



La 掺杂 AgSnO₂ 触头材料导电性能的第一性原理分析

赵彩甜, 王景芹, 蔡亚楠, 周露露, 吴 倩

(河北工业大学 电磁场与电器可靠性省部共建重点实验室, 天津 300130)

摘 要: AgSnO₂ 是一种较为理想的 AgCdO 替代材料, 但由于其中 SnO₂ 近乎绝缘, 使得触头材料的接触电阻增大, 故改善 SnO₂ 的导电性是急需解决的重大难题。采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势法, 通过建模的方法, 分别建立不同比例(50%、25%、16.67%、12.5%、8.34%)La 掺杂的 SnO₂ 晶胞模型, 并计算分析其晶格常数、电荷布居、能带结构和态密度等性质。结果表明, La 掺杂后触头材料中的 SnO₂ 仍属于直接带隙半导体材料, 但其禁带宽度变小, 载流子浓度变大, 使得材料的导电性增强。当 La 掺杂比为 16.67% 时导电性最佳。

关键词: La 掺杂 SnO₂; 第一性原理; 电子结构; 电学性质

文章编号: 1004-0609(2017)-12-2552-08

中图分类号: TM501

文献标志码: A

目前, AgCdO 触头材料由于含有有毒物质 Cd 而渐渐退出市场, 取而代之的是 AgSnO₂ 触头材料。该材料主要用于接触器、断路器、继电器等低压电器中, 是一种 Ag 与 SnO₂ 的混合物, 其中 Ag 为主要成分, 为防止 Ag 溶化后液体飞溅, 加入 SnO₂ 起一定的增强银液黏度的作用, 故 SnO₂ 必不可少。但是 SnO₂ 属于一种宽禁带半导体材料, 近似绝缘, 其带隙宽度很宽, 达到 3.6 eV^[1-2], 故其导电性极差, 加入触头材料中对其导电性影响极大, 使得触头材料的接触电阻增大。许多研究表明, 对于 SnO₂ 掺杂形成的氧化物材料能够使得接触电阻减小、导电性增强^[3-5]。许多学者在 SnO₂ 掺杂的第一性原理研究方面做出了贡献^[6-8]。于峰等^[9]用第一性原理方法研究了 SnO₂ 晶体的能带结构; 解学佳等^[10]用 Ru 掺杂 SnO₂ 半导体进行电子结构的研究, 发现 Ru 掺杂 SnO₂ 确实能够提高材料的导电性; 龙梅等^[11]研究了 Sb 掺杂 SnO₂ 材料的光电性质, 所得结论指出, 掺杂后 SnO₂ 材料导电性得到明显增强, 具有半金属的性质, 费米能级处能带细化; 单麟婷等^[12]对 Ce 掺杂 SnO₂ 材料结构和光学性质进行研究, 表明掺杂后材料均属直接跃迁半导体, Ce 的 4f 轨道进入导带, 使得导带向低能端移动, 禁带宽度变小; 贾金乾等^[13]对 Ti 掺杂 SnO₂ 半导体固溶体电子结构及性能进行了研究, 表明掺杂后的材料仍为直接带隙, 并且随着掺杂比例的增加, 带隙逐渐减小; 喻力等^[14]对过渡金属

V、Cr、Mn 掺杂的 SnO₂ 体系电子结构进行研究, 表明 V、Cr 掺杂后 SnO₂ 具有半金属的性质, 而 Mn 掺杂后没有发现上述性质; 王喆等^[15]对过渡金属 Cr 掺杂 SnO₂ 电性能及磁性能进行研究, 表明掺杂使得体系呈现半金属性。但是, 对于 La 掺杂 SnO₂ 半导体的理论计算还未见报道, 本文作者主要运用基于密度泛函理论(Density functional theory, DFT)的第一性原理方法, 从微观角度计算了掺杂后触头材料中的 SnO₂ 能带结构及态密度图, 研究稀土元素 La 掺杂 SnO₂ 材料性能, 为改善 AgSnO₂ 触头材料导电性提供了一种理论方法。

1 La 掺杂 AgSnO₂ 触头材料中 SnO₂ 的晶胞模型与计算方法

触头材料中的 SnO₂ 为金红石型结构, 空间群为 136 P4/MNM, 属体心四方晶系, 其中含有 2 个 Sn 原子和 4 个 O 原子, Sn 原子在晶格的顶点和体心。晶格常数为: $a=b=0.4737$ nm, $c=0.3816$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 如图 1 所示^[16-18]。

对 SnO₂ 采用原子替代的方法, 建立不同的晶胞模型, 再将其中的一个 Sn 原子替换为 La 原子, 超晶胞与掺杂比例的对应关系如表 1 所列^[19-20]。

