

Na⁺ 对尖晶石结构 Co_(1-x)Na_xCr₂O₄ 电子结构及光学性质的影响

杨志怀^{1,2} 张云鹏¹ 张美光² 许 强² 张亚妮² 张 蓉³

(¹ 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048
² 宝鸡文理学院物理与信息技术系, 陕西 宝鸡 721016; ³ 西北工业大学理学院, 陕西 西安 710072)

摘要 采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势法, 系统研究了 Na⁺ 四面体掺杂 Co_(1-x)Na_xCr₂O₄ 体系的基态结构参数、能带结构、电子态密度、磁矩和光学性质。当 Na⁺ 掺杂离子数分数 x 为 0.125 时, 计算结果表明 Na⁺ 四面体掺杂 (Co 位) 比八面体掺杂 (Cr 位) 容易进行。对 Na⁺ 四面体掺杂体系 Co_(1-x)Na_xCr₂O₄, 计算发现, 随着 Na⁺ 掺杂离子数分数增加, 体系的晶格参数逐渐增大, 晶胞的磁矩和禁带宽度均减小。同时, 费米能级进入价带部分更深。此外, 光学性质的结果显示 Na⁺ 可以使 CoCr₂O₄ 的吸收光谱发生红移, 并在低能区有很强的吸收, 表明 Na⁺ 能极大地提高 CoCr₂O₄ 对可见光的吸收和光催化效率。

关键词 原子与分子物理; 密度泛函理论; 第一性原理; 电子结构; 光学性质; 尖晶石结构 CoCr₂O₄

中图分类号 O436.2; O469 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.1102001

Effect of Na⁺ on Electronic Structure and Optical Properties of Spinel Structure Co_(1-x)Na_xCr₂O₄

Yang Zhihuai^{1,2} Zhang Yunpeng¹ Zhang Meiguang² Xu Qiang² Zhang Yani² Zhang Rong³

¹ School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an, Shaanxi 710048, China

² Department of Physics and Information Technology, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji, Shaanxi 721016, China

³ Science College, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, China

Abstract By using the plane-wave ultrasoft pseudopotential method within the generalized gradient approximation, the structure parameters, band structure, electronic density of states, magnetic moment, and optical properties of Na⁺ doped tetrahedral Co_(1-x)Na_xCr₂O₄ system are fully investigated. The results indicate that Na⁺ is easier to enter tetrahedral sites (Co) in comparison with octahedral sites (Cr) with ion doping fraction of 0.125 for Na⁺. With the increase of ion doping fraction of Na⁺ in Co_(1-x)Na_xCr₂O₄ system, the lattice parameters become larger as in the usual case, on the contrary, the magnetic moment and band gap become smaller. Meanwhile, the Fermi level moves deeper into the valence band region. In addition, the absorption spectra of Co_(1-x)Na_xCr₂O₄ shift to red in the low energy region, and a strong absorption in the low energy region is obtained. This indicates that the doping Na⁺ can substantially improve the absorption of visible light and enhance catalytic efficiency of CoCr₂O₄.

Key words atomic and molecular physics; density functional theory; first principles; electronic structure; optical properties; spinel structure CoCr₂O₄

OCIS codes 020.1335; 160.4760; 160.1245; 260.1180

收稿日期: 2014-06-09; 收到修改稿日期: 2014-06-30

基金项目: 陕西省重点学科建设专项资金、陕西省自然科学基金(2012JQ1011)、陕西省教育厅科学研究项目(12JK0983, 2014KW07-01, 2014K08-17)、宝鸡文理学院重点项目(YK1027, ZK12047)

作者简介: 杨志怀(1967—), 男, 博士研究生, 讲师, 主要从事计算材料方面的研究。E-mail: yzhihuai@163.com

导师简介: 张云鹏(1963—), 男, 博士, 教授, 主要从事材料成型的计算机模拟方面的研究。E-mail: ypzhang@xaut.edu.cn

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

1 引言

尖晶石结构铬酸钴(CoCr_2O_4)由于其结构和性能的特殊性,如硬度大、熔点高、极高的抗高温熔体腐蚀能力^[1]、特殊的磁性^[2-13]和光催化活性^[14-17],在高性能颜料、磁性材料和光催化等许多领域都有很高的应用价值,是近年来尖晶石材料中备受关注的一种。

目前,尖晶石结构铬酸钴的实验研究主要是通过溶胶-凝胶法^[15]、水热法、聚合物前驱体法、共沉淀法、自蔓延燃烧法和低温燃烧法(LCS)等化学方法^[18]合成纳米粉体,通过粉末衍射得到其结构参数并进行性能测试。研究表明:由于Na的价电子数少于Co, CoCr_2O_4 尖晶石纳米粉体Na替代掺杂后的体系变成了禁带宽度较小的^[13]P型半导体^[17]。实验发现^[6,10-11,14,17-19],在半导体材料中掺杂不同价态的金属离子,不仅可以改变半导体的光吸收特性(吸收范围扩展,吸收波长红移),还可以增强半导体的光催化作用,特别是对于尖晶石结构半导体还可以明显改变其磁性。

但是,由于不同研究者的合成工艺和实验条件不同,因而实验结果存在差异。同时,掺杂离子的剂量和所得样品的质量等都是影响研究结果的不可忽视的因素。为此,本文利用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算的方法^[20-28]研究 Na^+ 掺杂尖晶石结构的 CoCr_2O_4 的电子结构及其光学性质,通过几何结构优化,得到掺杂体系 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 的结构参数。在此基础上,计算和分析 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 的能带结构、态密度、分波态密度,并对其复介电常数、复折射率、吸收系数和反射系数等光学性质进行了研究,希望能够为实验研究提供一定的理论指导和帮助。

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

CoCr_2O_4 是由CoO和 Cr_2O_3 两种氧化物组成的正尖晶石结构(Co^{2+} 位于氧四面体空隙, Cr^{3+} 位于氧八面体空隙)晶体,属于立方晶系,面心立方点阵,空间群为 $\text{O}_h^7(\text{Fd}-3\text{m})$ ^[1,15]。

晶胞参数 $a=b=c=0.8333\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$,一个晶胞中含有56个原子,其中 Co^{2+} 占位为(0, 0, 0), Cr^{3+} 占位为(0.625, 0.625, 0.625),O原子的原子占位为(0.388, 0.388, 0.388),如图1所示。本研究用 Na^+ 离子部分替代图1所示晶胞中8个四

