

空位缺陷对 ZnNb_2O_6 光电特性影响的第一性原理研究

闫宇星¹, 汪帆¹, 张珏璇², 李付绍¹

(曲靖师范学院 1. 化学与环境科学学院, 曲靖 655011; 2. 教师与教育学院, 曲靖 655011)

摘要: 铌酸盐类物质, 如 LiNbO_3 , KNbO_3 , LnNbO_4 ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{La}, \text{Ga}, \text{Y}$)等, 表现出优良的光敏特性, 受到广泛关注, 但过渡金属类铌酸盐研究较少, 其光电特性与空位缺陷的关系尚无深入探讨。基于密度泛函理论第一性原理方法, 本研究探讨了空位缺陷对 ZnNb_2O_6 体系光电特性的影响。通过对各体系几何结构、电子结构和光电谱的计算与分析, 清晰展示了体系中原子电负性与几何位置对结构与电子能级的影响, 八面体中心位置原子(如 Zn, Nb)对能带的贡献类似, 形成空位缺陷时, 价带位置相对固定。但电负性大的 Nb 原子形成空位缺陷体系时, 产生的晶格畸变程度大, 导带负移明显, 吸收边红移, 有利于光电特性的提升; 八面体顶点位置原子 O 形成空位缺陷时, 晶格畸变程度较小, 导带与价带均发生负移, 费米面处出现杂质能级, 造成载流子“俘获阱”, 同时对电荷的再分配产生较大影响, 导致体系光谱整体蓝移, 光电谱强度全面提升。

关键词: ZnNb_2O_6 ; 空位缺陷; 光电特性; 第一性原理

中图分类号: O411 文献标识码: A

First Principles Study of Electronic Structure and Optical Properties of ZnNb_2O_6 with Vacancy Defects

YAN Yuxing¹, WANG Fan¹, ZHANG Juexuan², LI Fushao¹

(1. College of Chemistry and Environmental Science, Qujing Normal University, Qujing 655011, China; 2. College of Teacher Education, Qujing Normal University, Qujing 655011, China)

Abstract: Niobate materials, such as LiNbO_3 , KNbO_3 , LnNbO_4 ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{La}, \text{Ga}, \text{Y}$), *etc.* have attracted wide attention due to their excellent photosensitivity. However, the transition metal niobate is rarely studied, and the relationship between its photoelectric properties and vacancy defects has not been thoroughly explored. Here, the effect of vacancy defect on electro-optical characteristics of ZnNb_2O_6 system was studied based on first-principles of density function theory. Its geometric structure, electronic structure, and optical spectrum clearly revealed the effect of electro-negativity and geometric position of atoms on the structure and electronic energy level. At the center of the octahedron, atoms, such as Zn and Nb , contributed similarly to the energy band, and had relatively fixed positions on the valance band when they formed vacancy defects. However, Nb atoms with larger electro-negativity generated larger lattice distortions, more obvious negative shifts of the conduction band, and red shifts of the absorption edge upon the formation of vacancy defects, which are conducive to improving electro-optical characteristics. Atom O at the vertices of the octahedron generated smaller lattice distortions when vacancy defects formed. However, negative shifts occurred at the conduction and valance bands, and impurity energy levels emerged on the Fermi surface, which induced the formation

收稿日期: 2020-02-15; 收到修改稿日期: 2020-03-29; 网络出版日期: 2020-08-28

基金项目: 云南省教育厅科学研究基金(2017ZDX148)

Science and Research Program of Yunnan Education Department (2017ZDX148)

作者简介: 闫宇星(1980-), 男, 博士, 讲师. E-mail: 58536437@qq.com

YAN Yuxing(1980-), male, PhD, lecturer. E-mail: 58536437@qq.com

of “capture traps” on the charge carriers. This in turn exerted a larger influence on the redistribution of charge, resulting in a blue shift of the system in whole, and an all-round enhancement of optical spectrum intensity.

Key words: ZnNb₂O₆; vacancy defect; optical-electrical characteristic; first-principles

铌酸盐类物质, 如 LiNbO₃、KNbO₃、LnNbO₄ (Ln=Pr, La, Ga, Y)等, 具有良好的光敏特性^[1-3], 近年来受到广泛关注, 但过渡金属类铌酸盐的研究报道较少。Zn-Nb-O 体系是过渡金属铌酸盐类的典型代表, 该体系包括 ZnNb₂O₆、Zn₂Nb₃₄O₈₇、Zn₃Nb₂O₈ 所代表的三种结构, 其中 ZnNb₂O₆ 结构倍受关注。ZnNb₂O₆ 属钨铁矿结构, 具有优异的介电效应($Q \times f = 83700$ GHz, $\epsilon_r = 25$, 有高介高损、低介低损特性), 因此, 多用于微波设备^[4-6]、雷达、卫星通信等领域。另外, ZnNb₂O₆ 在非线形光学效应和光折射领域也有良好表现^[7-8]。室温下, ZnNb₂O₆ 材料受到 375 nm 紫外光激发时, 会发出强蓝光, 由于太阳能电池吸收的电磁波波长为 400~1000 nm, 而吸收波长小于 400 nm 有利于光电效应的提升, 因而该材料在新能源领域的应用拓展可期。

目前, 针对 ZnNb₂O₆ 材料的合成与性能方面的研究较多。Wu 等^[9]通过水基溶胶-凝胶法合成的 ZnNb₂O₆ 微晶材料在紫外光作用下, 对甲基橙降解效果显著, 且与微晶比表面积、结晶度有关。Zheng 等^[10]利用 ZnNb₂O₆ 对 Sr_{0.97}Nd_{0.02}TiO₃ 陶瓷进行掺杂处理后, 击穿强度大幅提升, 储能增大 3.4 倍。Wang 等^[11]利用 ZnNb₂O₆ 对 BaTiO₃ 陶瓷进行掺杂处理, 也发现了类似的现象。但上述研究侧重于微观结构的探讨, 并未深入研究性能与材料本身晶体结构和电子结构的关联性。

