂量为 0.083 时超晶胞的晶格常数以及相应的实验数据^[23-24]. 从表中可以看出, 计算得到的晶格常数与实验值误差

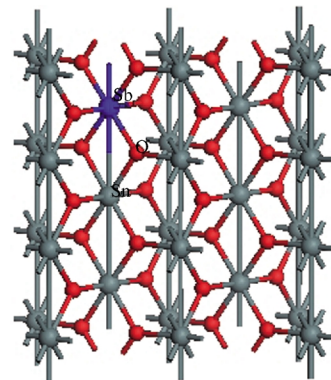


图 2 $\text{Sn}_{0.917}\text{Sb}_{0.083}\text{O}_2$ 固溶体的结构示意图

Fig.2 Scheme for $\text{Sn}_{0.917}\text{Sb}_{0.083}\text{O}_2$ solid solution structure

表 2 SnO_2 单胞及 $\text{Sn}_{0.917}\text{Sb}_{0.083}\text{O}_2$ 固溶体优化后的晶格常数
Table 2 Calculated lattice parameters of primitive cell of SnO_2 and $\text{Sn}_{0.917}\text{Sb}_{0.083}\text{O}_2$ solid solution

	a/nm	c/nm	V/nm^3
SnO_2	0.494(0.474)	0.392(0.318)	0.080(0.071)
$\text{Sn}_{0.917}\text{Sb}_{0.083}\text{O}_2$	0.499(0.474)	0.332(0.318)	0.083(0.071)

$a=b$; a, b, c, V : unit cell lattice parameters;
the data in the parentheses are the experimental values^[29-24].

均小于 5%, 说明计算值是可信的. 消除计算误差后, 从表中还可得知, 掺杂后晶格常数和晶胞体积有所增加, 此结果与 X 射线衍射(XRD)峰向低角度偏移的实验结果一致^[25], 因此 Sb 的引入导致晶胞产生变形成积有所增大, 但不改变晶胞原有构型.

掺杂形成能的大小反映了 Sb 掺杂 SnO_2 后的稳定性^[26], 因此本文通过公式(1)^[27-29]计算了掺杂后的形成能

$$E_f = E_{\text{tot}}(\text{Sn}_{n-1}\text{SbO}_m) + \mu_{\text{Sn}} - E_{\text{tot}}(\text{Sn}_n\text{O}_m) - \mu_{\text{Sb}} \quad (1)$$

式(1)中, $E_{\text{tot}}(\text{Sn}_n\text{O}_m)$, $E_{\text{tot}}(\text{Sn}_{n-1}\text{SbO}_m)$ 分别为结构优化后纯 SnO_2 和 Sb 替位掺杂 Sn 后体系的总能量, μ_{Sn} 和 μ_{Sb} 分别为 Sn 和 Sb 原子的化学势, 即计算真空结构中放入一个原子的能量. 图 3 显示了不同掺杂量的掺杂形成能. 从图 3 可以看出, 掺杂形成能随掺杂量变化不大, 在掺杂量为 0.083 时掺杂形成能达到最小值 5.08 eV, 稳定性最好. 因此, Sb 掺杂 SnO_2 较理想的比例为 0.083, 该计算结果与文献[29]的实验结果大致符合.

2.2 $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ 电极固溶体的电子结构

2.2.1 $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ 电极固溶体的能带结构

SnO_2 原胞及 Sb 掺杂量为 0.083 时在费米能级处形成的能带结构如图 4 和图 5 所示, 从图 4 中可以看出带隙宽度为 1.1 eV, 小于实验值(约 3.6 eV)^[30],