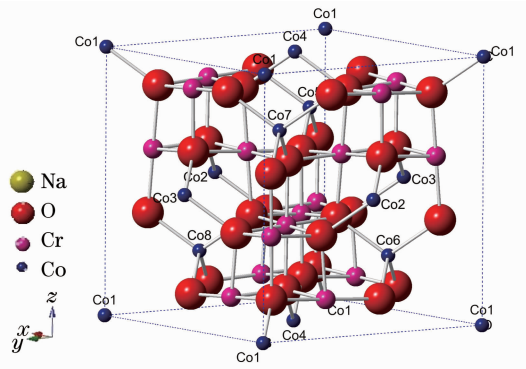


图1 尖晶石 CoCr_2O_4 的结构

Fig. 1 Structure of spinel CoCr_2O_4

面体位置上的 Co^{2+} 离子,得到 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625$)的掺杂结构,为了更深入地研究各掺杂浓度的稳定结构,用 Na^+ 替换具有较高对称性的位于氧四面体中心的 Co^{2+} ,然后进行结构优化,比较其结构及其稳定性。

2.2 计算方法

采用基于密度泛函理论的量子力学计算程序Castep(Cam-bridge serial total energy package)软件包完成计算。

首先对 CoCr_2O_4 及其掺杂体系 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ [$x=N_{\text{Na}}/(N_{\text{Co}}+N_{\text{Na}})$]的几何结构进行优化,得到能量最低时的晶格结构参数,其中 N_{Na} 和 N_{Co} 分别为一个晶胞中所掺杂的Na原子数和剩余的Co原子数。能量计算中,采用周期性边界条件。电子的波函数通过平面波基矢扩展,采用模守恒赝势描述电子和离子的相互作用,电子之间的交换关联函数采用Perdew-Burke-Emzerhof广义梯度近似(GGA-PBE)。第一布里渊区的K点采样利用Monkhorst和Pack格式,布里渊区K点取样的网格参数选为 $5\times 5\times 5$ 。取平面波截止能量 $E_{\text{cut}}=410\text{ eV}$,自洽运算中,自洽精度设置为每个原子的能量收敛至 $2.0\times 10^{-6}\text{ eV}$,原子间的作用力不超过 0.01 eV/nm ,应力张量均方根不大于 0.05 GPa 。能量计算都在倒易空间中进行。获得优化晶胞的结构之后,在此基础上进一步计算电子结构,并根据获得的电子能带结构,计算研究其光学性质。

光学性质计算中,平面波截断能 $E_{\text{cut}}=600\text{ eV}$,第一布里渊区按 $13\times 13\times 13$ 进行分格,空带数设为16。分析光学性质时,剪刀差设为 1.282 eV (取带隙的实验值与计算值的差值)。各元素外层价电子排布分别为O $2s^2 2p^4$ 、Na $2s^2 2p^6 3s^1$ 、Cr $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 和Co $3d^7 4s^2$ 。

2.3 掺杂体系的结构

表1列出了Co_(1-x)Na_xCr₂O₄ (x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625)的掺杂体系最稳定时的结构及能量参数。由表1可知,纯净CoCr₂O₄的晶格参数经PBE泛函结构优化后为: a=b=c=0.84465 nm,这与Xue等^[17]得到的实验结果非常接近,掺杂结构c/a的值都约等于1,表明掺杂Na⁺

后,材料的晶格畸变不大;掺杂Na⁺离子后,晶格常数a增加,体积膨胀,表明材料稳定性能有下降的趋势,特别是当单个的Na⁺离子掺杂在Co5、Co6、Co7、Co8位及八面体中心Cr位时,体系的能量增加,说明在该掺杂浓度下很难出现Cr位替换掺杂结构。虽然Na⁺离子在各浓度下的Co位掺杂都不同程度的使晶格增大,但体系的能量降低,表明掺杂容易进行。

表1 CoCr₂O₄掺杂前后晶格常数及能量的变化

Table 1 Change of lattice constant and energy between pure CoCr₂O₄ and doping systems

x	Na	Lattice /nm	Volume difference /%	Energy /(10 ⁴ eV)
0	0	0.84465	0	-6.18279
0.125	Co ₁	0.84702	0.843	-6.20911
	Co _{2/3/4}	0.84699	0.8317	-6.20911
	Co _{5/6/7/8}	0.84692	0.6361	-6.06635
	Cr	0.84493	0.0995	-6.06629
0.25	Co _{1-2/3/4}	0.84814	1.2444	-6.20394
	Co _{2-3/4}	0.84853	1.3864	-6.10954
0.375	Co ₂₋₃₋₄	0.85092	2.2447	-6.26172
	Co ₁₋₂₋₃	0.85100	2.2716	-6.26172
0.5	Co ₁₋₂₋₃₋₄	0.85266	2.8709	-6.28803
	Co ₅₋₆₋₇₋₈	0.85609	4.0968	-6.28640
0.625	Co ₁₋₅₋₆₋₇₋₈	0.85722	4.5328	-6.31430

综合考虑掺杂引起的晶格畸变、体积膨胀和体系的总能量,选取各掺杂浓度下的稳定掺杂结构分别为:Na⁺离子替换Co1;Na⁺离子替换Co1和

Co4;Na⁺离子替换Co2、Co3和Co4;Na⁺离子替换Co1、Co2、Co3、Co4和Na⁺离子替换Co1、Co5、Co6、Co7、Co8。各浓度的掺杂结构如图2所示。

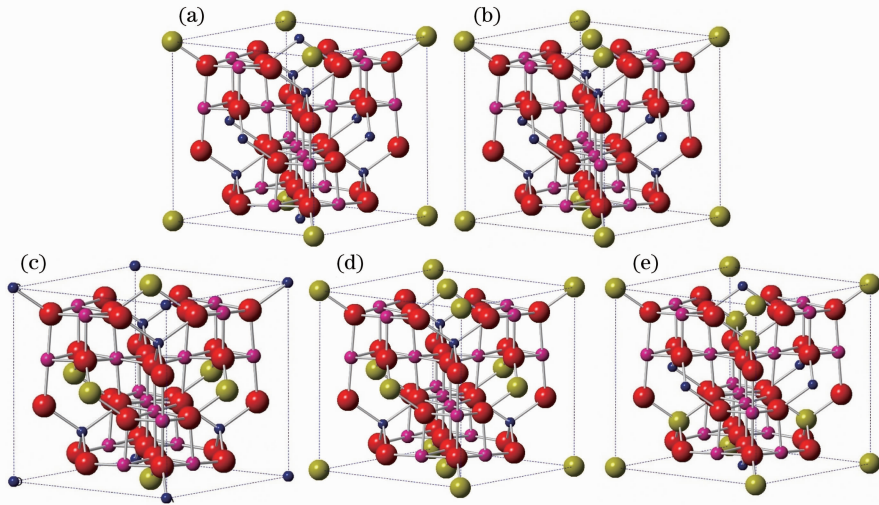


图2 Co_(1-x)Na_xCr₂O₄的晶体结构。(a) x=0.125; (b) x=0.25; (c) x=0.375; (d) x=0.5; (e) x=0.625

Fig. 2 Structure of Co_(1-x)Na_xCr₂O₄. (a) x=0.125; (b) x=0.25; (c) x=0.375; (d) x=0.5; (e) x=0.625