通过密度泛函的第一性原理自洽计算能够得出单

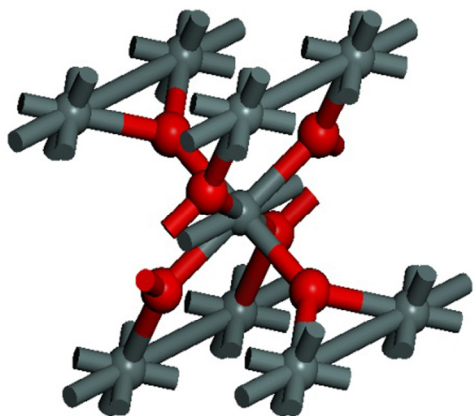


图 1 SnO₂ 原胞结构
Fig. 1 Model of primitive cell of SnO₂

表 1 掺杂比例与超晶胞的对应关系
Table 1 Correspondence relationship between doping ratio and super cell

Super cell	Doping ratio/%
1×1×1	50
1×1×2	25
1×1×3	16.67
1×2×2	12.5
1×2×3	8.34

电子的波函数,从而得到体系总能量和电荷密度分布^[21-24]。计算过程采用广义梯度近似法(GGA),布里渊区采用 4×4×6 的 Monkhorst-Park 方案,平面波截断能选择 380 eV,优化均采用 BFGS 算法,原子间相互作用收敛标准规定为 0.3 eV/nm,内应力最大值设定为 0.1 GPa。选择价电子组态分别为 Sn: 5s² 5p²、O:

表 2 实验与几何优化晶胞参数
Table 2 Crystal parameters of geometry optimization and experimentation

Model	Doping ratio/%	a		b		c		Volume		Volume growth ratio/%	Energy/eV
		Experimental value	Calculated value	Experimental value	Calculated value	Experimental value	Calculated value	Experimental value	Calculated value		
1×1×1	50	4.7373	5.3929	4.7373	5.3929	3.1864	3.5486	71.509	103.205	44.32	-2706.72
1×1×2	25	4.7373	5.1500	4.7373	5.1500	3.1864	3.5006	143.018	185.4992	29.70	-2321.97
1×1×3	16.67	4.7373	5.0930	4.7373	5.0930	3.1864	3.4474	214.527	268.149	25.00	-2193.83
1×2×2	12.5	4.7373	5.0884	4.7373	5.0804	3.1864	3.4062	286.037	352.122	23.10	-2129.75
1×2×3	8.34	4.7373	5.0517	4.7373	5.0615	3.1864	3.3760	429.055	517.862	20.70	-2065.70

2s² 2p⁴、La: 5p⁶ 5d¹。所有能量的计算均在倒易空间中进行^[25]。

2 La 掺杂 AgSnO₂ 触头材料中 SnO₂ 的计算结果与分析

2.1 晶体结构

首先对不同掺杂比的晶体结构进行优化,优化后的晶胞参数见表 2 所列。
由表格中的数据可知优化前后晶胞参数与实验结果的数据基本相符,故可用其进行下一步计算。从表格中分析得到,在 La 掺杂之后,较低掺杂比时晶胞体积膨胀不大,且膨胀随着 La 掺杂量的增加而增加。这是因为 La³⁺离子半径(0.106 nm)较 Sn⁴⁺离子半径(0.083 nm)要大得多^[26],由离子半径大的 La³⁺离子取代了离子半径小的 Sn⁴⁺离子,而且 La—O 键的键长(0.2417 nm)也大于 Sn—O 键的键长(0.2081 nm),按照量子化学理论的知识,随着 La 含量的增大,晶胞体积便会增大。计算结果符合理论依据。

在相同的计算条件下,利用优化的模型作为基础,分别计算了不同掺杂比下的单点能。能量能够反映掺杂下材料的稳定性。由表 2 可知,随着掺杂比的增加,总能量在不断降低,故材料的稳定性在不断增强。在掺杂比最高即 50%时晶胞能量最低,此时材料的稳定性最好。

2.2 Mulliken 布居分析及相关分析

对于不同的掺杂比的计算采用一致的基函数,故可比较不同掺杂比下的原子电荷分布情况和原子布居。表 3 计算了本征 SnO₂ 和 50%掺杂比下的 SnO₂ 晶胞原子的电荷布居。

表 3 SnO₂ 与掺杂比为 50%的 SnO₂ 原子的 Mulliken 布居分析

Table 3 Mulliken population analysis of SnO₂ and 50% doped SnO₂

Defect type	Species	Mulliken population				Total population	Charge
		s	p	d	f		
SnO ₂	O1, O2	1.87	5.08	0	0	6.95	-0.95
	O3, O4	1.87	5.08	0	0	6.95	-0.95
	Sn1, Sn2	0.83	1.27	0	0	2.10	1.90
La-doped SnO ₂	O1, O2	1.89	4.91	0	0	6.80	-0.80
	O3, O4	1.91	4.87	0	0	6.78	-0.78
	Sn1	1.16	1.33	0	0	2.49	1.51
	La	1.93	6.23	1.19	0	9.35	1.65