Zhang 等^[12]通过 Cu、Bi、V 共掺杂对 ZnNb₂O₆ 进行改性处理, 发现过渡金属(Cu, Bi, V), 会影响材料的微波介电特性($Q \times f = 67100$ GHz, $\epsilon_r = 32.69$)。对元素 Nb 采用不同计量比的 Ta 取代作理论研究表明, Ta 取代 Nb 会使材料带隙变窄、光电效应增强, 但会引起较大的晶格畸变、体积膨胀、结构失稳^[13]。Kormányos 等^[14]利用漫反射紫外可见光谱和拉曼光谱、光电化学技术, 并结合线扫描伏安法对 n-ZnNb₂O₆ 三元金属氧化物杂质半导体所作的研究显示: 交互电磁波对于内光子与电子转化效率关联显著。在研究 TiO₂ 光电特性时, 也发现类似特征^[15-17]。这些研究仅探索了掺杂、混晶工艺处理对 ZnNb₂O₆ 体系的性能影响, 虽指出缺陷对其性能有着独特的贡献, 但并未在理论方面深入探讨。另一方面, 较之本征半导体, 杂质型半导体性能会明显改变。空位缺陷的存在是形成杂质半导体的主要因素, 现实材料中空位缺陷不可避免。而空位缺陷与光电特性间

的关系尚未见研究报道。

本研究基于第一性原理方法, 从空位缺陷结构的光电机理角度, 探讨了等浓度不同元素空位缺陷对铌酸锌材料体系光电特性的影响。

1 结构模型和计算方法

1.1 结构模型

ZnNb₂O₆ 晶体属正交斜方晶系, 空间群为 Pbcn(60), 晶格参数: $a = 1.4208$ nm, $b = 0.5726$ nm, $c = 0.5040$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[18]。计算选择 $1 \times 2 \times 2$ 超晶胞体系(图 1), 缺陷系统为 $1 \times 2 \times 2$ 超胞中分别出现一个氧原子空位(V_O)、一个铌原子空位(V_{Nb})和一个锌原子空位(V_{Zn})的体系。

1.2 计算方法

研究使用 CASTEP 软件包分别对几种体系进行优化^[17,19-20]。计算中采用超胞为 $1 \times 2 \times 2$ (Zn₁₆Nb₃₂O₉₆), 电子相互关联势采用广义梯度近似(GGA)中的 PBE 泛函, 利用平面波超软赝势方法处理核电子与价电子间相互作用, 结构优化遵循能量最小原则。各元素赝势价电子组态: O:2s²2p⁴、Zn:3p⁶3d¹⁰4s²、Nb:4p⁶4d⁴5s¹。K 点选取 $2 \times 2 \times 3$, 平面波截止能 571.4 eV, 自洽收敛精度为 1.5×10^{-7} eV/atom, 力收敛标准为 0.05 eV/nm, 交换-关联势计算在傅里叶变换网格($90 \times 72 \times 60$)上进行积分。

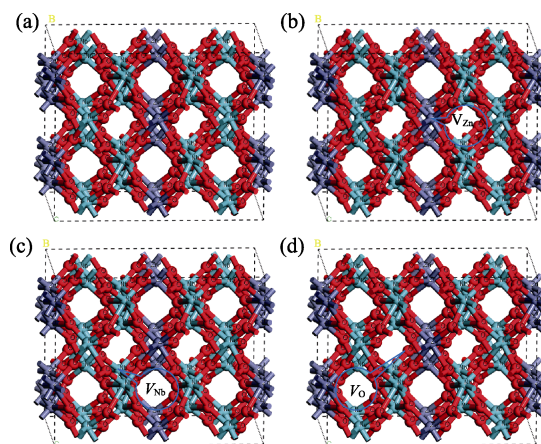


图 1 (a) ZnNb₂O₆、(b) V_{Zn} 、(c) V_{Nb} 和 (d) V_O 的晶体结构 (灰色、绿色和红色分别表示 Zn、Nb、O)

Fig. 1 Crystal structures of (a) ZnNb₂O₆, (b) V_{Zn} , (c) V_{Nb} and (d) V_O

The gray, green and red parts represent Zn, Nb and O atoms

2 结果与讨论

2.1 空位形成能

通过空位形成能的计算, 筛选出形成能最低位点, 并确定空位在晶体中的形成位置。空位形成能分别用 $E_{M,f}$ 表示, 其中 $M=\text{Zn, Nb, O}$:

$$E_{\text{Zn},f} = E_{\text{Zn,defect}} - E_{\text{perfect}} + n\mu_{\text{Zn}} \quad (1)$$

$$E_{\text{Nb},f} = E_{\text{Nb,defect}} - E_{\text{perfect}} + n\mu_{\text{Nb}} \quad (2)$$

$$E_{\text{O},f} = E_{\text{O,defect}} - E_{\text{perfect}} + m\mu_{\text{O}} \quad (3)$$

其中, $E_{\text{Zn, defect}}$ 、 $E_{\text{Nb, defect}}$ 和 $E_{\text{O, defect}}$ 分别对应体系中含有 Zn、Nb 和 O 空位时的总能量, μ_{Nb} 和 μ_{Zn} 分别表示 Zn 与 Nb 原子化学势, μ_{O} 为 O 原子化学势, 用氧分子能量一半表示, E_{perfect} 表示完美晶体 ZnNb_2O_6 总能量, n 代表完美晶体中缺失金属原子(Zn, Nb)个数, m 代表完美晶体中缺失 O 原子的个数, 本工作中 n, m 均为 1。

由于 ZnNb_2O_6 拓扑结构的高对称性, Nb、Zn 原子分别位于 NbO_6 和 ZnO_6 八面体中心, 任何一个位置的 Nb 或 Zn 原子的缺失形成空位对于体系而言是等效点, 形成能固定。氧原子虽然位于八面体顶点位置, 但由于 $\text{A}(\text{NbO}_6)$ 、 $\text{B}(\text{ZnO}_6)$ 八面体链接属于 AABAAB……堆垛方式, 氧原子并不等价。从球棍模型中可以看出, O 原子有 4 个特征位点, 即 A-A 链接八面体赤道面氧原子记为 O1, A-B 链接八面体赤道面氧原子记为 O2, A-A 链接八面体极点处氧原子记为 O3, A-B 链接八面体极点氧原子记为 O4。

