

空位缺陷对 β -AgVO₃ 电子结构和光吸收性能的影响

任超 李秀燕 落全伟 刘瑞萍 杨致 徐利春

Electronic structure and optical absorption properties of β -AgVO₃ with vacancy defects

Ren Chao Li Xiu-Yan Luo Quan-Wei Liu Rui-Ping Yang Zhi Xu Li-Chun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 157101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.157101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.157101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

γ 石墨炔衍生物结构稳定性和电子结构的第一性原理研究

First-principle study of structure stability and electronic structures of γ graphyne derivatives

物理学报.2017, 66(10): 107102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.107102>

Ga 空位对 GaN:Gd 体系磁性影响的第一性原理研究

Effect of Ga vacancy on the magnetism in GaN:Gd: First-principles calculation

物理学报.2016, 65(12): 127102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127102>

强激光照射对 6H-SiC 晶体电子特性的影响

Effect of intense laser irradiation on the electronic properties of 6H-SiC

物理学报.2016, 65(10): 107101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.107101>

CoTiSb 基体中 Ni 元素诱导的单自旋通道研究

Single spin channels in Ni-doped CoTiSb semiconductor

物理学报.2016, 65(8): 087102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.087102>

Mg-Y-Zn 合金三元金属间化合物的电子结构及其相稳定性的第一性原理研究

First-principles study of electronic structures and phase stabilities of ternary intermetallic compounds in the Mg-Y-Zn alloys

物理学报.2015, 64(18): 187102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187102>

空位缺陷对 β -AgVO₃电子结构和光吸收性能的影响*

任超 李秀燕[†] 落全伟 刘瑞萍 杨致 徐利春

(太原理工大学物理与光电工程学院, 晋中 030600)

(2017年3月18日收到; 2017年5月15日收到修改稿)

基于密度泛函的第一性原理研究了 Ag 空位、O 空位和 Ag-O 双空位对 β -AgVO₃ 的电子结构及光学性质的影响. 采用广义梯度近似平面波超软赝势 GGA+ U 方法, 对不同缺陷体系的形成能、能带结构、电子态密度、差分电荷密度和吸收光谱进行了计算和分析. 通过比较不同 Ag 空位和 O 空位的形成能, 确定了 β -AgVO₃ 中主要形成 Ag₃ 空位和 O1 空位, 并且 Ag 空位较 O 空位更容易形成. Ag₃ 空位和 O1 空位的存在都使得 β -AgVO₃ 带隙有一定程度的减小; Ag₃ 空位使 β -AgVO₃ 呈现 p-型半导体性质, 而 O1 空位和 Ag₃-O1 双空位使 β -AgVO₃ 呈现 n-型半导体性质. Ag₃ 和 O1 空位对晶体在可见光范围内的光吸收影响较小.

关键词: β -AgVO₃, 密度泛函理论, 电子结构, 光吸收

PACS: 71.20.-b, 71.15.-m, 71.15.Mb, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.66.157101

1 引言

过去几年来, 银钒氧化物在锂电池^[1,2]、抗菌水性涂料添加剂^[3]、气体传感器^[4]和光催化领域^[5-8]都受到了广泛的关注, 这类材料的典型代表是 AgVO₃, AgVO₃ 在自然界中存在两种稳定相: α -AgVO₃ 相和 β -AgVO₃ 相. 两者都是单斜晶相, α -AgVO₃ 相空间群为 $C2/c$, β -AgVO₃ 相空间群为 Cm . 但 α -AgVO₃ 相在 200 °C 时会不可逆转地转变成 β -AgVO₃ 相^[9], 所以在通常实验中制备的 AgVO₃ 多为 β -AgVO₃ 相, 对 β -AgVO₃ 的利用与研究也更为广泛.