由表 3 可以看出, O1、O2 原子的有效电荷数由掺杂前的-0.95e 变为-0.80e, O3、O4 原子的有效电荷数由掺杂前的-0.95e 变为-0.78e, 这些变化主要集中在 p 轨道上, Sn1 原子的有效电荷数以及 La 替代 Sn2 原子后的有效电荷数均比未掺杂时小, 主要变化在 s、p 轨道以及 La 的 d 轨道上, 说明掺杂后的 Sn1 原子和 La 原子失电子数较少, 掺杂后的 Sn—O、La—O 之间的离子性减弱, 共价性增强。

表 4 显示了掺杂前后的原子键长和重叠布居数。由表中数据可知, 在掺杂后 La 与各个 O 原子之间的布居数均小于未掺杂的 Sn2 与各个 O 原子之间的布居数, 但键长增大。说明掺杂体系中 La—O 键的离子性大于 Sn—O 键, 结合强度变小, 这是由于 La 属于镧系, 其固溶性较差, 并且 La 的原子半径较 Sn 的大, 故成键的键长较大, 体积较大。由于 La 的性质, 使得其加入后触头材料黏度增加, 材料的抗熔焊性增强。这也从理论上证实了 La 加入能够提高 Ag 液的黏度^[27-28]。对于 Sn1 与各个 O 原子之间的布居数, 掺杂之后的

Sn1 与各个 O 原子的重叠布居数增加, 键长有所增大, 说明掺杂之后的 Sn—O 键结合强度大于未掺杂的 Sn—O 键, 这是由于 Sn1 与 O 原子之间的离子性减弱共价性增强所致, 并且离子性减弱的程度相对小一些, 故使得共价性体现出来, 表现为 Sn—O 键结合强度变大。对于键长的增加是由于 La 原子的掺杂使得晶胞体积增大所致。

图 2(a)所示为本征 SnO₂ 半导体的电荷密度分布图, 图 2(b)所示为掺杂比为 50%时 SnO₂ 的电荷密度分布, 图中标注的红、黄、蓝、绿色区域分别表示电荷密度的大小。对比两电荷密度分布图可知, La 原子周围的电荷密度明显小于 Sn 原子, 但在外层 La 原子电荷密度明显增多, 这是由于稀土元素的 f 轨道作用。掺杂后 La 原子与 O 原子周围的电子云重叠程度变大, 相反的, Sn 原子与 O 原子周围的电子云重叠程度减小。对于 O 原子的电荷密度, 掺杂后 O 原子周围电荷密度比掺杂前小, 这与上述分析的电荷布居数相吻合。

表 4 SnO₂ 与掺杂比为 50%的 SnO₂ 原子的键长和重叠布居数

Table 4 Atomic bond length and overlap population of SnO₂ and 50% doped SnO₂

Defect type	Bond	Population	Length
SnO ₂	O1, O2—Sn1	0.31	0.2052
	O3, O4—Sn2	0.31	0.2052
	O1, O2—Sn2	0.75	0.2055
	O3, O4—Sn1	0.75	0.2055
La-doped SnO ₂	O1, O2—Sn1	0.35	0.2085
	O3, O4—Sn1	0.65	0.2238
	O1, O2—La	0.46	0.2417
	O3, O4—La	0.20	0.2535

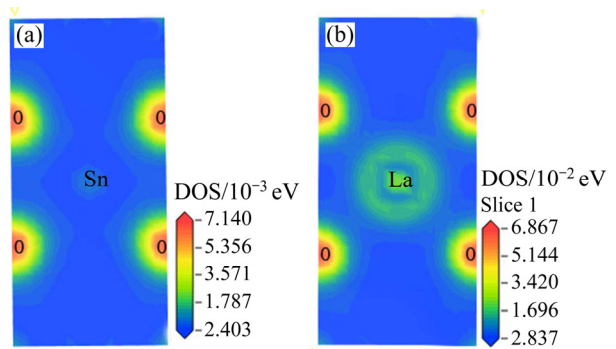


图 2 掺杂前后电荷密度分布图
Fig. 2 Distribution of charge density: (a) SnO₂; (b) La-doped SnO₂

2.3 能带结构与态密度

由第一性原理的计算方法可以得到掺杂体系的能

带结构和态密度, 为了方便对比分析掺杂对于触头材料中的 SnO₂ 的电子结构的影响, 首先对未掺杂 SnO₂ 材料的能带图以及掺杂比为 16.67% 的 SnO₂ 的能带图进行了计算, 计算结果如图 3 和 4 所示。