3 结果与讨论

3.1 晶体学结构参数

在基态下,结构优化后得到纯净CoCr₂O₄与掺杂体系Co_(1-x)Na_xCr₂O₄晶胞的平衡晶格参数、体

积变化和总能量,如表1所示。

表2为CoCr₂O₄掺杂前后化学键和对称性的变化。

从表1和2中可看出,掺杂后的体系不仅晶格

常数发生了变化,而且键长也发生了改变,导致以 Co 为中心的氧四面体随掺杂浓度的增大而减小,以 Na 为中心的氧四面体和 Cr 八面体增大。 α 、 β 和 γ 保持 90° 不变。晶格常数以及键长的变化导致了掺

杂体系空间群的变化,掺杂后的晶体空间群由 Fd-3m 空间群分别变为 P-43m、P-4m2、P-43m、F-43m 和 P-4m2。

表 2 CoCr_2O_4 掺杂前后化学键和空间群的变化

Table 2 Change of bond and space group between pure CoCr_2O_4 and doping systems

x	O—Na /nm	O—Co /nm	O—Cr /nm	Space group (No.)
0		0.1994	0.20176	Fd-3m (227)
0.125	0.21799	0.1990	0.20198	P-43m (215)
0.25	0.21599	0.19841	0.20220	P-4m2 (115)
0.375	0.21458	0.19826	0.20191	P-43m (215)
0.5	0.214221	0.19589	0.20322	F-43m (216)
0.625	0.21751	0.19396	0.20208	P-4m2 (215)

3.2 电子结构

3.2.1 能带结构

利用掺杂体系 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 结构优化后的晶格参数计算了晶体沿第一布里渊区高对称点方向 (X, R, M, G, R) 的能带结构。由于体系 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 自旋向上和自旋向下的能带并不发生重叠,因此,图 3 分别给出了 CoCr_2O_4 的自旋向上、下电子的能带结构,费米能设为能量零点。由图可知,费米能级附近的能带都比较集中,在零以下的能带是价带,1.6 eV 附近的能带是导带,在导带中存在带隙。纯 CoCr_2O_4 的带隙宽度为 1.59 eV,略小于实验值 1.61 eV^[17],这是因为计算中采用了广义梯度近似(GGA),只考虑了某处的电荷密度对交换关联能的影响,对真实的多电子相互作用能无法完全描述,结果低估了带隙,但是并不影响对掺杂体系 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 变化规律的分析。

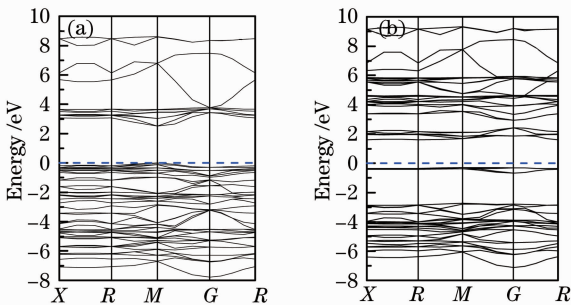


图 3 CoCr_2O_4 的能带结构。(a)自旋向上;
(b)自旋向下

Fig. 3 Band structure of CoCr_2O_4 . (a) Spin up; (b) spin down

表 3 中给出了 CoCr_2O_4 掺杂前后能带的变化。 Na^+ 掺杂还导致电子的局域化使导带变窄。 Na^+ 掺杂普遍引起了带隙(E_g)的减小,这是因为, Na^+ 的掺

入一方面使价带的带顶(VBT)升高,另一方面使导带的带底(CBB)降低了,随着掺杂浓度的增加带隙值有所增加,单胞中掺杂偶数个 Na^+ 离子情况下其带隙比奇数掺杂略大。体系带隙的减小,有利于价带电子向导带的跃迁,材料的导电率和光吸收与带隙大小密切相关, E_g 越大,电导率越小,光响应的波长越大,故材料的电导率和光响应能力由大到小对应 x 的顺序依次是 0.125、0.25、0.375、0.625、0.5、0,说明掺杂 Na^+ 以后 CoCr_2O_4 的导电性能和对可见光的响应能力提高了。

3.2.2 电子态密度

为了更深入地了解 Na^+ 离子的不同掺杂浓度及位置对 CoCr_2O_4 电子结构的影响机理,计算了不同掺杂条件下的总态密度(TDOS)及分波态密度(PDOS),分别如图 4 和图 5 所示。

计算结果表明,纯净 CoCr_2O_4 的价带和导带分别主要由 O 2p、Co 3d 和 Cr 3d 轨道电子构成。对于掺杂 Na^+ 的体系,对比表 3 和图 4、图 5 可以看出:掺杂 Na^+ 以后在费米能级处,所有体系的态密度都不为零,这是因为掺杂后费米能级发生了移动且产生了新的能带所致。 Na^+ 的掺杂离子数分数为 0.125 时的费米能级移动不大,随着掺杂浓度的增加,价带顶能级向右移动的幅度逐渐增大,这与表 3 的结果完全对应。掺杂后的材料电子态密度强度明显增强,这是因为 Na 的价电子数少于 Co,替位掺杂后的体系变成了 p 型半导体。纯 CoCr_2O_4 在导带上、下自旋电子的态密度都有 4 个最强峰,掺杂后的材料在导带上自旋电子只出现一个最强峰,下自旋电子的最强峰也只有 2~3 个,说明 CoCr_2O_4 掺杂后电子更加局域化了,导带中的能带变紧凑了,这与表 3 结果相对应,表明掺杂后的材料导电性能提高。从图 5(a) 可以看出,从 $-8.0 \sim -1.52$ eV,

表 3 掺杂体系 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 的能带结构
 Table 3 Band structure of $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ doping systems

x	Spin	Conduction band /eV		VBT /eV	E_g /eV	
		Width	Bottom			
0	up	6.13	2.50	0	2.50	
	down	7.72	1.59	-0.31	1.90	
0.125	up	0.78	1.20	0	1.20	
	down	2.83	1.52	0.84	0.68	
0.25	up	1.41	1.24	0.18	1.06	
	down	3.12	1.62	0.63	0.99	
0.375	up	0.86	1.28	0.16	1.12	
	down	4.45	1.59	0.51	1.08	
0.5	up	6.38	1.53	0.30	1.23	
	down	6.65	1.86	0	1.86	
0.625	up	0.87	1.38	0.39	0.99	
	down	2.81	1.67	0.12	1.55	

