

# The Study of Optical Properties of SrTiO<sub>3</sub> Doped Nb

Pandeng Shi

School of Science, Tianjin Polytechnic University, Tianjin  
Email: 1430083013@stu.tjpu.edu.cn

Received: Sep. 30<sup>th</sup>, 2016; accepted: Oct. 14<sup>th</sup>, 2016; published: Oct. 18<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by author and Hans Publishers Inc.  
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

In this paper, based on first-principles method and application of the Material Studio CASTEP module, energy band structure and density of SrTiO<sub>3</sub> and Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> materials were simulated, and we analyzed their energy bands structure and density of states and got the conclusion of optical properties. The analysis results show that the undoped SrTiO<sub>3</sub> valence-band maximum is mainly composed by the 2p state of atom O, while the conduction band is mainly contributed by Ti 3d state; SrTiO<sub>3</sub> is an indirect transition band structure, and the band width is about 1.8 eV. After doping, the SrTiO<sub>3</sub> becomes a direct transition band structure with the band width of 2.02 eV, and the refractive index and static dielectric constant increase in different extent compared with before.

## Keywords

Ultrasoft Pseudopotential, Geometry of the Lattice, Band Structure, Density of States, Optical Properties

---

# Nb掺杂SrTiO<sub>3</sub>的光学特性研究

石攀登

天津工业大学理学院, 天津  
Email: 1430083013@stu.tjpu.edu.cn

收稿日期: 2016年9月30日; 录用日期: 2016年10月14日; 发布日期: 2016年10月18日

文章引用: 石攀登. Nb 掺杂 SrTiO<sub>3</sub> 的光学特性研究[J]. 应用物理, 2016, 6(10): 212-218.  
<http://dx.doi.org/10.12677/app.2016.610027>

## 摘要

本文主要根据第一性原理的方法并应用Material Studio中的CASTEP模块分别对SrTiO<sub>3</sub>以及Nb掺杂SrTiO<sub>3</sub>两种材料的能带结构和态密度进行了仿真计算,然后对其进行相应的分析最后得出其光学特性。分析结果表明,未掺杂时SrTiO<sub>3</sub>的价带顶主要是由O原子的2p态组成,它的导带底则主要由Ti 3d态贡献;SrTiO<sub>3</sub>是间接跃迁能带结构,带隙宽度约为1.8 eV。掺杂后系统的带宽为2.02 eV,为直接跃迁能带结构,且与掺杂前相比系统的折射率与静介电常数都有不同程度的增大。

## 关键词

超软赝势,晶格几何结构,能带结构,态密度,光学特性

## 1. 引言

钛酸锶(SrTiO<sub>3</sub>, STO)是钙钛矿结构的典型代表。STO具有超导性、半导体性、气敏性、热敏性、光敏性,另外还有介电常数高、介电损耗低、色散频率高等优点。由于STO还具有很好的温度稳定性和高耐压强度,因此它是电子工业中应用较广的一种电子陶瓷材料,可用于制造晶界层电容器,温度系数(Positive Temperature Coefficient, PTC)热敏器件[1] [2],在存储器中它代替SiO<sub>2</sub>,可使存储量提高30倍以上;用其制成的氧敏元件用于控制汽车稀薄燃烧的氧传感器,已经引起科研人员的广泛重视。另外,STO作为一种钙钛矿金属氧化物绝缘体,被广泛应用于生长高温超导薄膜的衬底,且作为高电容量材料在超晶格和下一代超大规模集成器件中具有潜在的应用价值[3]-[5]。而且它的电输运性质可以通过元素代替式掺杂来调节。STO的这些特性,不但在光电子器件中具有重要的应用价值,而且对理论研究具有重要意义,近年来引起了相当大的实验上和理论上的研究兴趣。

纯STO是顺电体,由于其居里温度为105 K,因而它在低温时仍保持较高的介电常数,也不易发生铁电相变。但是,对STO掺杂改性后,它就具有优异的介电性能。近来,第一性原理计算被成功应用于研究掺杂STO材料的电子结构与光学性质等特性[6] [7]。目前对于Nb掺杂STO体系几何结构和电子结构的计算研究少有报道。本文采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势计算方法,研究了Nb掺杂体系的几何结构和电子结构并分析了其光学性质,通过研究Nb掺杂后的STO晶格几何结构和电子态密度的变化,在理论上很好地揭示了其光吸收性能明显提高的微观机制。在内容上文章会首先简单介绍STO基本结构和性能,然后通计算机模拟,对其进行几何优化,算出其最稳定的结构,分析其总的能级结构与能态密度与其构成元素间的关系,然后用Nb进行掺杂,进行再优化,并对比分析,找出掺杂前后的性能的变化之处,分析原因,以期得出有意义的结论。