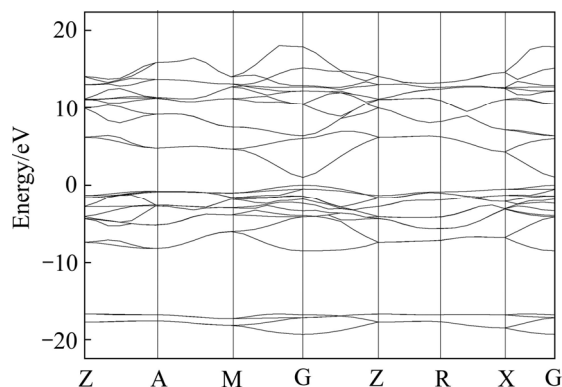


图 3 SnO₂ 的能带结构图

Fig. 3 Band structure of SnO₂

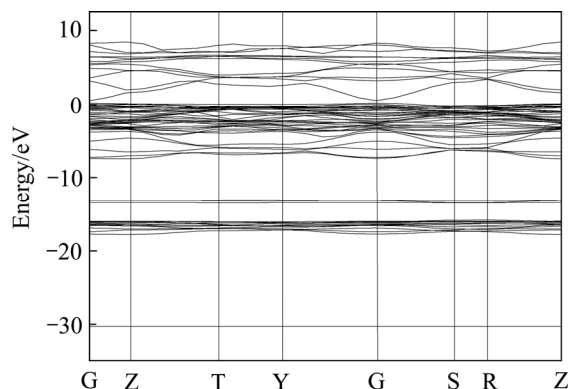


图 4 掺杂比为 16.67% 时 SnO₂ 的能带结构

Fig. 4 Band structure of 16.67% doped SnO₂

图 3 所示为 SnO₂ 的能带图, 图 4 所示为掺杂比为 16.67% 时的 SnO₂ 的能带结构图, 两者均选择 0 eV 作为费米能级 E_F 。从图 3 和 4 中能够看出, SnO₂ 导带的最低点与价带的最高点均在布里渊区的 G 点, 由此可知 SnO₂ 属于直接带隙半导体材料, 并且掺杂前后 SnO₂ 半导体结构不变。本征半导体 SnO₂ 采用广义梯度近似法(GGA)进行计算得到的带隙值为 1.580 eV, 蒋雷等^[29]、刘亚明等^[30]均采用此方法计算的结果为 1.4 和 1.258 eV, 本研究计算结果与之基本一致。但是, 带隙的理论值为 3.6 eV, 而得出的计算结果远远小于实验值。这是由于使用 Castep 软件计算普遍存在带隙值计算偏低的问题。局域密度泛函理论中的 KS 方程的本征值不能准确地给出系统的激发能量, 使得位于导带的电子态能量值比实际值偏低, 计算得出的带隙

值是在基态状态下, 而实验得到的带隙值是在激发态状态下, 所以就会造成计算的误差^[31-32]。BERGER 等^[33]采用 GW 算法能够得到 SnO₂ 的带隙值为 3.5 eV 与理论值接近, 但是采用 GW 算法具有一定的局限性, 计算复杂耗时长, 故在此不采用 GW 算法, 并且使用 Castep 软件计算对 SnO₂ 电子结构的分析没有影响。最终能够得出掺杂比为 16.67% 时得到的带隙值为 0.1301 eV, 带隙值较未掺杂时有了明显降低, 并且掺杂后的导带和价带数目明显增多, 变得更加密集, 能带相对平缓, 导带底端和价带顶端基本相交, 说明掺杂后使得整个掺杂体系显示金属性。

图 5 和 6 分别给出了 SnO₂ 和掺杂比为 16.67% 时的态密度图及分态密度图。由图 5 可以看出, 处在费米能级最左边的深能级区 -15 到 -20 eV 处价带底端的峰值主要由 O 2s 态, 还有少部分 Sn 5s 以及 Sn 5p 态的贡献, 高掺杂比时也一样, 只是由于其处于深能级区域, 对费米面处的影响及小, 故可忽略。在费米面 8.3 eV 范围内的价带区域出现 3 个峰值, 其中最高峰主要来自 O 2p 轨道的贡献, 其余两峰值有 O 2p 轨道贡献, 也有 Sn 5s、Sn 5p 轨道贡献, 但所占比例不大。对比掺杂情况下, O 轨道贡献量要大于未掺杂情况下, 而 Sn 轨道贡献量要低于未掺杂情况下, 掺杂下在深能级处又多了 La 5d 轨道以及 O 2s 轨道贡献, 使得总态密度图又多了两个峰值。在导带部分, La 5p 轨道进入导带, Sn 5s、5p 轨道贡献量较未掺杂时均减小, 并且导带向低能端移动, 离域性减弱, 同时能够看出小部分价带进入导带, 呈现 P 型导电性质, 即空穴导电。由以上分析能够清楚的知道 Sn 和 O 电子态贡献, 能够得出 SnO₂ 是具有一定共价性的离子键晶体^[34-35]。最终分析得到掺杂使得导带向低能端移动, 禁带宽度变小, 导电性增强的结论, 达到了掺杂改善 SnO₂ 导电