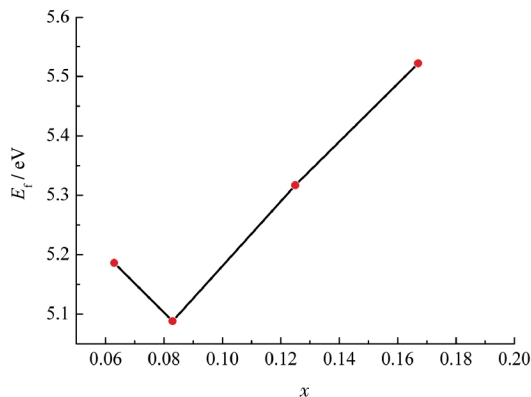


图 3 不同掺杂量时 $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ 固溶体的掺杂形成能(E_f)
Fig.3 Doped formation energies (E_f) of $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ solid solution with different Sb doping ratios

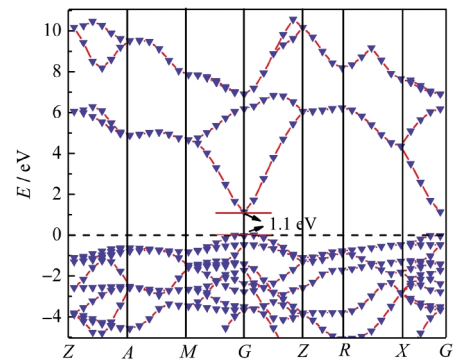


图 4 SnO_2 固溶体的能带结构图

Fig.4 Energy band structure of SnO_2 solid solution

但与其他研究者的结果(约 1.8 eV)^[8]还是具有可比性的. 产生这种现象的原因是 DFT 对带隙的低估^[31], 但不妨碍对带隙变化规律的分析. 对照图 4 与图 5 (见图 5 中 A、B 两处) 可知 Sb 的掺杂使得禁带宽度减小, 导电性增强, 这与实验结果^[32]相符合. 产生该结果的原因是 Sb 原子以五价形式取代 Sn 原子进入 SnO_2 晶格形成取代型半导体掺杂, 且在导带底形成施主能级, 较掺杂前, 电子更易激发到导带, 从而使导电性增强.

2.2.2 $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ 电极固溶体的态密度

为定性分析 Sb 掺杂对 SnO_2 态密度的影响, 选取 $\text{Sn}_{0.917}\text{Sb}_{0.083}\text{O}_2$ 作为计算模型, 先计算了 SnO_2 本体的总态密度和分波态密度, 计算结果如图 6 所示.

SnO_2 的分波态密度和总态密度如图 6 所示, 总态密度可分为五组峰, 其中 A、B、C 为电子填充形成的价带部分, 另外两组峰 D、E 形成导带部分, $-15.6 - 18.0$ eV 处的 A 峰是由 O 2s 和 Sn 5p 电子态发生轨道重叠, 但是此作用属于深能级处的内层轨道相互作用, 对费米能级附近电子的影响可以忽略. 价带顶以下约 8.0 eV 宽度的部分由 B 和 C 两组

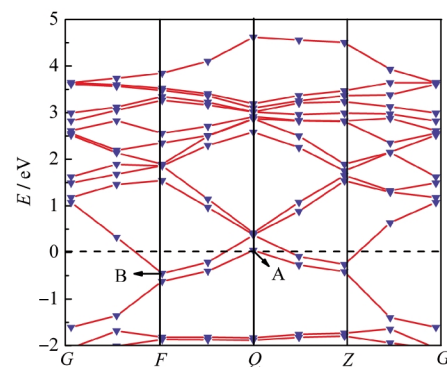


图 5 $\text{Sn}_{0.917}\text{Sb}_{0.083}\text{O}_2$ 固溶体的能带结构图
Fig.5 Energy band structure of $\text{Sn}_{0.917}\text{Sb}_{0.083}\text{O}_2$ solid solution

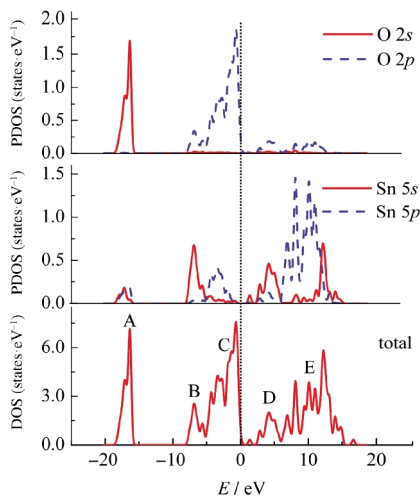


图6 金红石型 SnO_2 的总态密度(DOS)和分波态密度(PDOS)