表 1 分别列出 V_{Zn} 、 V_{Nb} 以及不同 V_{O} 缺陷形成能。其中, V_{Zn} 缺陷形成能最小, 在晶体中出现的几率最高; V_{Nb} 缺陷形成能最大, 在实际合成过程中, 出现的几率较低; 对比四个位置处 V_{O} 缺陷形成能, 可以看出, 在 A-B 八面体链接赤道面处的 O 原子形成空位时的能量最小, 形成空位的几率最高。因此, 本工作选择该位置处的 V_{O} 为研究对象。

2.2 几何结构

对材料几何优化结果显示, 较之 ZnNb_2O_6 体系,

当结构中存在一定量的空位时, 体系将发生晶格畸变, 但各参量变化值均在允许范围内。表 2 显示 ZnNb_2O_6 计算带隙 3.51 eV, 较实际值略小(通常实际带隙 3.53 eV^[14], 文献[21]报道 ZnNb_2O_6 单晶时带隙实测值 3.68 eV)。这与广义梯度近似(GGA)导致的能带偏小有关, 对光电结构的分析影响甚微, 故选用实验方法与参数设置合理。进一步分析可见, V_{Nb} 体系晶格畸变最大, V_{O} 体系最小。Mulliken 键布居表明, 相对于其它体系, V_{Nb} 体系中 Nb-O 键的最大/最小布居数均有下降, 最大键长有增加表现(表 2), 这是因为 ZnNb_2O_6 结构中 ZnO_6 与 NbO_6 八面体以共边形成“Z”形链, 相邻的 NbO_6 八面体又以共角方式组成双链, 双链与“Z”链通过角共享, 形成 NbO_6 - ZnO_6 - NbO_6 链构建而成, 其中 Zn 和 Nb 原子均位于氧原子八面体中心^[22]。由于原子电负性存在差异($\chi_{\text{Zn}}=1.65$, $\chi_{\text{Nb}}=1.6$), 当 NbO_6 八面体缺失 Nb 原子时, 其空心八面体结构的 O-O 边, 将向周围的 ZnO_6 八面体发生偏移, 而相邻共角 NbO_6 八面体也必然向“空心”八面体结构中心偏移, 形成变形八面体畸变区, 可以从 V_{Nb} 体系的 Zn-O、Nb-O 和 O-O 键长的变化得到验证(表 3)。而 V_{Zn} 体系相对体积的变化量较之 V_{Nb} 体系明显减小, 这是因为 $\chi_{\text{Zn}} > \chi_{\text{Nb}}$, 相对于 Zn 原子而言, Nb 原子对 O 原子的约束能力较低, 当 ZnO_6 八面体中心缺失 Zn 原子时, 附近的 NbO_6 八面体对该“空心” ZnO_6 八面体的影响较弱, 产生的畸变程度较小。另外从离子极化能力考虑,

表 1 ZnNb_2O_6 总能量与空位形成能

Table 1 Total energies and formation energies of ZnNb_2O_6 with different element vacancies

Position	$E_{\text{perfect}}/\text{eV}$	$E_{\text{defect}}/\text{eV}$	$E_{M,f}/\text{eV}$
	-127970.114	-	-
Zn	-	-125926.649	7.74
Nb	-	-126299.525	24.23
O1	-	-127526.322	11.17
O2	-	-127527.205	10.29
O3	-	-127524.412	13.08
O4	-	-127525.333	12.16

表 2 铌酸锌材料体系晶格参数

Table 2 Lattice parameter of niobate materials system

Model	a/nm	b/nm	c/nm	α	β	γ	V/nm^3	$(\Delta V/V)/\%$	E_g/eV
ZnNb_2O_6 (Theoretical) ^[14]	1.421	0.573	0.504	90	90	90	0.410	-	3.53 ^[14] 3.68 ^[21]
ZnNb_2O_6 (This work)	1.433	0.583	0.506	90.000	90.000	90.000	0.423	3.18%	3.51
V_{Zn}	1.436	0.584	0.506	90.000	89.916	90.000	0.424	0.287%	3.50
V_{Nb}	1.441	0.584	0.508	90.383	89.985	90.082	0.427	0.990%	2.98
V_{O}	1.434	0.583	0.507	90.091	89.912	89.988	0.424	0.139%	1.35

表 3 铌酸锌材料体系键布居数
Table 3 Bond population calculation value of niobate materials system

Model	Bond	Population min(max)/nm	Length min(max)/nm
ZnNb ₂ O ₆	O-Zn	0.15(0.29)	0.207(0.222)
	O-Nb	0.21(0.79)	0.182(0.234)
	O-O	-0.05(0.00)	0.263(0.293)
V _{Zn}	O-Zn	0.14(0.35)	0.199(0.225)
	O-Nb	0.15(0.87)	0.176(0.239)
	O-O	-0.06(0.00)	0.256(0.298)
V _{Nb}	O-Zn	-0.05(0.45)	0.193(0.277)
	O-Nb	0.03(0.81)	0.179(0.247)
	O-O	-0.06(0.31)	0.136(0.300)
V _O	O-Zn	0.05(0.33)	0.204(0.245)
	O-Nb	0.15(0.88)	0.177(0.240)
	O-O	-0.07(0.00)	0.261(0.300)

体系中 Nb⁵⁺离子势比 Zn²⁺离子势大($\Phi(Z_{Nb}/r_{Nb}) > \Phi(Z_{Zn}/r_{Zn})$), 其中, $Z_{Nb}=5$, $Z_{Zn}=2$, $r_{Nb}=0.069$ nm, $r_{Zn}=0.074$ nm), 即 Nb 在体系中的极化作用较之 Zn 更强, 因此, 在体系中 Nb⁵⁺对 NbO₆八面体中 O²⁻离子的变形程度影响较大, 当体系形成 V_{Nb}时, 缺陷八面体中 Nb-O 键约束消失, O²⁻变形恢复程度越大, 体积畸变也就越大。V_O体系相对体积变化最小, 与 O 原子所处的位置有关, 因为 NbO₆八面体与 ZnO₆八面体中心原子 Nb、Zn 对顶点 O 原子的吸引力差异较小, 因此, 当系统中出现一个 O 空位时, 原相邻八面体将小幅调整。

对各体系中键(表 3)与原子(表 4)Mulliken 布居数分析表明: 在形成化合物时, O 原子得到电子带负电荷, Zn 与 Nb 原子会失去部分电荷带正电核, Nb