Feng 等^[10]研究了 β -AgVO₃ 的电性能, 发现 β -AgVO₃ 具有典型的 p-型半导体特性, 文中推测原因是由于 β -AgVO₃ 晶体中存在的 Ag 空位和 O 空位引起的. Zhao 等^[5]通过在室温条件下用 NaBH₄ 还原 β -AgVO₃, 发现可以把 β -AgVO₃ 中的 Ag 离子还原成 Ag 纳米颗粒并吸附在 β -AgVO₃ 表

面, 形成 Ag/AgVO₃ 纳米带, 与 β -AgVO₃ 相比具有更强的光催化活性. 解释其原因一是 Ag 纳米颗粒的存在引起等离子体表面共振, 有效抑制了晶体中光生电子-空穴对的复合, 提升光生电子-空穴对的迁移率, 从而使 Ag/AgVO₃ 光催化活性提高; 原因二是 Ag/AgVO₃ 的带隙值 (1.51 eV) 比 β -AgVO₃ 的带隙 (2.11 eV) 要低, 更容易对可见光发生响应. 最近 de Oliveira 等^[11]通过实验和计算两种手段对 Ag/AgVO₃ 中表面 Ag 纳米颗粒的形成过程进行研究, Ag 纳米颗粒是在电子束照射下, β -AgVO₃ 中 [AgO_x] 团簇与入射的电子相互作用得到的. 这些研究成果都表明了实验制备得到的 Ag/AgVO₃ 晶体中有 Ag 空位的存在, Ag 空位存在也对晶体性质产生了影响, 但是并没有做进一步探究. 氧化物在制备过程中通常会形成 O 空位缺陷, 我们也应考虑 β -AgVO₃ 中 O 空位对其性质的影响. 此外, 还需考虑 Ag-O 双空位对晶体性质的影响.

本文利用密度泛函理论框架下的广义梯度近似 (GGA+ U) 平面波超软赝势方法分别对

* 国家自然科学基金 (批准号: U1510132, 51401142, 11604235) 和山西省自然科学基金 (批准号: 2015021027, 2016021030) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: lixiuyan@tyut.edu.cn

β -AgVO₃ 晶体、含有 Ag 空位 (V_{Ag}) 的 β -AgVO₃ 晶体、含有 O 空位 (V_O) 的 β -AgVO₃ 晶体和含有 Ag, O 双空位 (V_{Ag-O}) 的 β -AgVO₃ 晶体进行了几何结构优化, 计算了它们的能带结构、态密度、差分电荷密度和光吸收谱图, 得出晶体中存在 V_{Ag}, V_O 或 V_{Ag-O} 时对其电子结构和光学性质的影响.

2 理论模型和计算方法

本文计算所采用的模型是单斜 β -AgVO₃ 结构, 空间群是 *Cm*. 首先选取 β -AgVO₃ 晶胞结构进行计算, 共 40 个原子. 在模拟空位缺陷时用 $1 \times 2 \times 1$ 的超晶胞, 共有 80 个原子, 去掉其中的一个 Ag 原子或者 O 原子进行计算, Ag 空位和 O 空位浓度都是 1.25%. 由于传统的密度泛函理论计算 (LDA 和 GGA) 是一种基态理论, 不能精确地用来描述过渡族元素氧化物的带隙. 在 VASP 软件中可以通过引入能够描述原子间强相关作用项来代替 GGA 的计算, 即在模型中通过 Hubbard 参数 U (排斥能) 来描述这种强相关作用, 称为 GGA+ U 方法. GGA+ U [12] 方法能够比较精确地描述过渡族元素氧化物的带隙. 本文采用 GGA+ U 方法计算, 选取 500 eV 作为平面波的截断能, 力收敛标准为 0.03 eV/nm, 能量收敛标准为 1.0×10^{-5} eV, 计算晶胞时采用 Monkhorst-Pack 方案自动生成 $4 \times 18 \times 8$ 的 K 点, 在含有空位缺陷时选择 $4 \times 9 \times 8$ 的 K 点.

3 结果与讨论

3.1 完整晶体

先采用广义梯度近似下 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函进行结构优化和计算, 得出 β -AgVO₃ 晶体带隙值为 1.33 eV, 与实验值 2.11 eV 有较大的差别. 为使计算结果更加可信, 我们采用 GGA+ U 方法进行修正, 通过查询文献 [13] 和取值计算之后, 发现当 V 的 3d 轨道电子的 U 值为 $U_V = 2.7$ eV, Ag 的 4d 轨道电子的 U 值为 $U_{Ag} = 6$ eV 时, 能很好地符合实验值.