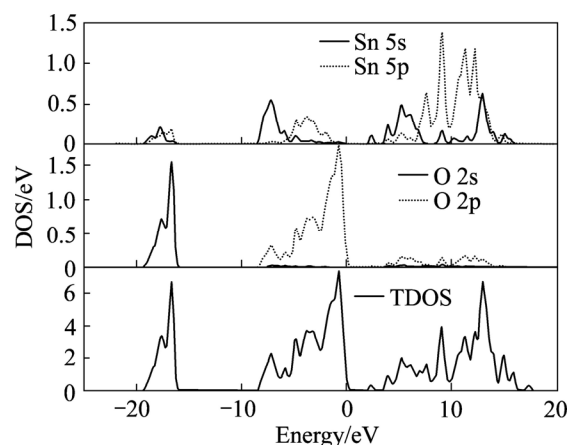


图 5 SnO₂ 的态密度图

Fig. 5 Density of states(DOS) of SnO₂

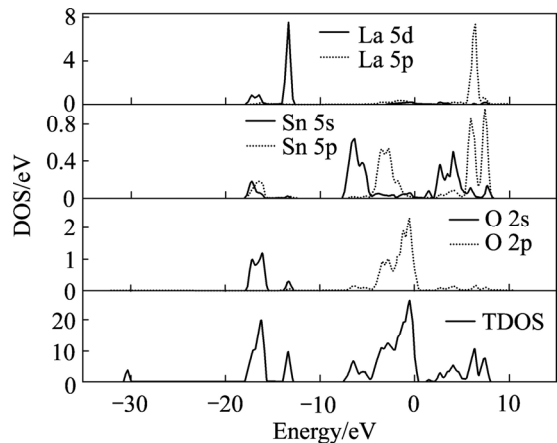


图 6 掺杂比为 16.67% 时 SnO₂ 态密度图

Fig. 6 Density of states(DOS) of 16.67% doped SnO₂

性的目的, 从理论上证明了稀土元素 La 掺杂能够改善 AgSnO₂ 触头材料的导电性。

由模拟计算得到的不同掺杂比下 SnO₂ 的能带图中能够得出其禁带宽度, 如表 5 所列。掺杂后直接禁带宽度有所减小, 带隙参数值随着掺杂比例的下降呈现出先减小后增大的规律, 在掺杂比为 16.67% 时, 禁带宽度最小, 说明载流子由价带激发到导带所需能量最小, 导电性最佳。

表 5 带隙参数

Table 5 Band gap parameters

Doping ratio/%	Band gap/eV
50	1.5797
25	0.1895
16.67	0.1301
12.5	0.2250
8.34	0.3438

由模拟计算得到不同掺杂比下 SnO₂ 的总态密度图, 如图 7 所示。从图 7 中可以看出随着掺杂比的增加, 总态密度图的导带部分先向低能级方向移动后逐渐展宽, 表明电子在导带部分局域性先增强后减弱。同时费米能级附近可填充电子数先增加后减小, 费米能级附近的填充电子数决定了材料的导电性, 由态密度的对比图能够得出在掺杂比为 16.67% 时导带向低能级方向移动幅度最大, 禁带宽度最小, 导电性最佳。

2.4 La 掺杂的 AgSnO₂ 触头材料中 SnO₂ 的载流子浓度

对于触头材料而言, 其性能优越主要看其导电性,

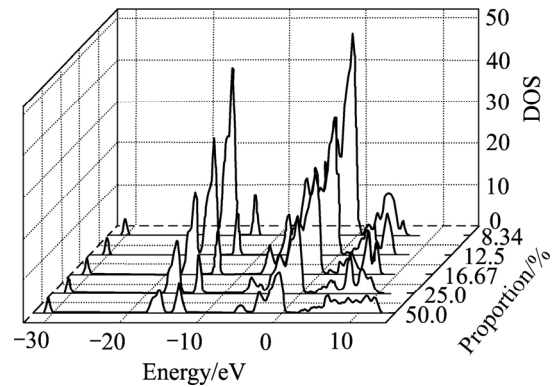


图 7 总态密度对比图

Fig. 7 Comparison of total density of states(DOS)

而导电的关键即载流子浓度, 即费米面附近的电子数。氧化锡作为一种半导体材料, 其本身载流子是电子和空穴, 半导体材料通过掺杂能够改变其电子、空穴数, 即能够调节载流子浓度。通过 La 掺杂的触头材料中 SnO₂ 的态密度图能够看出费米能级进入价带, 体系呈现 P 型导电性质, 即通过空穴导电。体系的费米面附近的载流子浓度为

$$n = \frac{1}{V} \int_{E_F}^5 g_c(E) dE$$

(1)

式中: V 为超晶胞体积; $g_c(E)$ 为导带附近的态密度, 计算了费米面到 5 eV 范围内的载流子浓度, 如表 6 所示。

表 6 载流子浓度

Table 6 Carrier concentration

Doping ratio/%	Carrier concentration/ 10^{19} cm^{-3}
50	3.5
25	3.8
16.67	4.3
12.5	4.2
8.34	4.1