原子的总体电荷数均大于 Zn 原子, 与电负性表现一致。另 O 原子与 Zn、Nb 原子的成键布居数基本为正值, 说明 O 原子与 Zn、Nb 原子之间形成较强的离子键。O-O 键的布居数为负值, 表现为反键状态。表 3 中 V_{Nb}体系中会出现 O-Zn 键布居数为负值的情况, 这与局部 Zn 原子 p 轨道电子的再分配相关(表 4)。

对比各体系空位原子所在界面的差分电荷密度(图 2), V_{Nb}体系晶格畸变较为明显, 与原 Nb 相邻的 O-Zn 键发生了大幅偏移, 导致附近的 Zn 原子失电子程度加剧(图 2(c))。形成空位缺陷时, 各体系原子电荷再分配, 化学键对电子约束能力发生改变, 对相邻原子的距离产生影响, 体现不同程度晶格畸变, 这种约束力的改变与八面体中心原子电负性密切相关。

2.3 电子结构

各体系态密度的分析显示: 价带主要由 O2p、Zn3d 与 Nb4d 轨道杂化耦合而成, 价带顶由 O2p 轨道控制(图 4); O2p 轨道与 Zn3d、Nb4d 轨道, 存在 p-d 杂化现象, 表现出较弱的共价键特征, 与键布局分析结果一致。导带主要由 Nb4d 和 O2p 轨道杂化而成, 导带底由 Nb4d 轨道控制。对能带结构的分析表明(图 3), 较之 ZnNb₂O₆体系, 在空位缺陷体系中, 因存在未成键电子, 各缺陷体系的价带和导带均变得密集; 将费米能级固定为 0 点, 与 ZnNb₂O₆体系相比, V_{Zn}体系带隙没有明显变化; V_{Nb}体系导带顶下移至 2.98 eV; V_O体系价带顶下移至-1.80 eV, 导带顶下移至 1.352 eV, 实际表象带隙 3.152 eV, 并在费米能级附近出现了杂质能级, 结合态密度分析, 杂质能级主要由 Nb4p、Zn4s 和 O2p 等轨道杂化而成。

表 4 铌酸锌材料体系原子布居数
Table 4 Atomic population of niobate materials system

Model	Species	s	p	d	Total	Charge/eV
ZnNb ₂ O ₆	Zn	0.11	0.62	9.98	10.72	1.28
	Nb	2.35	6.31	2.92	11.58	1.42
	O	1.84-1.86	4.80-4.86	-	6.67-6.70	-0.70 - -0.67
V _{Zn}	Zn	0.08-0.15	0.62-0.64	9.95-9.98	10.68-10.74	1.26-1.32
	Nb	2.32-2.35	6.30-6.31	2.91-2.94	11.55-11.57	1.43-1.45
	O	1.84-1.87	4.71-4.86	-	6.58-6.71	-0.71 - -0.58
V _{Nb}	Zn	0.10-0.25	0.59-0.63	9.97-9.98	10.70-10.83	1.17-1.30
	Nb	2.27-2.35	6.29-6.35	2.91-2.95	11.50-11.61	1.39-1.50
	O	1.84-1.89	4.40-4.88	-	6.41-6.73	-0.73 - -0.41
V _O	Zn	0.07-0.55	0.61-0.69	9.98	10.71-11.15	0.85-1.33
	Nb	2.34-2.48	6.28-6.49	2.91-3.02	11.54-11.99	1.01-1.46
	O	1.84-1.87	4.73-4.87	-	6.66-6.71	-0.71 - -0.64

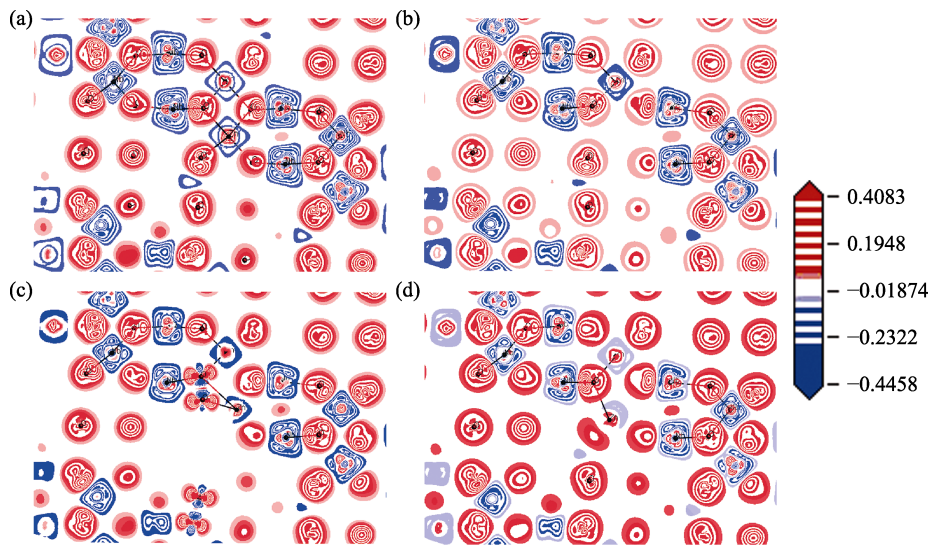


图 2 界面差分电荷分布

Fig. 2 Electron density difference interface of (a) ZnNb₂O₆, (b) V_{Zn}, (c) V_{Nb} and (d) V_O. Red and blue areas indicate acquiring electron and losing electron, respectively