分别利用 GGA 和 GGA+ U 方法得出的 β -AgVO₃ 完整晶体的晶格常数和带隙值见表 1, 表中同时列出了各项的实验结果 [8]. 从表 1 可以看出, GGA+ U 方法得到的晶格常数与带隙值更接近实验值. 图 1 分别给出了 GGA 和 GGA+ U 方法计算得到的态密度图, 可以看出完整晶体 β -AgVO₃ 的带隙由 1.33 eV 变为 2.11 eV, 两种方法计算得出的价带顶能级都是由 Ag-4d 和 O-2p 杂化形成, 导带底的能级都由 V-3d 轨道提供, 与之前文献 [5] 计算结果相一致, 说明本文计算方法的合理性. 对比 GGA+ U 方法与 GGA 方法, GGA+ U 方法能更好地符合实验值, 之后的计算都是在 GGA+ U 方法下进行.

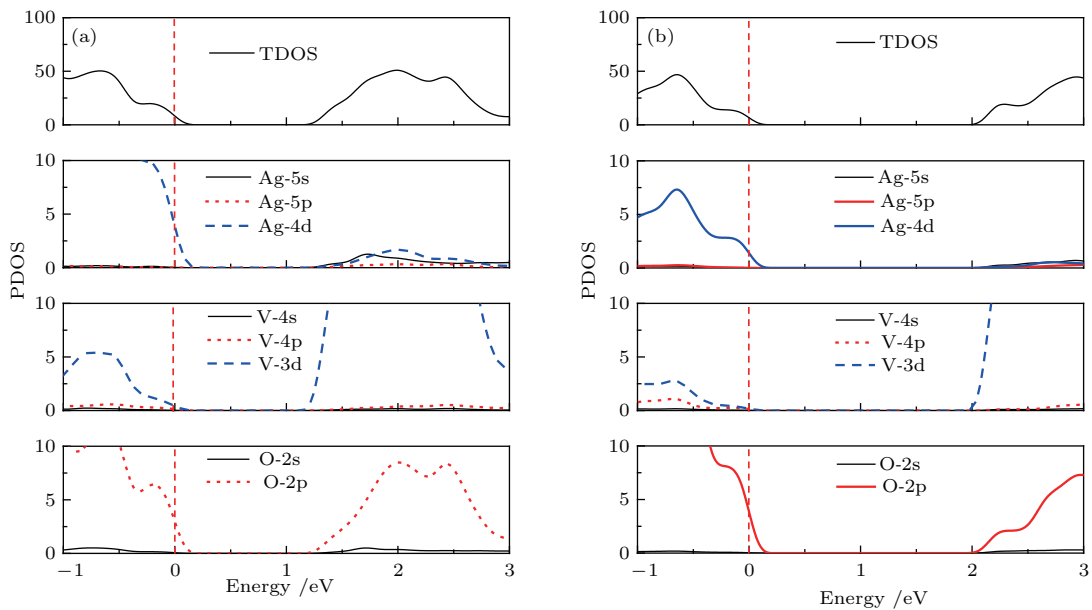


图 1 (网刊彩色) β -AgVO₃ 完整晶体的态密度图 (a) GGA 方法; (b) GGA+ U 方法

Fig. 1. (color online) Calculated density of states for perfect β -AgVO₃ obtained by the (a) GGA and (b) GGA+ U methods, respectively.

表1 GGA方法和GGA+U方法得出的 β -AgVO₃晶体的晶格常数和带隙值

Table 1. Calculated lattice parameters and band gap of β -AgVO₃ obtained by the GGA and GGA+U methods, respectively.