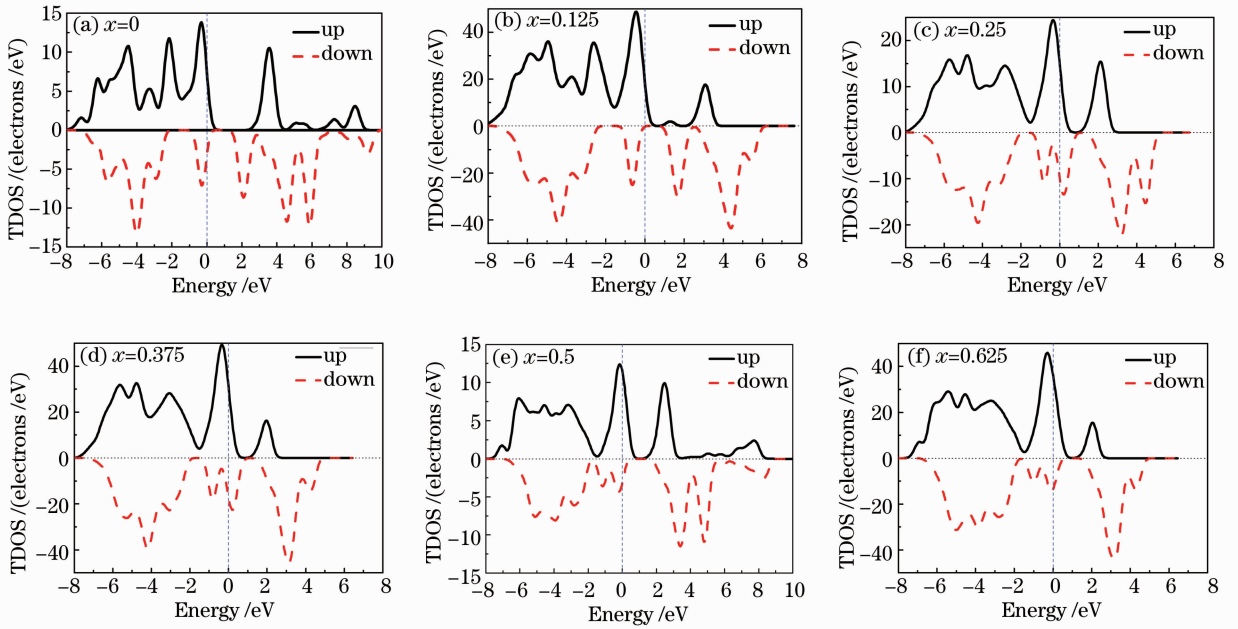

 图 4 计算所得 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 的总态密度曲线

 Fig. 4 TDOS curves calculated for $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$

O 2p 的 PDOS 最大,说明纯 CoCr_2O_4 的价带底部主要由 O 2p 态轨道构成,从 -1.52 eV 直到费米能级处,态密度由大到小依次为 Cr 3d、Co 3d 和 O 2p 轨道,说明纯 CoCr_2O_4 的价带带顶主要由 Cr 3d、Co 3d 和 O 2p 态电子轨道组成,纯 CoCr_2O_4 的导带则主要由 Cr 3d、Co 3d 和 O 2p 及 Co 3p 轨道共同控制。

掺杂 Na^+ ,对 Cr、Co 和 O 的电子态密度都产生了明显的影响。随着掺杂浓度的变化,价带 O 2p 轨道不但强度发生了变化,而且能级也发生了不同程度的上移,处于导带的 O 2p 轨道最强峰由未掺杂时的 3.46 eV 依次变为 3.129、2.157、2.038、2.615 eV。Cr 3d 态密度没有明显的变化。位于价带的 Co 3d

轨道的三个峰变化不大,而位于导带底附近的 Co 3d 轨道的最强峰随着掺杂浓度的增大不断降低,当掺杂离子数分数达 0.5~0.625 时,直至降低到费米能以下。

由图 5(b)~(f)可以看出,Na 3s 态占据的电子数几乎为零,这说明 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 内部电子间有强烈的带内跃迁效应。另外,通常在入射光子能量的激发下, $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 的电子跃迁主要发生在费米面附近。在 Na^+ 离子掺杂的 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 体系中,费米面附近的能级主要是由 O 2p、Co 3d 和 Cr 3d 态电子占据。因此推测在 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 体系中费米能级附近的 O 2p、

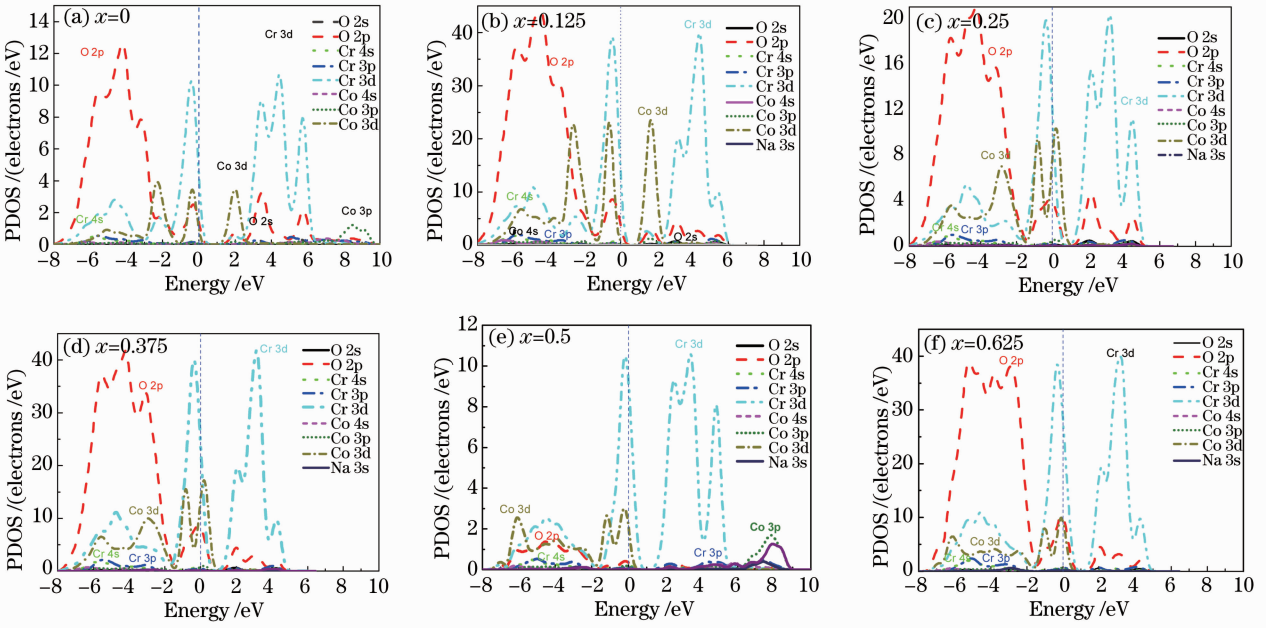


图 5 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 的分波态密度

Fig. 5 Partial density of states of $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$