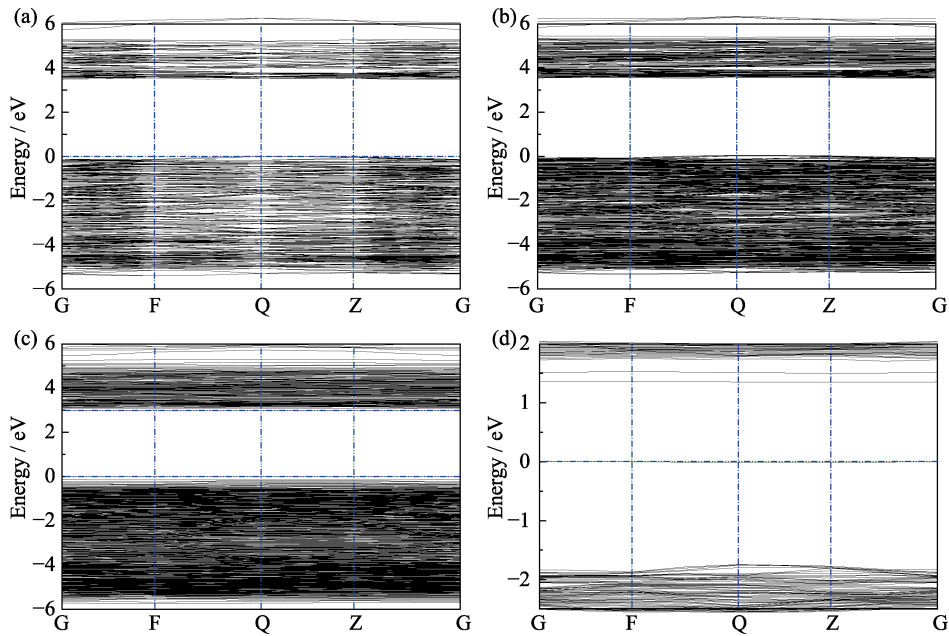


图 3 (a) ZnNb₂O₆、(b) V_{Zn}、(c) V_{Nb}、(d) V_O 的能带结构

Fig. 3 Band structures of system (a) ZnNb₂O₆, (b) V_{Zn}, (c) V_{Nb} and (d) V_O

V_{Zn} 和 V_{Nb} 体系中, 费米能级处未出现杂质能级, 因为系统中每个氧原子均位于八面体顶点位置(无论是 ZnO₆ 八面体还是 NbO₆ 八面体均如此), 而两种八面体又以“共边”方式较链在一起, 故每个氧原子均会对 O-O 键、O-Zn 键和 O-Nb 键存在贡献, 当体系中某个位置的 O 原子缺失时, 必然出现 O-O 键、O-Zn 键和 O-Nb 键的悬键状态, 使得费米能级附近产生杂质能级, 而 Nb 和 Zn 原子不具备这一特征。此外, 还可以做出如下判断: V_O 结构中会产生载流子“俘获阱”, 增加空穴与电子的复合几率, 这对于光电研究具有重要的现实意义。从带隙的变化而言, 系统中出现 Nb 空位, 吸收边将发生红移, 能够提升

材料的光催化活性。与其他三种体系不同, 存在氧空位时, 间接带隙有转变为直接带隙的可能。

2.4 光电特性

图 5 对介电函数的分析, 表明无能量输入时, 4 种体系静介电常数分别为: 6.10 (ZnNb₂O₆)、22.11 (V_{Zn})、7.52 (V_{Nb})、4.67 (V_O)。可见, 较之 ZnNb₂O₆ 体系, V_{Zn} 和 V_{Nb} 体系会导致静态介电常数增大, 而 V_O 体系却导致静介电常数减小。其中 V_{Zn} 体系的增加幅度较为明显, 说明 Zn 空位的出现会提升体系极化能力, 与外电磁场交互时, 产生的光生电场增强, 系统对内电荷的束缚变大, 有利于体系内载流子的迁移^[23-25]。V_O 体系会减弱光生电场, 不利于

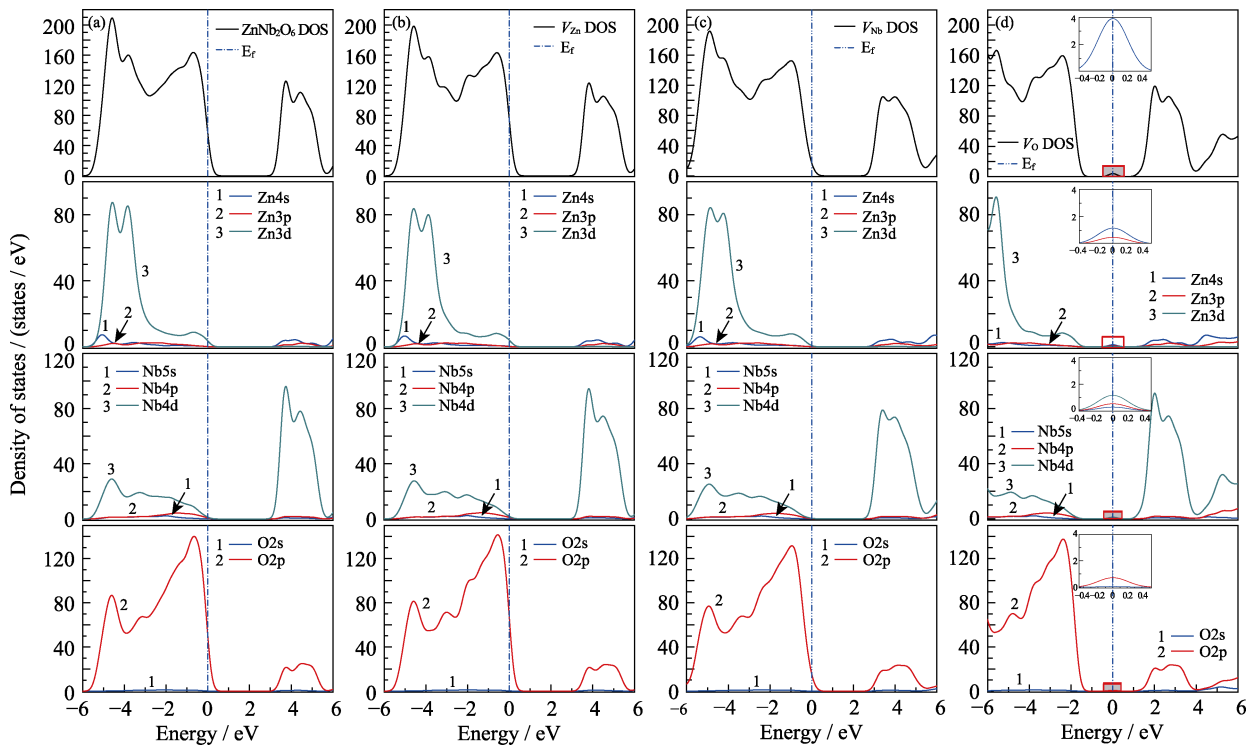


图 4 (a) ZnNb₂O₆、(b) V_{Zn}、(c) V_{Nb}、(d) V_O 的态密度图

Fig. 4 Total and partial densities of states for system (a) ZnNb₂O₆, (b) V_{Zn}, (c) V_{Nb} and (d) V_O