Fig.6 Partial (PDOS) and total (DOS) density of states for rutile SnO_2

峰组成, 其中低能部分的 B 峰主要来自于 Sn 5s 和 O 2p 的贡献, 电子填充于 Sn 5s、O 2p 杂化形成成键态. 而高能部分的 C 峰主要表现为 O 2p 态特征. 导带部分的低能级对应 D 组峰, 主要为 Sn 5s 和 O 2p 电子态的贡献, 表现为 Sn 5s、O 2p 杂化后的反键态. 高能部分的 E 组峰主要成分为 Sn 5p 态, 另有少量的 Sn 5s 和 O 2p 电子态的贡献.

上述计算得到的价带宽度(约为 7.9 eV)与 Nabi 等^[7]采用 FP-LAPW 方法所得到的价带宽度(约为 8.0 eV)大致相当, 各特征峰位置与其计算结果亦非常接近. Themlin 等^[33]的光电子能谱测量结果如下: 价带顶到 -2.0 eV 主要由 O 2p 态贡献, Sn 5s-O 2p 成键态分布在 -8.0 到 -5.0 eV 区域, 价带宽度约为 8.0 eV, 由此可见, 本文的计算结果也与文献^[33]的实验结果相符.

图 7 为掺杂后的分波态密度和总态密度, 通过

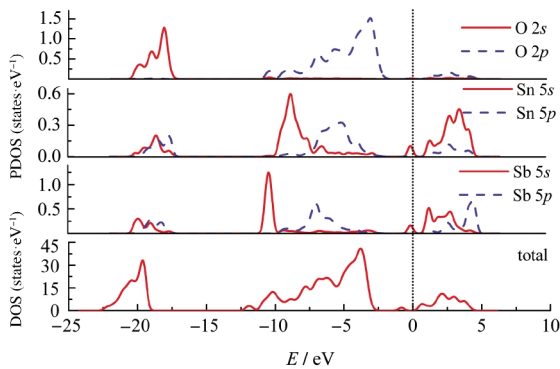


图 7 $\text{Sn}_{0.917}\text{Sb}_{0.083}\text{O}_2$ 的分波态密度和总态密度图

Fig.7 Partial and total DOS of $\text{Sn}_{0.917}\text{Sb}_{0.083}\text{O}_2$

对各分电子态密度分析可以发现, Sb 掺杂后, 费米能级进入导带, 能带发生简并. 整个体系的态密度存在向低能方向的移动, 并且导带底存在大量的载流子分布. 由于广义梯度近似在能带计算时存在对带隙的低估^[31], 因此本论文计算的带隙同样偏小, 但这不影响对电子结构的分析.

从 Sb 的分波态密度能够看出, 在费米能级至低导带处, 存在 Sb 5s 电子态分布, 产生施主能级, 并且引入的杂质能级进入 SnO_2 本体的带隙中, 使得带隙减小. 为了能定量地分析态密度, 本文对 $\text{Sn}_{0.9375}\text{Sb}_{0.0625}\text{O}_2$ 体系态密度在 -25.0 至 10.0 eV 的区间做了积分^[21]. 计算所使用的超软赝势考虑各元素的亚电子层分别是 Sn 的 $5s^25p^2$ 、O 的 $2s^22p^4$ 和 Sb 的 $5s^25p^3$, 即认为各元素的电子结构的贡献就分别是 4、6 和 5 个电子. 因此, 未掺杂的超晶胞体系所含价电子数为 256, 通过对态密度积分从低能区积分至价带顶, 得出其电子态总数为 256, 表明价带区为完全填充区域, 而当从价带顶积分至导带底 2.5 eV 时可填充电子数为 4. 对比掺杂的超晶胞体系, 可知其包含的价电子数为 192, 通过对态密度积分得出其可填充的电子态总数为 193, 但是当从价带顶积分至导带底 2.5 eV 时载流子分布明显增加为 15, 这说明 Sb 掺杂对本体提供浅施主能级, 使得电极固溶体导电性增强.