Co 3d 和 Cr 3d 轨道电子组态对材料光学性质有重要影响。

3.2.3 轨道布居和磁性

表 4 给出了 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 晶胞中各种离子的参数,包括 s、p、d 和总电子数,电荷分布以及离子

表 4 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 晶胞中各离子的电子数、电荷分布和离子磁矩

Table 4 Electron number, charge distribution and magnetic moment of all ions in a $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ cell

x	Atom	s	p	d	Total	Charge / e^-	Spin /(\hbar)
0	O	1.85	4.87	0	6.72	-0.72	-0.04
	Cr	2.37	6.37	4.31	13.05	0.95	1.62
	Co	0.41	0.47	7.15	8.03	0.97	1.42
0.125	O	1.84	4.8163	0	6.6563	-0.6563	0.0038
	Cr	2.3675	6.3775	4.38	13.1325	0.8675	1.58
	Co	0.41	0.45	7.2757	8.1357	0.8643	1.3757
	Na	2.09	5.81	0	7.9	1.1	-0.02
0.25	O	1.8425	4.815	0	6.6575	-0.6575	0.01
	Cr	2.375	6.39	4.385	13.155	0.845	1.575
	Co	0.4267	0.4767	7.22	8.12	0.88	1.4067
0.375	Na	2.09	5.81	0	7.91	1.09	-0.03
	O	1.845	4.8088	0	6.6538	-0.6538	0.0025
	Cr	2.3825	6.415	4.38	13.17	0.83	1.558
	Co	0.428	0.488	7.204	8.118	0.882	1.418
0.5	Na	2.09	5.82	0	7.91	1.09	-0.04
	O	1.85	4.8	0	6.65	-0.65	0.03
	Cr	2.38	6.42	4.39	13.2	0.8	1.59
	Co	0.45	0.53	7.09	8.07	0.93	1.47
0.625	Na	2.1	5.83	0	7.93	1.07	-0.03
	O	1.85	4.7938	0	6.6463	-0.6463	0.005
	Cr	2.3875	6.4375	4.375	13.205	0.795	1.54
	Co	0.44	0.54	7.1	8.09	0.91	1.46
	Na	2.094	5.858	0	7.952	1.048	-0.04

磁矩,其中磁矩的单位 $1 \text{ hbar} = 2\mu_B$,其中 μ_B 为玻尔磁子。从表 4 可知,纯 CoCr_2O_4 中每个 O 离子的磁矩约为 $-0.08\mu_B$ 、每个 Cr 离子的磁矩约为 $3.24\mu_B$ 、每个 Co 离子的磁矩约为 $2.84\mu_B$ 。因此,在所有离子中都存在自旋极化,但 O 离子的磁矩与 Cr 离子和 Co 离子相比非常微弱,所以晶胞磁矩主要源于 Cr 离子和 Co 离子。将晶胞中 56 个离子的磁矩相加,可得晶胞的磁矩约为 $72.00\mu_B$ 。由于每个晶胞中有 8 个分子,因此 CoCr_2O_4 的分子磁矩约为 $9.00\mu_B$ 。

由表 4 可知,在 Na^+ 掺杂的结构中,晶胞的总磁矩都比纯 CoCr_2O_4 中的磁矩有所减小,随着掺杂浓度的增加,磁矩由未掺杂时的 $72 \mu_B$ 依次变为 $70.02 \mu_B$ 、 $67.8 \mu_B$ 、 $63.94 \mu_B$ 、 $64.32 \mu_B$ 和 $57.96 \mu_B$ 。分析认为,一方面, Na^+ 离子的掺入抵消了晶胞中其他离子少量的自旋磁矩,另一方面,由于 Na^+ 离子取代了磁性较大的 Co 离子,这是 Na^+ 离子掺杂后晶胞磁矩减小的主要原因。

纯 CoCr_2O_4 与掺杂 CoCr_2O_4 的轨道布居如表 4 所示,结果表明,纯 CoCr_2O_4 中 Cr 离子和 Co 离子的价电子分别为 $3s^2 3p^{6.37} d^{4.31} 4s^{0.37}$ 和 $3d^{7.15} 4s^{0.41}$,掺杂后的 Cr 离子和 Co 离子的价电子中 s 轨道变化不大, p 和 d 轨道均有明显变化。O 离子的 p 轨道电子在各掺杂浓度下也都有所变化。掺杂离子 Na^+ 的外层电子随浓度变化依次为 $2s^2 2p^{5.81} 3s^{0.9}$ 、 $2s^2 2p^{5.81} 3s^{0.9}$ 、 $2s^2 2p^{5.82} 3s^{0.9}$ 、 $2s^2 2p^{5.83} 3s^{1.1}$ 、 $2s^2 2p^{5.858} 3s^{0.94}$,表明了掺杂离子的电子发生了杂化,与相邻原子以强的共价键相连,而且掺杂离子与 Co 离子的价电子差异,导致了掺杂后的 CoCr_2O_4 新能带生成,可以从表 3 看出。

3.3 光学性质

3.3.1 复介电函数

一般来说,晶体材料的介电函数与电子响应有着

密切的关系,作为沟通带间跃迁的微观物理过程与固体电子结构的桥梁,反映了固体能带结构及其他各种光谱信息。复介电函数通常由 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来描述。固体吸收外界能量后,其中部分能量以可见光或近可见光的电磁波形式发射出来,介电函数 $\epsilon(\omega)$ 描述了系统对电磁波辐射的线性响应,决定了电磁波在介质中的传播行为。介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 主要是带间跃迁对介电函数的贡献,表征了电子的占有态和非占有态之间的跃迁^[19],可根据一定的选律从占据与非占据波函数之间的动量矩阵元求得。

$$\epsilon_2(h\omega) = \frac{2\pi e^4}{\Omega \epsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \psi_k^c | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E), \quad (1)$$

式中 Ω 为晶胞体积, h 为普朗克常数, ω 为入射光子频率, e 为电子电量, ϵ_0 为真空介电常数, k 为波矢, $|\langle \psi_k^c | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \psi_k^v \rangle|$ 为位置矩阵, E 为入射光子能量, E_k^v 和 E_k^c 分别为价带顶和导带底的能量。

根据 Kramers-Kronig 色散关系求出介电常数实部为

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega'^2 \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2)$$

式中 ω' 为积分变量, P 表示该积分为柯西主值积分。

图 6 为纯 CoCr_2O_4 及其掺杂体系 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625$) 的介电函数的实部和虚部与光子能量的关系曲线。 Na^+ 掺杂之前, CoCr_2O_4 的 $\epsilon_1(0)$ 为 3.795,光子能量在 $0 \sim 55 \text{ eV}$ 的范围内 $\epsilon_1(\omega)$ 均大于零。根据波矢方程^[25] $\omega_2 \epsilon = c^2 (\mathbf{k} \cdot \mathbf{k})$ 可知:当 $\epsilon_1(\omega) < 0$ 时意味着波矢 \mathbf{k} 为虚数,表明在该能量范围内光不能透过。因此,在整个光子能量范围内是透光的。 Na^+ 掺杂以后,当 $x=0.125$ 时, $\epsilon_1(0)$ 为 10.205,光子能量在 $8.36 \sim 13.04 \text{ eV}$ 的范围内 $\epsilon_1(\omega)$ 小于零,在该能量范围内光