## 2. 建模与计算

### 2.1. 计算方法

本文计算采用基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的第一性原理计算[8]。采用广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)修正方法[9]。在计算中,不考虑自旋影响,其中电子与离子实的相互作用采用Vanderbilt形式的超软赝势(Ultra-Soft Pseudopotential, USP)。

### 2.2. 建立模型

首先,利用无机晶体结构数据库ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)查找STO晶体与本次实验

相关的参数, 然后打开 Materials Studio6.0 建立一个 3D 文档, 并建立 STO 的结构模型, 其晶格参数采用 X 射线衍射实验结果  $a = 3.905 \text{ \AA}$  [10]。从 Build 菜单选择 Crystal 下的 Build Crystal 会打开相关的晶体建模对话框。在 Space Group 栏中, 选择 Enter Group, 输入 PM3M (No. 221), 并且按下 Tab 键进行确认, 然后在 Lattice Parameters 栏中, 在相应的地方可以输入 STO 晶格参数的实验值。按下 Build 按钮, 一个空的晶胞就会出现在文档中。然后将 STO 晶胞的各个原子加入到晶胞中, Sr 原子在原点, 其坐标为(0, 0, 0), Ti 原子在立方体的体心, 其坐标为(0.5, 0.5, 0.5), O 原子在立方体的面心, 其坐标为(0, 0.5, 0.5), 最后得到 STO 晶胞的三维晶体模型如图 1(a)所示。

接下来我们需要建立一个超胞在此基础上建立一个  $2 \times 2 \times 2$  的超胞如图 1(b)所示, 采用原子替代法, Nb 原子掺杂时, 掺杂浓度为 12.5%, Nb 原子替顶角位置的 Sr 原子, 并且对掺杂后的结构体系进行结构优化。计算过程中, 平面波截断能取 300 eV, 布里渊区 K 点值为  $1 \times 1 \times 1$ , 自洽精度为  $2.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ , 作用在每个原子上的力小于  $0.01 \text{ eV/\AA}$ , 内应力小于 0.02 GPa。

### 3. 结果与讨论

对 STO 超晶胞进行结构优化后, 包括各原子核晶格参数的优化。得到了优化后体系的稳定结构的晶格参数、相对总能。其中 STO 单晶胞晶格参数  $a = 3.9491 \text{ \AA}$ , 而实验值为  $a = 3.905 \text{ \AA}$  [10], 比实验值大 1.13%, 在实验允许的误差范围内。具体结果如表 1 所示。

#### 3.1. 能带结构

在结构优化的基础上, 我们画出了掺杂前后的能带结构图, 即图 2(a)、图 2(b)。

费米能级即为横坐标为零的虚线所示, 在能带结构图中, 费米能级以上是导带, 费米能级以下是价带, 价带的能量低于导带。从图 2(a)中可以看出, STO 的价带顶位于布里渊区 R 点, 导带底位于布里渊区 G 点, 带隙宽度近似为 1.90 eV, 是一种间接带隙。从 2(b)中可以看出, Nb 掺杂 STO 后, 显然费米能级穿过导带底部区域, 价带顶位于布里渊区 G 点, 导带底位于布里渊区 G 点, 此时为直接带隙 n 型半导体(Nb 有 3 个价电子, 替换 Sr 后多余一个电子, 载流子为自由电子, 故为 n 型半导体)。带隙宽度近似为 2.022 eV。尽管计算机在运算过程中采用了基于密度泛函理论的广义梯度近似(GGA), 但是计算的带隙值仍然比实验值小了很多[10], 与许多研究小组对 STO 的能带结构进行的基于密度泛函理论的计算结果是一致的。这主要是因为密度泛函理论存在对带隙宽度计算值偏低的普遍性问题, 是由计算方法本身原因所造成的[11]-[13]。但这并不影响对掺杂 STO 电子结构与性质的理论分析。因此尽管计算得到的带隙宽度与实际值有偏差, 但得到的带隙宽度变化规律是可信的。