2.2.3 不同 Sb 掺杂量对 $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ 电极固溶体电子结构的影响

图 8 是不同 Sb 掺杂量的态密度图. 由图 8 可以

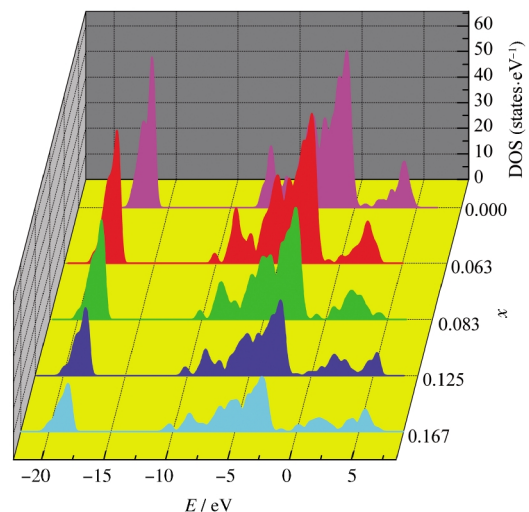


图 8 不同 Sb 掺杂量的 $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ 固溶体的总态密度图

Fig.8 Total DOS of $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ solid solution with different Sb doping ratios

看出,随着掺杂量的增加,价带部分展宽,电子在这部分的离域性增强,费米能级附近的导带底增宽并向低能方向延展,使得价带中的电子更容易跃迁至导带,且高的杂质浓度带来带隙中更宽的杂质能级,也表明体系费米能级附近的可填充电子数在增加.为了定量分析不同 Sb 掺杂量在导带底产生的可填充电子数,分别对不同 Sb 掺杂量的 $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ 电极固溶体进行了 0 至 2.5 eV 的积分,结果表明:掺杂量为 0.000、0.063、0.083、0.125 和 0.167 时的可填充电子数分别为 4、19、15、11、9,此结果说明 Sb 掺杂后在费米能级处能够提供更多的可填充电子数,使得电子更易跃迁至导带,致使电极固溶体导电性增强,且在掺杂量为 0.063 时导电性最强.

3 结论

通过平面波赝势方法对金红石型 SnO_2 及 Sb 掺杂 SnO_2 体系的电子结构进行了优化及第一性原理计算,分析了 $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ 电极固溶体的形成能与电子结构,比较了不同的 Sb 掺杂量对电极固溶体掺杂形成能与电子结构的影响.结果表明:

(1) Sb 替代 Sn 后,晶格常数与晶胞体积均增加,但掺杂形成能随掺杂量变化不大,在掺杂量为 0.083 时掺杂形成能达到最低值 5.08 eV,稳定性最好.

(2) 掺杂 Sb 后,在费米能级至低导带处,存在 Sb 5s 电子态分布,产生施主能级,并且进入 SnO_2 本体的带隙中,带隙减小.

(3) Sb 掺杂后,在导带底形成的可填充电子数从未掺杂的 4 增加到了掺杂后的 19,导电性明显增强,且在掺杂量为 0.063 时导电性最强.