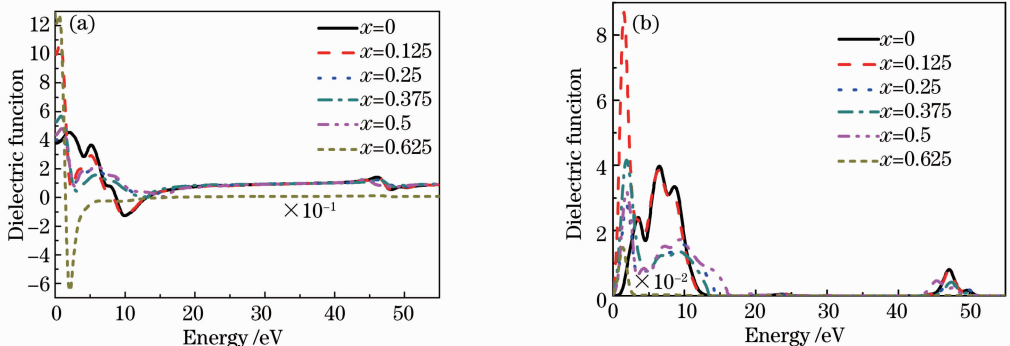


图 6 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 的复介电函数。(a) 实部; (b) 虚部

Fig. 6 Complex dielectric function of $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. (a) Real part; (b) imaginary part

不能透过;当掺杂量分别为 $x=0.25$ 、 $x=0.375$ 和 $x=0.50$ 时, $\epsilon_1(0)$ 分别为 4.04、5.356 和 4.396; 在 $x=0.625$ 高浓度掺杂的情况下 ($\times 10^{-1}$), $\epsilon_1(0)$ 为 128.73, 光子能量在 1.514~16.17 eV 的范围内 $\epsilon_1(\omega)$ 小于零, 光不能透过。比较各掺杂情况下的 $\epsilon_1(\omega)$, 结果表明, Na^+ 掺杂引起了 $\epsilon_1(0)$ 的增加, 并且改变了晶体的透光性。

3.3.2 复折射率

由复介电函数可以得到复折射率, 即 $\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2$ 和 $\epsilon_2 = 2n\kappa$ ^[20-24]。图 7 为掺杂体系 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 的折射率 n 和消光系数 κ 曲线。由图 7

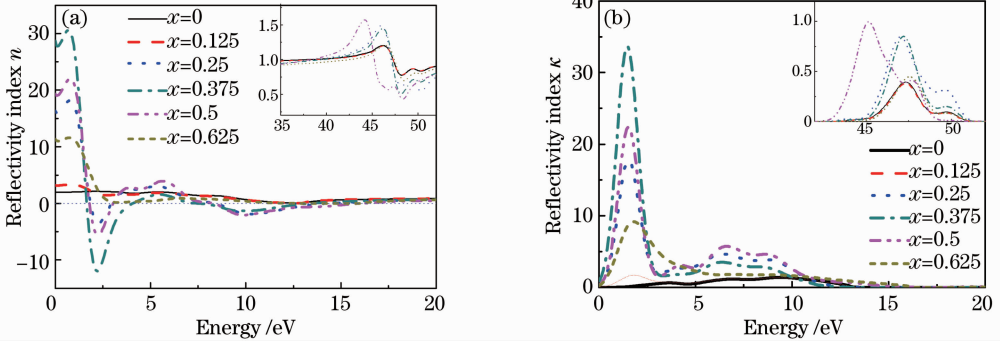


图 7 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 的复折射率。(a) 折射率 n ; (b) 消光系数 κ

Fig. 7 Complex refractive index of $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. (a) Refractive index n ; (b) extinction coefficient κ

在 Na^+ 掺杂的体系中, 随着掺杂浓度的增加折射率分别增加为 3.195、16.348、28.680、19.322 和 11.349, 大约在 0.67、2.20、5.64、9.81 eV 处出现峰值。当掺杂离子数分数 $x=0.25$ 时, 在 1.848 eV $< E <$ 2.975 eV 以及 8.447 eV $< E <$ 14.335 eV 的范围内, 折射率小于零, 在 2.224 eV 和 10.326 eV 处分别达到最小值 -3.504 和 -1.870。掺杂离子数分数分别为 0.375 和 0.5 时, 负折射率的范围分别出现在 1.680 eV $< E <$ 4.061 eV 和 7.444 eV $< E <$ 13.33 eV, 以及 1.806 eV $< E <$ 3.057 eV 和 8.321 eV $< E <$ 16.006 eV 的能量范围内, 峰值分别达到 -11.936 和 -1.32, 以及 -5.574 和 -2.06。未掺杂和其他掺杂浓度的体系在整个光子能量范围内, 折射率均大于零。

$\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 体系的消光系数基本上都出现了 4 个峰, 差别在于 Na^+ 掺杂以后的第一消光峰都出现在大约 1.55 eV 处, 相比纯 CoCr_2O_4 的 3.68 eV 发生了明显的红移, 并且峰变得比较尖锐, 特别是在 $x=0.375$ 处尤为明显。说明光子能量大约为 1.55 eV 的电磁波大部分会被 Na^+ 掺杂体系吸收而形成体系内光电流。

可知, 纯 CoCr_2O_4 的折射率 $n_0 = 1.948$, 该结果与图 6 中静态介电常数 $\epsilon_1(0) = 3.795$ 的计算结果是完全对应的 [由 $\epsilon_1(0) = n_0^2$ 得 $n_0 = 1.948$]。折射率在 $E = 2.006$ eV 处取得最大值, 在 5.121 eV 和 46.246 eV 处分别出现极大值, 最后, 随着能量的增加逐渐趋于 1。消光系数 κ 在 $E < 0.846$ eV 和 $E > 52.34$ eV 的范围内都是为零的。在 $E = 8.99$ eV 处取得最大值, 在 3.68、6.90、9.40、47.3 eV 处出现峰值, 在 13.69~20.61 eV 以及 25.43~43.48 eV 之间减小为零。

3.3.3 反射系数

材料的反射系数 $R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$ 得到^[24]。

图 8 为 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 掺杂体系的反射系数。由图 8 可知, 纯 CoCr_2O_4 发生反射的主要能量范围为 0~22.15 eV, 在反射峰附近相应的折射率取得极小值。掺杂体系均在低能区出现了反射峰, 峰的强度随掺杂离子数分数 x 的增加而增大。掺杂 Na^+ 以后, 在 $x \leq 0.375$ 时发生反射的能量范围减小, 在 x