#### 3.2. 电子态密度

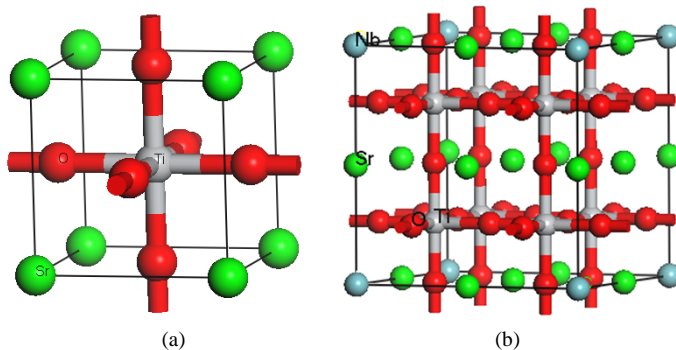
从图 3(a)中可以看出, 掺杂前, 在 -20 eV 到 -10 eV 处的态密度主要由 Sr4p, O2p 和 Ti3p 态贡献。在 -5 eV 到 0 eV 处的态密度主要由 Ti3d 态贡献。在 5 eV 到 10 eV 处的态密度主要由 Sr3d, O2d 和 Ti3d 态贡献。

从图 3(b)中可以看出, 掺杂后, 在 -20 eV 到 -17 eV 处的态密度主要由 Sr4s 和 O2s 态贡献。在 -17 eV 到 -15 eV 处的态密度主要由 Sr4p 态贡献。在 -7 eV 到 -2 eV 处的态密度主要由 O2p 和 Sr4p 态贡献。在 -2 eV 到 3 eV 处的态密度主要由 Nb 来贡献, 另外 Ti3d 和 Sr5s 态也有一定贡献。

#### 3.3. 光学特性

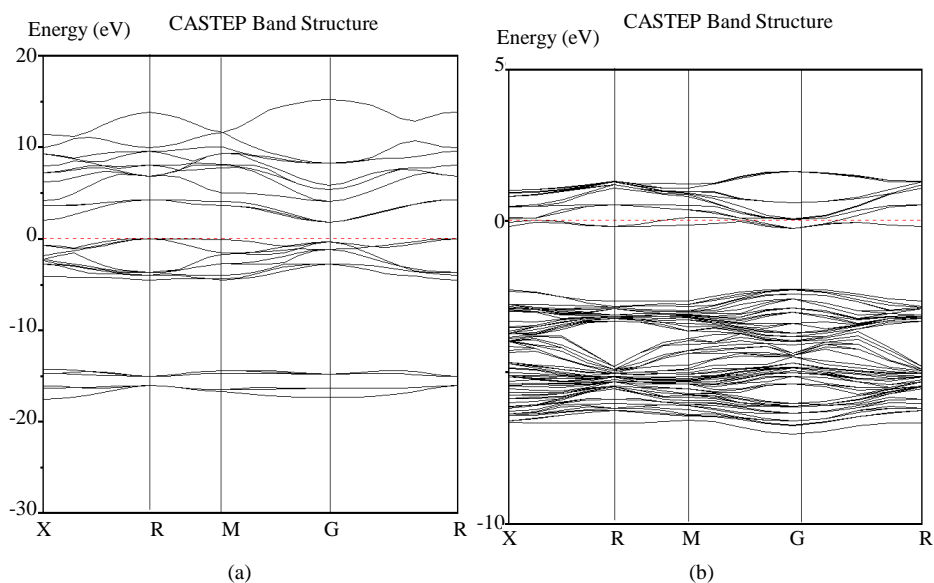
我们计算了 STO(Nb)系统的折射系数和介电函数并与掺杂前的系统对比, 结果示于图 4 和图 5 所示。