未掺杂的 SnO₂ 的载流子浓度为 $2.62 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (详见文献[36]), 由表 6 能够得出掺杂使得载流子浓度增大, 随着掺杂比的减小, 载流子浓度呈现出先增大后减小的规律, 在掺杂比为 16.67% 时载流子浓度最大。再次说明掺杂比为 16.67% 时材料的导电性能最佳。

3 结论

1) 运用第一性原理对不同比例的稀土 La 掺杂 SnO₂ 材料的晶体结构、电荷布居、能带结构和态密度等进行计算与分析, 从理论上讨论了 La 掺杂对本征半导体 SnO₂ 性质的改变。

2) 不同比例的 La 掺杂 SnO₂ 均属于直接带隙半导体材料。掺杂后晶胞体积变大, 这与 La³⁺ 离子半径较大有关。通过 Mulliken 布居分析及电荷密度图能够得出掺杂使得材料体现出一定的共价性, 另外 La 的 5d 轨道进入导带, 使得导带向低能端方向移动, 禁带宽度变小, 但掺杂后材料仍属于直接带隙半导体材料。

3) 通过分析不同比例的 La 掺杂 SnO₂ 的带隙宽度和载流子浓度得出, 在掺杂比为 16.67% 时禁带宽度最小, 导带收缩程度最大, 电子跃迁数目最多, 体系呈现 P 型导电性质, 主要通过空穴导电, 说明在此掺杂条件下对 SnO₂ 的导电性改善最佳。

4) 通过改善 SnO₂ 的性质, 最终得出在 AgSnO₂ 触头材料中, 当添加剂的比例占 SnO₂ 的 16.67% 时, 材料导电性最佳。

REFERENCES

- [1] WOLF S A, AWSCHALOM D D, BUHRMAN R A, DAUGHTON J M, MOLNÁR S VON, ROUKES M L, CHTCHELKANVA A Y, TREGER D M. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future[J]. *Science*, 2001, 294: 1488–1495.
- [2] BAIBICH M N, BROTO J M, FERT A, NGUYEN V D F, PETROFF F, ETIENNE P, CREUZET G, CHAZELAS F A. Giant Magnetoresistance of (001) Fe/(001)Cr magnetic super lattices[J]. *Physical Review Letters*, 1998, 61: 2472–2475.
- [3] 于 峰, 王培吉, 张昌文. N 掺杂 SnO₂ 材料光电性质的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2010, 10: 7285–7290.
YU Feng, WANG Pei-ji, ZHANG Chang-wen. First-principles study of optical and electronic properties of N-doped SnO₂[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 10: 7285–7290.
- [4] 于 峰, 王培吉, 张昌文. Al 掺杂 SnO₂ 材料电子结构和光学性质[J]. *物理学报*, 2011(2): 210–216.
YU Feng, WANG Pei-ji, ZHANG Chang-wen. Electronic structure and optical properties of Al-doped SnO₂[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011(2): 210–216.
- [5] 苗 峰, 黄 毅, 张传武. Cu 掺杂 SnO₂ 的光电性质研究[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 12: 3103–3107.
MIAO Feng, HUANG Yi, ZHANG Chuan-wu. Research for photoelectric property of SnO₂ doped Cu[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 12: 3103–3107.
- [6] 王 鑫, 王 欣, 尹倩倩, 吴 波, 林 玮, 唐 电. Ru 掺杂 Zr 基二元氧化物的第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(5): 1327–1332.
WANG Xin, WANG Xin, YIN Qian-qian, WU Bo, LIN Wei, TANG Dian. First principles study of Zr-based binary oxide doped with Ru[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(5): 1327–1332.
- [7] WANG Li, FANG Li-hong, GONG Jian-hong. First-principles study of TiC(110) surface[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(1): 170–174.
- [8] YAN Hai-yan, WEI Qun, CHANG Shao-mei, GUO Ping. A first-principle calculation of structural, mechanical and electronic properties of titanium borides[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(7): 1627–1633.
- [9] 于 峰, 王培吉, 张昌文. 第一性原理计算分析 SnO₂ 电子结构和光学性质[J]. *济南大学学报(自然科学版)*, 2009(4): 414–417.
YU Feng, WANG Pei-ji, ZHANG Chang-wen. First-principle study of optical and electronic properties of SnO₂ [J]. *Journal of University of Ji Nan (Sci & Tech)*, 2009(4): 414–417.
- [10] 解学佳, 钟丽萍, 梁镇海, 樊彩梅, 韩培德. Ru 掺杂 SnO₂ 半导体固溶体的电子结构研究[J]. *无机化学学报*, 2013, 12: 2514–2520.
XIE Xue-jia, ZHONG Li-ping, LIANG Zhen-hai, FAN Cai-mei, HAN Pei-de. Electronic structures of Ru-doped SnO₂ semiconductor solid solutions[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 12: 2514–2520.
- [11] 龙 梅, 闫安英. Sb 掺杂 SnO₂ 的光电性质研究[J]. *西南民族大学学报(自然科学版)*, 2014(5): 768–771.
LONG Mei, YAN An-ying. Research on the photoelectric property of SnO₂ doped Sb [J]. *Journal of Southwest University for Nationalities (Sci and Tech)*, 2014(5): 768–771.
- [12] 单麟婷, 巴德纯, 林义涵, 李建昌. Ce 掺杂 SnO₂ 材料结构和光学性质的研究[J]. *真空*, 2014(1): 25–28.
SHAN Lin-ting, BA De-chun, LIN Yi-han, LI Jian-chang. Structure and optical properties of Ce doped SnO₂ [J]. *Vacuum*, 2014(1): 25–28.
- [13] 贾金乾, 解学佳, 梁镇海, 张小超, 樊彩梅, 韩培德. Ti 掺杂 SnO₂ 半导体固溶体的第一性原理研究[J]. *高等学校化学学报*, 2012(5): 1050–1056.
JIA Jin-qian, XIE Xue-jia, LIANG Zhen-hai, ZHANG Xiao-chao, FAN Cai-mei, HAN Pei-de. First-principle study of Ti-doped SnO₂ semiconductor solid solutions[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2012(5): 1050–1056.
- [14] 喻 力, 郑 广, 何开华, 曾中良, 陈琦丽, 王清波. 过渡金属掺杂 SnO₂ 的电子结构与磁性[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(3): 763–768.
YU Li, ZHENG Guang, HE Kai-hua, ZENG Zhong-liang,