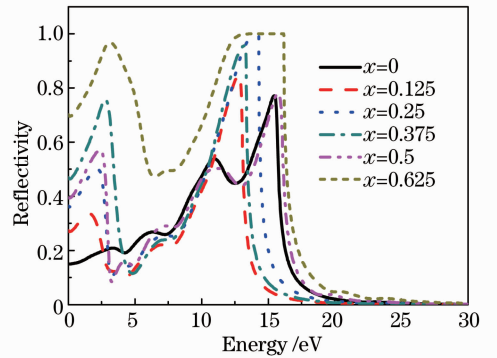


图 8 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 的反射系数 R

Fig. 8 Reflection coefficient R of $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$

为 0.5 和 0.625 的情况下能量范围有所增大,最大反射峰都大于 70%。平均反射效应明显增强,金属反射特性上升。几种掺杂情况下反射率从小到大对应的 x 值依次为 0.5、0.125、0.25、0.375、0.625,与消光系数和介电函数虚部相对应。

3.3.4 吸收系数

图 9 为 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 掺杂体系的吸收系数图。由图 9(a)可知,纯 CoCr_2O_4 的吸收系数在低能区有 4 个主要峰,分别出现在 3.852、6.525、9.4907、13.52 eV 处,9.4907 eV 处的吸收峰主要是由 O 2p 态和 Cr 3d 态之间的光学跃迁导致。在掺入 Na^+ 的体系中,此处的吸收峰有所减小,并且稍微向高能方向移动。吸收宽度在掺杂离子数分数为

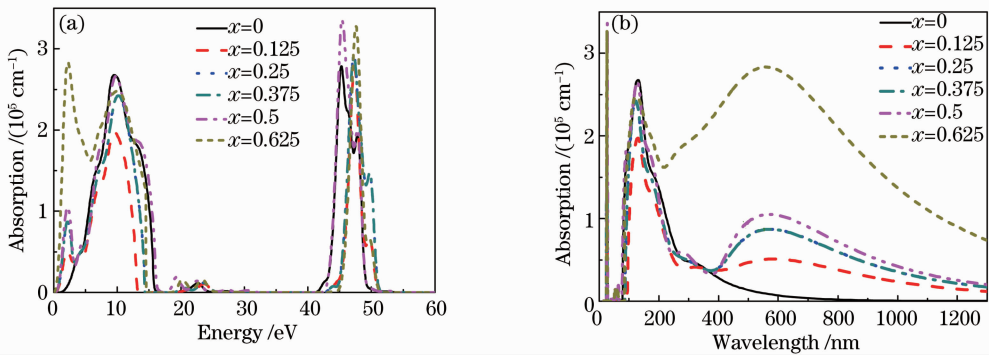


图 9 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 的吸收系数

Fig. 9 Absorption coefficient of $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$

综合考虑能带结构、电子态密度以及光学性质的结果, Na^+ 的掺杂引起了禁带宽度的改变,降低了电子跃迁所需能量,使得价带电子在光电子激发下可以更容易的跃迁至导带,极大地增加了对可见光的吸收。这对于掺杂 CoCr_2O_4 光催化剂的制备具有一定的参考价值。

4 结 论

使用基于密度泛函的第一性原理计算方法,优化了掺杂体系 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 0.625$) 的空间结构,计算了其电子结构和光学性质。计算结果表明, Na^+ 更容易替代 Co 位置实现四面体掺杂。空间结构优化的结果表明,晶格常数随 x 的增大而增大,电子结构的计算结果表明,纯净的 CoCr_2O_4 为半导体,它的价带顶在 M 点,导带底在 G 点,费米能级刚好处于价带顶。掺杂体系 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 的上下自旋电子的带隙均较小,费米能级进入到价带中,费米能级处有电子占据, $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 呈金属性,晶胞的磁矩减小,掺

0.5 时明显增大,其余离子数分数变化不大。掺杂体系均在大约 2.14 eV 处出现了吸收峰,峰的强度随掺杂浓度的增加而增加。由光子能量和波长的关系 $E = h\nu = hc/\lambda$, 其中 ν 为光子频率, λ 波长,计算得到吸收系数与入射光波长的关系曲线如图 9(b) 所示,掺杂体系都在大约 579.44 nm 处有明显的吸收峰,而且随着掺杂浓度的增加,峰的强度逐渐增加,这一计算结果与文献[17]对 $\text{Co}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Cr}_2\text{O}_4$ 所测结果符合较好。因此,可以得出与电子结构分析结果一致的结论, Na^+ 掺杂可以很好地将 CoCr_2O_4 的光吸收范围向低能区拓展,有利于提高可见光的利用率。

杂离子数分数 x 越大,费米能级处有更多的电子占据,而且费米能级进入价带的位置也越深,晶胞的磁矩越小。光学性质的计算结果表明, Na^+ 在 Co 位掺杂 CoCr_2O_4 后,吸收光谱普遍发生红移,并在可见光区有很强的吸收,表明 Na^+ 离子可以明显地增加 CoCr_2O_4 对可见光的利用率,从而提高其光催化效率。分析认为, Na^+ 离子的掺杂在引起 CoCr_2O_4 导带能级降低、改变禁带宽度的同时增加了价带的空穴数,是 Na^+ 离子掺杂改性 CoCr_2O_4 提高其光催化性的主要原因。

致谢 感谢西北工业大学陈铮老师的指导和宝鸡文理学院非线性研究所的技术帮助。

参 考 文 献

- 1 K E Sickafus, J M Wills, N W Grimes. Structure of spinel [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(12): 3279-3292.
- 2 Y Suzuki, R B Van Dover, E M Gyorgy, *et al.*. Structure and magnetic properties of epitaxial spinel ferrite thin films [J]. Appl Phys Lett, 1996, 68(5): 714-716.
- 3 T Arima, Y Yamasaki, T Goto, *et al.*. Spin-lattice coupling in ferroelectric spiral magnets: comparison between the cases of