图 4 给出了 STO(Nb)和 STO 的折射系数  $n(\omega)$ 与光子能量的关系, 从图中可以看出, 掺杂前, 当能量



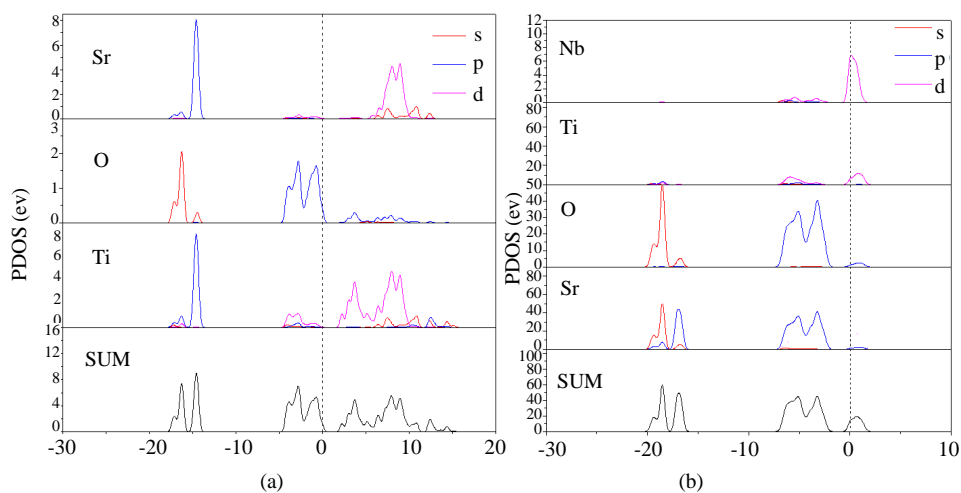
**Figure 1.** (a) The unit cells model of STO; (b) The  $2 \times 2 \times 2$  super cell model of STO(Nb)

**图 1.** (a) STO 单包模型; (b) STO(Nb)  $2 \times 2 \times 2$  超包模型



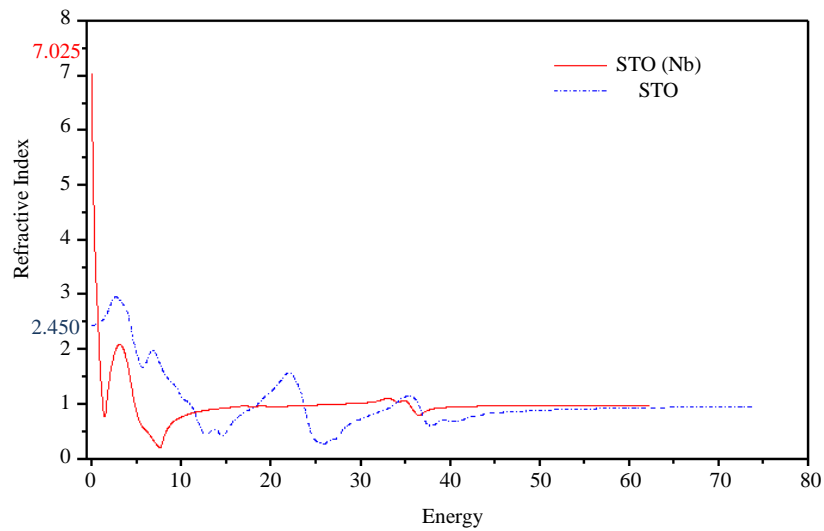
**Figure 2.** (a) The band structure of STO; (b) The band structure of STO doped Nb