- CHEN Qi-li, WANG Qing-bo. Electronic structure and magnetism of transition metal doped SnO_2 [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(3): 763–768.
- [15] 王 喆, 冯现祥, 王培吉. 过渡金属掺杂 SnO_2 超晶格磁学和光学性质的研究[J]. *功能材料*, 2014(3): 3070–3074.
- WANG Ji, FENG Xian-yang, WANG Pei-ji. Study on magnetism and optical properties of transition metal doped SnO_2 superlattice[J]. *Functional Materials*, 2014(3): 3070–3074.
- [16] THANGARAJU B. Structure and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO_2 thin films from SnCl_2 precursor[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 402(1/2): 71–78.
- [17] HAZEN R M, FINGER L W. Bulk moduli and high-pressure crystal structure of rutile-type compound[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1981, 42(3): 143–151.
- [18] BOLZAN A A, FONG C, KENNEDY B J. Structural studies of rutile-type metal dioxides[J]. *Acta Crystallographica*, 1997, 53(3): 373–380.
- [19] 荆 涛, 张 苹, 阚 伟, 田景芝, 邓启刚. N-Al 共掺杂 TiO_2 电子结构及光学性质的理论研究[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(4): 1018–1024.
- JIN Tao, ZHANG Ping, KAN Wei, TIAN Jing-zhi, DENG Qi-gang. Theory studies on electronic structure and optical properties of N-Al co-doped anatase TiO_2 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(4): 1018–1024.
- [20] 吴国浩, 郑树凯, 刘 磊. Fe-S 共掺杂锐钛矿相 TiO_2 的第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(3): 852–858.
- WU Guo-hao, ZHENG Shu-kai, LIU Lei. First-principles study on Fe-S co-doped anatase TiO_2 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(3): 852–858.
- [21] 熊志华, 孙振辉, 雷敏生. 基于密度泛函理论的第一性原理赝势法[J]. *江西科学*, 2005, 23(1): 1–4.
- XIONG Zhi-hua, SUN Zhen-hui, LEI Min-sheng. First-principles with pseudopotentials method based on the density functional theory[J]. *Jiangxi Science*, 2005, 23(1): 1–4.
- [22] LIU Shu-bin. Conceptual density functional theory and some recent developments[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(3): 590–600.
- [23] 李震宇, 贺 伟, 杨金龙. 密度泛函理论及其数值方法新进展[J]. *化学进展*, 2005, 17(2): 192–202.
- LI Zhen-yu, HE Wei, YANG Jin-long. Recent progress in density functional theory and its numerical methods[J]. *Progress in Chemistry*, 2005, 17(2): 192–202.
- [24] 唐楠楠, 张 姝, 李强林. 密度泛函理论的基本计算方法研究进展[J]. *成都纺织高等专科学校学报*, 2015, 32(2): 39–43.
- TANG Nan-nan, ZHANG Shu, LI Qiang-lin. Basic algorithms research progress of density functional theory[J]. *Journal of Chengdu Textile College*, 2015, 32(2): 39–43.
- [25] ZHU Zhi-gang, RAMESH C D, ARUNABHIRAM C, RIADH S, HIDEYUKI T, MICHIIHISA K, NOZOMU H, AKIRA E, HIROMITSU T, CARLOS ADC, MOMOJI K, AKIRA M. Enhanced gas-sensing behavior of Ru-doped SnO_2 surface: Aperiodic density functional approach[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70: 1248–1255.
- [26] MURAKAMI Y, ITO M, KAJI H, TAKASU Y. Surface characterization of ruthenium-tin oxide electrodes[J]. *Applied Surface Science*, 1997, 121: 314–318.
- [27] 王景芹, 陆俭国, 温 鸣, 王宝珠. 银-稀土氧化物触头材料的性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2001(3): 205–207.
- WANG Jing-qin, LU Jian-guo, WEN Ming, WANG Bao-zhu. Study on the behavior of silver-rare earth oxide contact material[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2001(3): 205–207.
- [28] 王海涛, 王景芹, 赵靖英. Ag/ SnO_2 - La_2O_3 - Bi_2O_3 触头材料的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 10: 158–160.
- WANG Hai-tao, WANG Jing-qin, ZHAO Jing-ying. Study on the Ag/ SnO_2 - La_2O_3 - Bi_2O_3 contact material[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 10: 158–160.
- [29] 蒋 雷, 王培吉, 张昌文, 冯现祥, 逯 瑶, 张国莲. 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): 227–232.
- JIANG Lei, WANG Pei-Ji, ZHANG Chang-wen, FENG Xian-yang, LU Yao, ZHANG Guo-lian. Electronic structure and optical properties of Cr doped SnO_2 superlattice[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 60(9): 227–232.
- [30] 刘亚明, 姚树文, 刘玉波. SnO_2 电子结构及其光学特性的第一性原理计算[J]. *河南科技学院学报(自然科学版)*, 2011, 39(1): 78–82.
- LIU Ya-ming, YAO Shu-wen, LIU Yu-bo. First-principles study of the electronic and optical properties of SnO_2 [J]. *Journal of Henan Institute of Science and Technology*, 2011, 39(1): 78–82.
- [31] 逯 瑶, 王培吉, 张昌文, 冯现祥, 蒋 雷, 张国莲. 第一性原理研究 Fe 掺杂 SnO_2 材料的光电性质[J]. *物理学报*, 2011, 11: 219–226.
- LU Yao, WANNG Pei-ji, ZHANG Chang-wen, FENG Xian-yang, JIANG Lei, ZHANG Guo-lian. First-principles calculation on electronic structure and optical properties of iron-doped SnO_2 [J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 11: 219–226.
- [32] DOLBEC R, KHAKANI MAE, SERVENTIA A M, TRUDEAU M, SAINT-JACQUES R G. Microstructure and physical properties of nanostructured tin oxide thin films grown by means of Pulsed laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 419: 230–236.
- [33] BERGER J A, REINING L, SOTTILE F. Efficient GW calculations for SnO_2 , ZnO , and rubrene: The effective-energy technique[J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 2012, 85(8): 3711–3711.
- [34] BARBARAT PH, MATAR S F. First-principle investigations of the electronic, optical and chemical bonding properties of SnO_2 [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1997, 7: 2547–2550.