References

- Terezo, A. J.; Pereira, E. C. *Electrochim. Acta*, **2000**, **45**: 4351
- Cao, D. X.; Bergens, S. H. *J. Power Sources*, **2004**, **134**: 170
- Chen, G.; Chen, X.; Yue, P. L. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**: 4364
- Bernardi, M. I. B.; Soledade, L. E.; Santos, I. A.; Leite, E. R.; Longo, E.; Varela, J. A. *Thin Solid Films*, **2002**, **405**: 228
- Thangaraju, B. *Thin Solid Films*, **2002**, **402**: 71
- Shi, Y. H.; Meng, H. M.; Sun, D. B.; Ni, Y. L.; Chen, D. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2007**, **23**: 1553 [史艳华, 孟惠民, 孙冬柏, 倪永乐, 陈 栋. 物理化学学报, **2007**, **23**: 1553]
- Nabi, Z.; Kellon, A.; Mecabih, S.; Khalfi, A. *Benosman. Mater. Sci. Eng. B*, **2003**, **98**: 104
- Zainullina, V. M. *Physica B*, **2007**, **391**: 280
- Rantala, T. T.; Rantala, T. S. *Surf. Sci.*, **1999**, **420**: 103
- Rantala, T. T.; Rantala, T. S. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2000**, **3**: 103
- Rantala, T. T.; Rantala, T. S.; Lantto, V. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2000**, **65**: 375
- Matti, A.; Rantala, T. T. *Surf. Sci.*, **2003**, **537**: 168
- Oviedo, J.; Gillan, M. J. *Surf. Sci.*, **2000**, **463**: 93
- Oviedo, J.; Gillan, M. J. *Surf. Sci.*, **2001**, **490**: 221
- Oviedo, J.; Gillan, M. J. *Surf. Sci.*, **2002**, **513**: 26
- Oviedo, J.; Gillan, M. J. *Surf. Sci.*, **2000**, **467**: 35
- Manassidis, I.; Goniakowski, J.; Kantorovich, L. N.; Gillan, M. J. *Surf. Sci.*, **1995**, **339**: 93
- Goniakowski, J.; Gillan, M. J. *Surf. Sci.*, **1996**, **350**: 145
- Lin, W.; Zhang, Y. F.; Li, Y.; Chen, Y.; Li, J. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**: 76 [林 伟, 章永凡, 李 奕, 陈 勇, 李俊钱. 物理化学学报, **2006**, **22**: 76]
- Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B*, **1990**, **41**: 7892
- Xu, J.; Huang, S. P.; Wang, Z. S.; Lu, D. X.; Yuan, T. S. *Acta Phys. Sin.*, **2007**, **56**: 7195 [徐 剑, 黄水平, 王占山, 鲁大学, 苑同锁. 物理学报, **2007**, **56**: 7195]
- Segall, M. D.; Probertm, J. *Journal of Physics*, **2002**, **14**: 2717
- Klementova, M.; Rieder, M.; Weiss, Z. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2000**, **45**: 155
- Berry, F. J.; Greaves, C. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1981**: 2447
- Grzeta, B.; Tkalcic, E.; Goebbert, C.; Takeda, M.; Takahashi, M.; Nomura, K.; Jaksic, M. *J. Phys. Chem. Solids*, **2002**, **63**: 765
- Xu, X. F.; Shao, X. H. *Acta Phys. Sin.*, **2009**, **58**: 1908 [徐新发, 邵晓红. 物理学报, **2009**, **58**: 1908]
- Degoli, E.; Cantele, G.; Luppi, E.; Magri, R.; Ninno, D.; Bisi, O.; Ossicini, S. *Phys. Rev. B*, **2004**, **69**: 155411
- Zhang, S. B.; Northrup, J. E. *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, **67**: 2339
- Sun, Z. Q.; Lu, H. Y.; Ren, X. B.; Huang, W. M.; Dong, Y. J.; Lin, H. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, **25**: 1387 [孙智权, 陆海彦, 任秀彬, 黄卫民, 董艳杰, 林海波. 物理化学学报, **2009**, **25**: 1387]
- Dolbec, R.; Saint, R. G. *Thin Solid Films*, **2002**, **419**: 230
- Mallia, G.; Harrison, N. M. *Phys. Rev. B*, **2007**, **75**: 165201
- Stambouli, V.; Zebda, A.; Appert, E.; Guiducci, C.; Labeau, M.; Diard, J. P.; Gorrec, B. L.; Brack, N.; Pigram, P. J. *Electrochim. Acta*, **2006**, **51**: 5206
- Themlin, J. M.; Sporken, R.; Darville, J.; Caudano, R.; Gilles, J. M.; Johnson, R. L. *Phys. Rev. B*, **1990**, **42**: 11914