**图 2.** (a) STO 能带结构; (b) STO 掺杂 Nb 能带结构

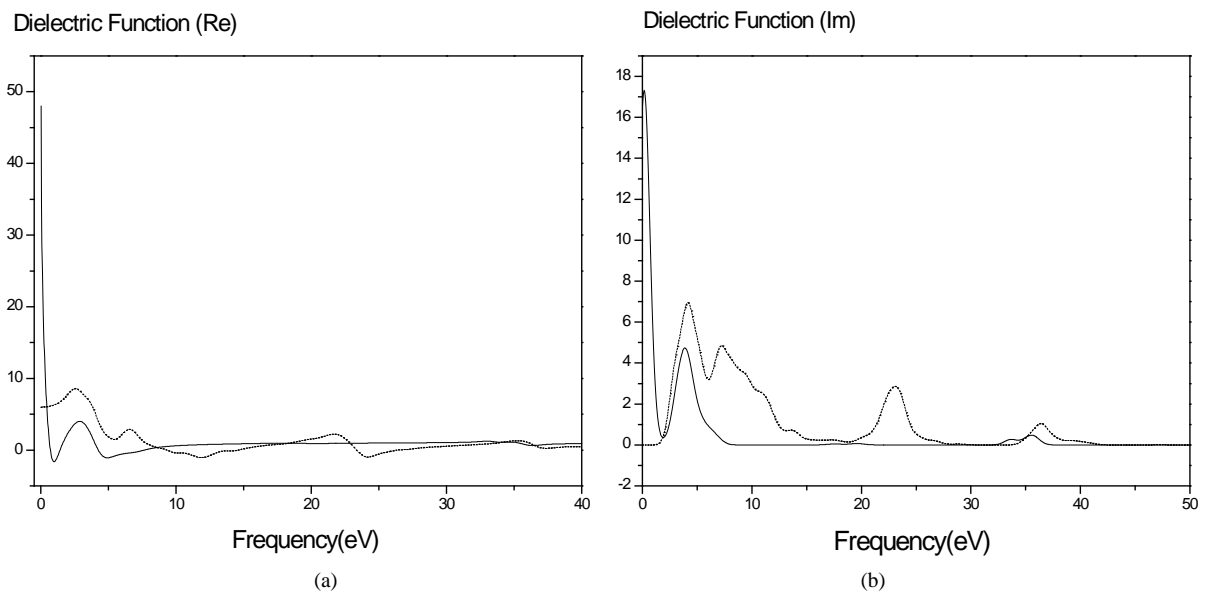


**Figure 3.** (a) The PDOS of STO; (b) The PDOS of STO doped Nb

**图 3.** (a) STO 电子态密度; (b) STO(Nb)电子态密度



**Figure 4.** The refractive index  
**图 4.** 折射系数



**Figure 5.** (a) Dielectric Function (Re); (b) Dielectric Function (Im)

**图 5.** (a) 介电函数的实部; (b) 介电函数的虚部

**Table 1.** The comparison between experiment value and calculated value

**表 1.** 实验值与计算值的对比

	晶格常数(Å)	计算值与试验值的差异
实验值	3.905	--
计算值	3.9491	1.13%

为零时折射系数  $n_1(\omega) = 2.450$ ，掺杂后，当能量为零时折射系数  $n_2(\omega) = 7.025$ 。前后对比可知，掺杂后系统的折射率变大了。

图 5(a)和图 5(b)分别是介电函数实部  $\epsilon_1(\omega)$ 和虚部  $\epsilon_2(\omega)$ 随能量的变化关系。分析上图可知介电函数

的虚部有两个比较明显的峰，按能量从低到高分别位于 3.876 eV 和 35.551 eV 处，第一个峰高而尖锐。实部有一个峰在 2.878 eV 处。再分析其静介电常数的变化，有介电函数的实部函数图可知，在掺杂前当光子能量为零时其对应的为静介电常数其数值为  $\epsilon' = 5.998$ ，掺杂后，其静介电常数发生变化，其数值为  $\epsilon = 47.979$ 。前后对比可知，掺杂后系统的静介电常数变大了。

#### 4. 结论

本次计算采用基于密度泛函理论的第一性原理能带计算方法的 CASTEP 软件，首先建立 STO 模型对其进行分析，然后建立  $(2 \times 2 \times 2)$  的  $\text{Nb}_{(0.125)}\text{Sr}_{(0.875)}\text{TiO}_3$  的超包模型，模拟计算了  $\text{Nb}_{(0.125)}\text{Sr}_{(0.875)}\text{TiO}_3$  的能带结构和态密度，并对其进行了详细分析，计算得到主要结果如下：

1) 经过 CASTEP 几何优化后得到 STO 的晶格常数为 3.9491 Å，与实验值基本一致，价带顶出现在 R 点，导带底出现在 G 点，属于间接跃迁性能带结构，能隙为 1.90 eV。掺杂后 STO(Nb) 的费米能级穿过导带底部区域，致使 STO(Nb) 变为 n 型半导体。价带顶位于布里渊区 G 点，导带底位于布里渊区 G 点，此时为直接跃迁性能带结构，带隙宽度近似为 2.022 eV。