- [35] SENSATO F R, FILHO O T, LONGO E, SAMBRANO J R, ANDRES J. Theoretical analysis of the energy levels induced by oxygen vacancies and the doping process (Co, Cu and Zn) on SnO_2 (110) surface models[J]. *Journal of Molecular Structure Theochem*, 2001, 541(1): 69–79.
- [36] 刘雪华, 邓芬勇, 翁卫祥, 王 欣, 林 玮, 唐 电. Ru 掺杂 Sn 基氧化物电极的第一性原理计算[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(5): 1333–1338.
- LIU Xue-hua, DENG Fen-yong, WENG Wei-xiang, WANG Xin, LIN Wei, TANG Dian. First-principles calculation of Ru-doping Sn-based oxide electrode[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(5): 1333–1338.

First-principles analysis of conductivity of La-doped AgSnO_2 contact material

ZHAO Cai-tian, WANG Jing-qin, CAI Ya-nan, ZHOU Lu-lu, WU Qian

(Province-Ministry Joint Key Laboratory of Electromagnetic Field and Electrical Apparatus Reliability Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: AgSnO_2 is an ideal substitute material for AgCdO electrical contact material. However, due to the near insulation of SnO_2 , the contact resistance of this material increases, so improving the electrical conductivity of SnO_2 is an important problem to be solved. By using the first-principle method based on the density functional theory, different proportions (50%, 25%, 16.67%, 12.5%, 8.34%) of La doped SnO_2 were established respectively, then lattice constant, Mulliken population, band structure and density of states were calculated. The results show that La doped SnO_2 is also direct band gap semiconductor material, the band gap becomes smaller, the carrier concentration becomes larger, and the conductivity is enhanced. The doping ratio is 16.67% when the conductivity is the best.

Key words: La-doped SnO_2 ; first-principle; electronic structure; electrical property

Foundation item: Project(E2016202106) supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China; Project(ZD2016078) supported the Science and Technology Research of the Higher Education Institutions of Hebei Province, China

Received date: 2016-09-12; **Accepted date:** 2017-03-15

Corresponding author: WANG Jing-qin; Tel: +86-22-60204354; E-mail: jqwang@hebut.edu.cn

(编辑 何学锋)