- (Tb, Dy) MnO₃ and CoCr₂O₄[J]. J Phys Soc Jpn, 2007, 76(2): 023602.
- 4 I Kim, Y S Oh, Y Liu, *et al.*. Electric polarization enhancement in multiferroic CoCr₂O₄ crystals with Cr-site mixing [J]. Appl Phys Lett, 2009, 94(4): 042505.
- 5 Y J Choi, J Okamoto, D J Huang, *et al.*. Thermally or magnetically induced polarization reversal in the multiferroic CoCr₂O₄[J]. Phys Rev Lett, 2009, 102(6): 067601.
- 6 N Mufti, A A Nugroho, G R Blake, *et al.*. Magnetodielectric coupling in frustrated spin systems: the spinels MCr₂O₄ (M = Mn, Co and Ni) [J]. J Phys: Condensed Matter, 2010, 22(7): 075902.
- 7 K Singh, A Maignan, C Simon, *et al.*. FeCr₂O₄ and CoCr₂O₄ spinels: multiferroicity in the collinear magnetic state [J]. Appl Phys Lett, 2011, 99(17): 172903.
- 8 V I Torgashev, A S Prokhorov, G A Komandin, *et al.*. Magnetic and dielectric response of cobalt-chromium spinel CoCr₂O₄ in the terahertz frequency range [J]. Phys Solid State, 2012, 54(2): 350–359.
- 9 S Kitani, M Tachibana, N Taira, *et al.*. Thermal study of the interplay between spin and lattice in CoCr₂O₄ and CdCr₂O₄[J]. Phys Rev B, 2013, 87(6): 064402.
- 10 R Padam, D Pal, S Ravi, *et al.*. Structural and magnetic properties of Co (Cr_{1-y}Al_y)₂O₄ (y=0.0~0.2) compounds [J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2013, 26(5): 1607–1610.
- 11 R Masrour, A Elegrini, M Hamedoun, *et al.*. Study of magnetic properties in spinels Co_xZn_{1-x}Cr₂O₄ systems [J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2012, 25(4): 1093–1096.
- 12 D Kamenskyi, H Engelkamp, T Fischer, *et al.*. Observation of an intersublattice exchange magnon in CoCr₂O₄ and analysis of magnetic ordering [J]. Phys Rev B, 2013, 87(13): 134423.
- 13 S Tiwari, D Sa. A phenomenological Landau theory for electromagnons in cubic spinel multiferroic CoCr₂O₄[J]. J Phys: Condensed Matter, 2010, 22(22): 225903.
- 14 Chen Jinhua, Shi Wenbo, Zhang Xueying, *et al.*. Roles of Li⁺ and Zr⁴⁺ cations in the catalytic performances of Co_{1-x}M_xCr₂O₄ (M=Li, Zr; x=0~0.2) for methane combustion [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(19): 8491–8497.
- 15 A F Shojaei, A R Tabari, M H Loghmani. Normal spinel CoCr₂O₄ and CoCr₂O₄/TiO₂ nanocomposite as novel photocatalysts, for degradation of dyes [J]. Micro & Nano Letters, 2013, 8(8): 426–431.
- 16 Xue Limei, Xu Pucha, Li Zhe. Microcosmic crystalloid structure and absorbency of spinel nano-particles [J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science and Technology, 2010, 20(1): 10–13.
薛丽梅, 许普查, 李 哲. 尖晶石纳米粉体的微晶结构与吸光特性[J]. 黑龙江科技学院学报, 2010, 20(1): 10–13.
- 17 Xue Limei, Chen Bin, Zhang Fenghua. Prepared and photocatalytic properties of Na-doped CoCr₂O₄ spinel [J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science & Technology, 2012, 22(3): 256–258.
薛丽梅, 陈 彬, 张风华. Na⁺掺杂 CoCr₂O₄ 尖晶石制备及其光催化性能[J]. 黑龙江科技学院学报, 2012, 22(3): 256–258.
- 18 Hu Dongsheng, Han Aijun, Ye Mingquan, *et al.*. Preparation and spectroscopy analysis of spinel CoCr_{2-x}Al_xO₄ by low-temperature combustion synthesis [J]. J Inorg Mater, 2011, 26(3): 285–289.
- 19 Yang Lijuan, Gu Fang, Zhang Jiahong, *et al.*. First-principles study of the electronic structures and optical properties of Ba_{0.5}Ca_{0.5}ArO₃ [J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2013, 30(2): 275–280.
- 20 Zhang Fuchun, Zhang Zhiyong, Zhang Weihul, *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of AZO(ZnO:Al) [J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(4): 1025–1031.
张富春, 张志勇, 张威虎, 等. AZO(ZnO:Al)电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. 光学学报, 2009, 29(4): 1025–1031.
- 21 Cai Jianqiu, Tao Xiangming, Luo Haijun, *et al.*. Ab-initio investigation of anisotropic optical properties of Sr₂RuO₄ [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(12): 3580–3585.
蔡建秋, 陶向明, 罗海军, 等. Sr₂RuO₄ 各向异性光学性质的第一性原理研究[J]. 光学学报, 2010, 30(12): 3580–3585.
- 22 Chen Qian, Xie Quan, Yang Chuanghua, *et al.*. First-principles calculation of electronic of Mg₂Si with doping [J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(1): 229–235.
陈 茜, 谢 泉, 杨创华, 等. 掺杂 Mg₂Si 电子结构及光学性质的第一性原理计算[J]. 光学学报, 2009, 29(1): 229–235.
- 23 Zhou Shiyun, Xie Quan, Yan Wanjuan, *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of CrSi₂ with doping Mn [J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(10): 2848–2853.
周士芸, 谢 泉, 闫万珺, 等. 锰掺杂二硅化铬电子结构和光学性质的第一性原理计算[J]. 光学学报, 2009, 29(10): 2848–2853.
- 24 Yan Wanjuan, Zhang Zhongzheng, Guo Xiaotian, *et al.*. First principles calculation on the photoelectric properties of V-Al co-doped CrSi₂[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(4): 0416002.
闫万珺, 张忠政, 郭笑天, 等. 第一性原理计算 V-Al 共掺杂 CrSi₂ 的光电特性[J]. 光学学报, 2014, 34(4): 0416002.
- 25 Huang Kun, Han Ruqi. Solid-State Physics [M]. Beijing: Higher Education Press, 1988. 442–447.
黄 昆, 韩汝琦. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988. 442–447.
- 26 Tian Yun, Feng Qing, Din Shoubing, *et al.*. Effect of red shift in rutile TiO₂ caused by nonmetallic impurity C, N, S Co-doping [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(8): 0816004.
田 芸, 冯 庆, 丁守兵, 等. 非金属杂质 C, N, S 共掺杂金红石相 TiO₂ 引起的光谱红移效应[J]. 光学学报, 2013, 33(8): 0816004.
- 27 Yan Wanjuan, Zhou Shiyun, Xie Quan, *et al.*. First principles study of electronic structure and optical properties for Co-doped β-FeSi₂[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(6): 0616003.
闫万珺, 周士芸, 谢 泉, 等. Co 掺杂 β-FeSi₂ 电子结构及光学性质的第一性原理研究[J]. 光学学报, 2011, 31(6): 0616003.
- 28 Yan Wanjuan, Zhou Shiyun, Xie Quan, *et al.*. Effect of Al doping concentration on electronic and optical properties of CrSi₂ [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(5): 0516003.
闫万珺, 周士芸, 谢 泉, 等. Al 掺杂浓度对 CrSi₂ 电子结构及光学性质的影响[J]. 光学学报, 2012, 32(5): 0516003.

栏目编辑: 史 敏