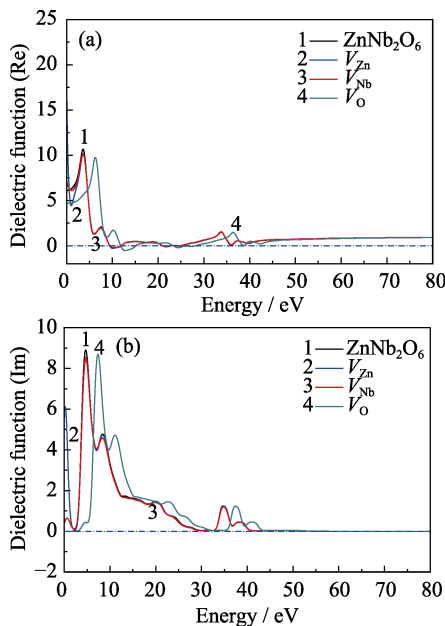


图 5 介电函数的(a)实部与(b)虚部

Fig. 5 Dielectric function of system (a) Re and (b) Im

体系内载流子的移动，这与费米能级附近形成的杂质能级有关。因为费米面的杂质能级是载流子“俘获阱”，有利于电荷湮灭，故与外电场相互作用时，该体系能被极化的净电荷有限，电荷有效迁移量较少。

电磁波与介质交互作用，导致介质内电场扰动，引发电子的跃迁。该过程可以利用复介电函数(4)与复折射率(5)进行描述^[26-29]。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (4)$$

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (5)$$

其中， $\varepsilon(\omega)$ 、 $\varepsilon_1(\omega)$ 、 $\varepsilon_2(\omega)$ 分别表示复介电函数、介电实部、介电虚部； $N(\omega)$ 、 $n(\omega)$ 、 $k(\omega)$ 分别表示复折射率、折射指数、消光系数。

介电函数实部变化情况与文献[13]所报道情况一致，只是 V_O 体系介电实部图像整体发生蓝移。当交互电磁波能量在 9.35~12.06 eV 区域内时，对于 ZnNb₂O₆、V_{Zn} 和 V_{Nb} 体系，其介电函数实部小于零，根据波矢方程 $\omega^2\varepsilon = c^2$ 可知，此时介质对于该波段电磁波屏蔽。值得注意的是，对于 V_O 体系而言，这种现象出现的位置，刚好蓝移 2.71 eV，导致被屏蔽电磁波的波段改变为 12.06~14.77 eV，这对于开发调控波段光栅非常有利。

介质受外部交互电磁场的影响，会引起内部原子发生“核-电”偏离生成偶极子，介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 表示偶极子形成能，其值越大，吸收光子的概率越高，形成的激子数就越多，发生跃迁的几率就越高，光化学活性也就越强。与介电实部表现一致，V_O 体系介电虚部图像也发生了整体蓝移。与异质原子掺杂不同^[13]，各体系对于介电虚部值影响微弱。仅表现为 V_{Nb} 与 V_{Zn} 体系首峰位较之 V_O 体系发生了红移，首峰值表现为： $\varepsilon_2(V_{Zn}) > \varepsilon_2(V_{Nb}) > \varepsilon_2(V_O)$ ，这与空位类原子与相邻 O 的成键状态有关，将 V_{Zn} 体系的 Zn-O、V_{Nb} 体系的 Nb-O 和 V_O 体系的 O-O 最小键长，分别与 ZnNb₂O₆ 体系中的 Zn-O、Nb-O 和 O-O 最小键长进行对比可知(表 3)，V_{Zn} 体系相对于

ZnNb_2O_6 体系的 Zn-O 键最小键长相对缩短 3.87%, V_{Nb} 体系相对于 ZnNb_2O_6 体系的 Nb-O 键最小键长相对缩短 1.21%, V_{O} 体系相对于 ZnNb_2O_6 体系的 O-O 键最小键长相对缩短 0.53%。可以作这样的推论, 若体系中不存在空位原子, 则原始状态的各原子对成键电荷的约束力会表现为 $\varphi_{\text{Zn}} > \varphi_{\text{Nb}} > \varphi_{\text{O}}$, 故当缺陷体系与外部电磁场交互作用时, 内部电荷发生极化的响应程度会出现差异。

此外, 介电函数虚部的第一吸收峰, 与费米能级附近的占据态与非占据态之间电子跃迁紧密相关^[13,25]。由图4可知, 各体系的首峰是价带顶的 $\text{O}2p$ 轨道电子向导带底的 $\text{Nb}4d$ 轨道跃迁的结果。

对比四种体系特征光谱(图6), 可知 ZnNb_2O_6 、 V_{Zn} 和 V_{Nb} 体系的特征光谱基本重合。仅在低频区存在明显差异(包括 V_{O} 体系), 与介电函数特征表现一致。由于介电函数体现了带间跃迁物理过程和介质电子结构的关联, 可以反映介质能带结构与光谱信息间的关系^[30]。根据 Kramers-Kronig 色散关系, 可以获得介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 的折射率 $n(\omega)$ 、消光指数 $k(\omega)$ 、反射率 $R(\omega)$ 、吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、光电导率 $\sigma(\omega)$ 和能量损失函数 $L(\omega)$ 之间的关系^[30-31]。

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (7)$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} = \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} + 1} \quad (8)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (9)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 + i \left(\frac{\omega}{4\pi} - \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_1 \right) \quad (10)$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (11)$$

在低频区, 各光谱参量数值表现趋势一致, 即 V_{Zn} 体系数值均高于 V_{Nb} 体系, V_{O} 体系各光谱数值最小。结合电子结构的分析, 可以认为, 出现这种差异和空位类原子与相邻 O 的成键状态有关, 尤其是 V_{Zn} 、 V_{Nb} 、 V_{O} 体系与 ZnNb_2O_6 体系中 Zn-O 、 Nb-O 和 O-O 最小键长变化程度密切相关。