2) 经过对 STO 的电子态密度图分析，可知在费米能级附近 Nb4d 态贡献最大，这是 STO(Nb) 体系的能带整体下移的主要原因。其他方面，掺杂前，在 -16 eV 到 -14 eV 处的态密度主要由 Sr4p、O2p 和 Ti3p 态贡献。在 5 eV 到 10 eV 处的态密度主要由 Sr3d 和 Ti3d 态贡献。掺杂后，在 -20 eV 到 -15 eV 处的态密度主要由 O2s、Sr5s 和 Sr4p 态贡献。在 -7 eV 到 -3 eV 处的态密度主要由 O2p 和 Sr4p 态贡献。

3) 在光学特性方面，掺杂前系统的折射率为  $n = 2.450$ ，掺杂后系统的折射率为  $n = 7.025$ ，由此可知掺杂 Nb 元素后，系统的折射率变大了。分析掺杂后的介电函数图像，我们可以得出，掺杂前系统的静介电常数  $\epsilon = 5.998$ ，掺杂后其静介电常数为  $\epsilon = 47.979$ 。因此可得出掺杂后系统的静介电常数变大了。

#### 基金项目

国家自然科学基金理论物理专项基金(11447153)资助的课题。

#### 参考文献 (References)

- [1] 孙丹峰, 季幼章. 压敏电阻与 PTC 热敏电阻配合使用[J]. 电源世界, 2015(1): 39-43.
- [2] 王盛, 杭志宏, 陆申龙. 新型 PTC 热敏电阻的特性测量及其应用[J]. 大学物理, 2000, 19(6): 31-33.
- [3] 何开全, 王志宽, 钟怡. 二十四所半导体工艺技术发展历程与展望[J]. 微电子学, 2008, 38(1): 17-22.
- [4] 黄如, 黎明, 安霞, 等. 后摩尔时代集成电路的新器件技术[J]. 中国科学: 信息科学, 2012, 42(12): 1529-1543.
- [5] 马秀莹. 新型超大规模集成电路(VLSI)直流参数自动测试系统[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京工业大学, 2005.
- [6] 陈根祥, 陈笑, 高云舒, 等. 基于光学大规模集成芯片的通信光电子器件研究[C]//中国物理学会光物理专业委员会、中国光学学会基础光学专业委员会. 第十一届全国光学前沿问题讨论会会议论文摘要集. 中国物理学会光物理专业委员会、中国光学学会基础光学专业委员会, 2015: 1.
- [7] 庄晟逸, 张竹霞, 黄慧, 等. 掺杂原子对  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  结构稳定性和电子特性的第一性原理研究[J]. 应用物理, 2016, 6(5): 91-99.
- [8] Gao, Y.C., Duan, C.G., Tang, X.D., et al. (2013) A First-Principles Study on the Intrinsic Asymmetric Ferroelectricity of the  $\text{SrTiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  Tricolor Superlattice at the Nanoscale. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **25**, 165901. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/25/16/165901>
- [9] Behtash, M., Nazir, S., Wang, Y.Q. and Wang, K.S. (2016) Polarization Effects on the Interfacial Conductivity in  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  Heterostructures: A First-Principles Study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 6831-6838. <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP07581E>
- [10] Kimura, S., Yamauchi, J., Tsukada, M. and Watanabe, S. (1995) First-Principles Study on Electronic Structure of the (001) Surface of  $\text{SrTiO}_3$ . *Physical Review B*, **51**, 11049-11054. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.11049>

- 
- [11] Son, W.J., Cho, E., Lee J.C. and Han, S. (2010) Hydrogen Adsorption and Carrier Generation in LaAlO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> Heterointerfaces: A First-Principles Study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **22**, 315501. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/22/31/315501>
- [12] Song, G. and Zhang, W.Y. (2014) First-Principles Study on the Phase Diagram and Multiferroic Properties of (SrCoO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub> Superlattices. *Scientific Reports*, **4**, Article Number: 4564. <http://dx.doi.org/10.1038/srep04564>
- [13] Yuk, S.F., and Asthagiri, A. (2015) A First-Principles Study of Pt Thin Films on SrTiO<sub>3</sub>(100): Support Effects on CO Adsorption. *The Journal of Chemical Physics*, **142**, 124704. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4915521>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [app@hanspub.org](mailto:app@hanspub.org)