对于 V_{O} 体系而言, 上述各种光谱在发生整体蓝移的同时, 出现了吸收光谱、传导率以及能量损失谱相应增大的现象。如果说光谱蓝移是由于杂质能级的干扰, 使 V_{O} 体系实际带隙大于最小光学能隙 (1.352 eV) 的话, 那么 V_{O} 体系光谱值整体增大的现象, 无疑与 O 原子所处的独特位置有关, 因为每个氧原子都会形成 Zn-O 、 Nb-O 和 O-O 键, 而系统中 Zn 和 Nb 均位于八面体中心, 成键类型单一, 仅形成 Zn-O 键或是 Nb-O 键, 因此, 这三种原子对电荷束缚能力差异明显。参看表4中 Charge 项与图2电荷分布变化, 显然, 约束能力强的原子, 一旦形成空位, 对整体电荷的再分配影响较大。而 V_{Zn} 和 V_{Nb} 体系的变化不如 V_{O} 体系明显, Charge 项与完美体系中相差无几, 因此, V_{Zn} 和 V_{Nb} 体系与完美体系各类光谱重合度较高, V_{O} 体系偏离明显。

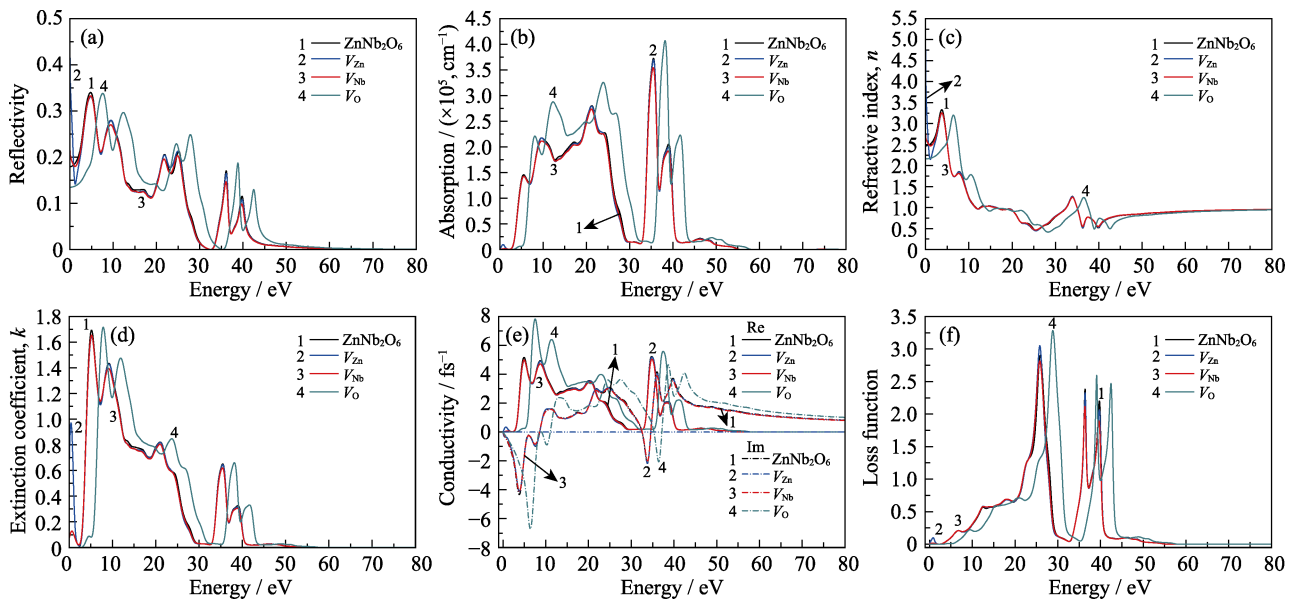


图6 光电特性函数

Fig. 6 Photoelectric characteristic functions of the system

(a) Reflectivity; (b) Absorption; (c) Refractive index, n ; (d) Extinction coefficient, k ; (e) Conductivity; (f) Loss function

综上所述,一定浓度的氧空位,对于提升 ZnNb_2O_6 介质光电特性效果显著,而 Zn 和 Nb 空位原子对于改变 ZnNb_2O_6 介质低频光电性能有利。

3 结论

本研究基于 DFT 理论利用第一性原理方法,针对微波介电陶瓷 ZnNb_2O_6 合成过程中出现的空位缺陷状态展开理论分析,研究形成如下结论:

1)较之完美体系,系统中存在一定量的空位时,体系均发生晶格畸变,但由于各原子在晶体结构中位置和电负性的差异,使得其对晶格畸变的影响程度不同,位于八面体中心处的原子形成空位时(如 Nb, Zn),对晶格畸变的贡献明显大于八面体顶点原子(如 O)缺失的情况;八面体中心处原子的电负性越大(如 Nb),形成空位缺陷体系时,引起的晶格畸变程度就越大。

2)缺陷体系对电子能带结构的影响各有差异,Zn 原子空位对能带结构影响微弱,Nb 原子空位缺陷会使系统导带下移,带隙变窄,有利于光电效应的提升;O 原子空位,会导致系统价带与导带的偏离,但由于氧原子位置的特殊性,其缺失会产生费米面处的杂质能级,形成载流子“俘获阱”,改变了完美体系的光电过程。

3)光电特性的对比显示,Zn 和 Nb 原子空位,对于体系的光电特性影响较为微弱,特征差异出现在低频区,成键状态的分析表明,差异的出现与空位类原子和相邻 O 原子的成键状态有关。O 原子空位对体系的光电特性影响较为明显,相对于完美体系, V_{O} 体系光谱在整体蓝移的同时,各参数均有增大表现,这与杂质能级形成的“俘获阱”和氧原子缺失引起的电荷再分配相关。

参考文献:

- [1] HRENIAK D, SPEGHINI A, BETTINELLI M, *et al.* Spectroscopic investigations of nanostructured LiNbO_3 doped with Eu^{3+} . *Journal of Luminescence*, 2006, **119/120(7-10)**: 219-223.
- [2] FANG T H, HSIAO Y J, CHANG Y S, *et al.* Photoluminescent characterization of $\text{KNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, **100(2/3)**: 418-422.
- [3] XIAO X Z, YAN B. Hybrid precursors synthesis and optical properties of $\text{LnNbO}_4:\text{Bi}^{3+}$ blue phosphors and Bi^{3+} sensitizing of on Dy^{3+} 's luminescence in YNbO_4 matrix. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **421(1/2)**: 252-257.
- [4] ZHANG Y C, YUE Z X, GUI Z L, *et al.* Effects of CaF_2 addition on the microstructure and microwave dielectric properties of ZnNb_2O_6 ceramics. *Ceramics International*, 2003, **29(5)**: 555-559.
- [5] NGAMJARUROJANA A, KHAMMAN O, YIMNIRUN R, *et al.* Effect of calcination conditions on phase formation and particle size of zinc niobate powders synthesized by solid-state reaction. *Materials Letters*, 2006, **60(23)**: 2867-2872.
- [6] XU D P, LIU Y, ZHOU Q, *et al.* Optical phonon behaviors of columbite ZnNb_2O_6 single crystal. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **61(8)**: 694-699.
- [7] NEURGAONKAR R R, CORY W K, OLIVER J R. Growth and

- ferroelectric properties of tungsten bronze $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ single crystals. *Materials Research Bulletin*, 1988, **23(10)**: 1459-1461.
- [8] NEURGAONKAR R R, NELSON J G, OLIVER J R. Ferroelectric properties of tungsten bronze $\text{M}_6^{2+}\text{M}_2^{4+}\text{Nb}_5\text{O}_{30}$ solid solutions system. *Materials Research Bulletin*, 1992, **27(6)**: 677-684.
- [9] WU W M, LIANG S J, DING Z X, *et al.* A new approach to the preparation of microcrystalline ZnNb_2O_6 photocatalysts via a water-soluble niobium-citrate-peroxo compound. *Solid State Sciences*, 2011, **13(11)**: 2019-2023.
- [10] ZHENG J, CHEN G H, CHEN X, *et al.* Dielectric properties and energy storage behaviors in ZnNb_2O_6 -doped $\text{Sr}_{0.97}\text{Nd}_{0.02}\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, **27(4)**: 3759-3764.
- [11] WANG T, WEI X Y, HU Q Y, *et al.* Effects of ZnNb_2O_6 addition on BaTiO_3 ceramics for energy storage. *Materials Science and Engineering B*, 2013, **178(16)**: 1081-1086.
- [12] ZHANG Y C, LI L T, YUE Z X, *et al.* Effects of additives on microstructures and microwave dielectric properties of ZnNb_2O_6 ceramics. *Materials Science and Engineering B*, 2003, **99(1/2/3)**: 282-285.
- [13] YAN Y X, WANG F, LI F S, *et al.* First principle calculation of electronic structure and optical properties of $\text{ZnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6(x=0-2.0)$. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, **41(1)**: 38-47.
- [14] KORMANYOS A, THOMAS A, HUDA M N, *et al.* Solution combustion synthesis, characterization, and photoelectrochemistry of CuNb_2O_6 and ZnNb_2O_6 nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120(29)**: 16024-16034.
- [15] LIN, Q L, LI G P, XU N N, *et al.* A first-principles study on magnetic properties of the intrinsic. *Acta Physica Sinica*, 2017, **66(3)**: 037101.
- [16] SHI L B, WANG Y P. A study on native defects and magnetic properties in undoped rutile TiO_2 using LDA and LDA+ $\text{U}_{\text{O}^{2+}}+\text{U}_{\text{Ti}^{4+}}$ methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, **405(1)**: 1-8.
- [17] KIN D Y, HONG J, PARK Y R, *et al.* The origin of oxygen vacancy induced ferromagnetism in undoped TiO_2 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, **21(19)**: 1954051.
- [18] WARBURG M, BUSCHBAUM H M. ZnTa_2O_6 , ein neuer Vertreter des tri- α - PbO_2 typs (mit erganzen den daten iber ZnNb_2O_6). *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1984, **508(1)**: 55-60.
- [19] ZHOU S W, PENG P, CHEN W Q, *et al.* Electronic structures and optical properties of Ce-doped anatase TiO_2 with oxygen vacancy. *Acta Physica Sinica*, 2019, **68(3)**: 037101.
- [20] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBER M J, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, **14(11)**: 2717-2744.
- [21] HSIAO Y J, FANG H T, JI L W. Synthesis and luminescent properties of ZnNb_2O_6 nanocrystals for solar cell. *Materials Letters*, 2010, **64(23)**: 2563-2565.
- [22] MAEDA M, YAMAMURA T, IKEDA T. Dielectric characteristics of several complex oxide ceramics at microwave frequencies. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1987, **26(2)**: 76-79.
- [23] GAO X Q, GUO ZH Y, ZHANG Y F, *et al.* The electronic structure and optical properties of Al-N codoped ZnO. *Chinese Journal of Luminescence*, 2010, **31(4)**: 509-514.
- [24] ZHANG L L, XIA T, LIU G A, *et al.* Electronic and optical properties of N-Pr co-doped anatase ZnO from first-principles. *Acta Physica Sinica*, 2019, **68(1)**: 017401.
- [25] MA W K, WU J J, ZHANG G F, *et al.* First-principle study of electronic structure and optical property of Cu/Co doped FeS_2 . *Acta Optica Sinica*, 2016, **36(10)**: 1016001.
- [26] LI J, LIU T Y, YAO H A, *et al.* First principles study on the property of O vacancy in LuPO_4 crystal. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(8)**: 878-884.
- [27] WANG Z, ZHA X H, WU Z, *et al.* First-principles study on electronic and magnetic properties of Mn-doped strontium ferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(10)**: 1047-1054.
- [28] YU Z Q, WANG X, TIAN A, *et al.* Study on Ni-doped anatase by first principle method. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, **33(1)**: 41-48.
- [29] FAN T J, YUAN J H, YANG Y Y, *et al.* First-principles calculations of the electronic structure and optical properties of Co-Y Co-doped ZnO. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, **32(7)**: 1183-1189.
- [30] 沈学础. 半导体光谱和光学性质. 北京: 科学出版社, 2002: 1-32.
- [31] 楼立人, 尹民, 李清庭. 发光物理基础: 固体光跃迁过程. 合肥: 中国科技大学出版社, 2014: 35-78.