	GGA	GGA+U	Exp [8]
$a/\text{\AA}$	18.363	18.330	18.069
$b/\text{\AA}$	3.569	3.605	3.590
$c/\text{\AA}$	8.200	8.172	8.013
$\beta/(\text{^\circ})$	105.03	104.48	104.45
E_g/eV	1.33	2.11	2.11

3.2 空位形成能计算

我们计算了不同位点的V_{Ag}和V_O的形成能,找出形成能最低的位点来确定空位在晶体中的形成位置. Ag空位和O空位形成能分别用 $E_{\text{Ag},f}$ 和 $E_{\text{O},f}$ 表示:

$$E_{\text{Ag},f} = E_{(\text{Ag},\text{defect})} - E_{(\text{perfect})} + nE_{(\text{Ag})}, \quad (1)$$

$$E_{\text{O},f} = E_{(\text{O},\text{defect})} - E_{(\text{perfect})} + \frac{1}{2}mE_{(\text{O}_2)}, \quad (2)$$

其中, $E_{(\text{Ag},\text{defect})}$ 和 $E_{(\text{O},\text{defect})}$ 分别为含有Ag空位和O空位时缺陷体系的总能量, $E_{(\text{perfect})}$ 是完整晶体 β -AgVO₃的总能量, $E_{(\text{Ag})}$ 是金属Ag单质的能量, $E_{(\text{O}_2)}$ 是O₂的能量, n 代表完整晶体中去掉的Ag原子个数, m 代表在完整晶体中去掉的O原子个数. 本文选择 n 和 m 均为1进行计算.

我们首先对Ag原子的位点进行分类,图2(a)是 β -AgVO₃晶胞的球棍模型,图2(b)是 β -AgVO₃晶胞的多面体模型. 通过图2(b)可以发现, β -AgVO₃晶胞中有四个不同的Ag位点^[14],记为Ag1, Ag2, Ag3和Ag4. Ag1的周围有6个O原子,Ag2, Ag3周围各有5个O原子,Ag4周围有7个O原子. 由于Ag4的存在,破坏了体系的中心对称性,使得Ag2原子和Ag3原子不同. 而O原子的个数较多,有12个,这里不一一指出. 本文计算了包括4个不同的Ag位点和12个不同的O位点的形成能.

表2和表3分别列出了不同V_{Ag}和不同V_O的缺陷形成能. 由表2可以得出Ag3空位的总能量最低,对应形成能最低,表明了Ag3空位在晶体中最容易形成,并且Ag2空位和Ag3空位的形成能相差较小,原因是Ag2和Ag3周围的环境类似,而Ag4空位形成能最高,说明Ag4空位最难形成. 文献^[11]已得到类似的结果:在 β -AgVO₃晶体中Ag纳米颗粒的产生较容易由Ag2原子和Ag3原子聚

集而成,Ag4原子最难在晶体中脱离. 从表3中我们可以得到O1空位形成能最低,说明O1空位更容易在晶体中形成. 另外,对比表2和表3,可以看出 $E_{\text{Ag},f}$ 比 $E_{\text{O},f}$ 更低,表明在 β -AgVO₃晶体中V_{Ag}比V_O更容易形成,晶体中应存在有较多的V_{Ag}.

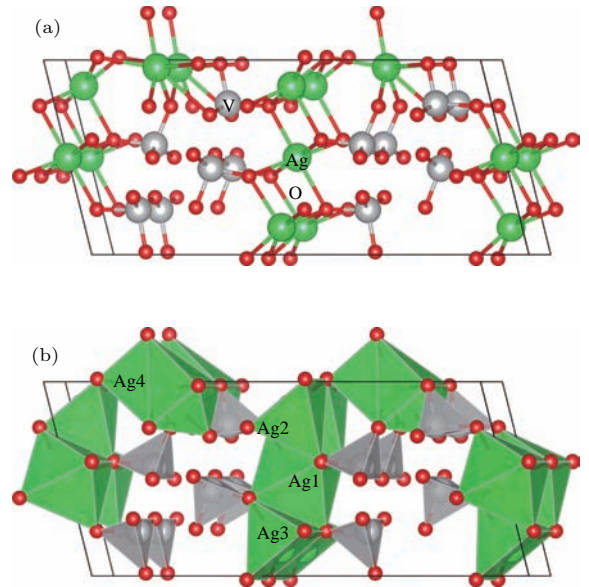


图2 (网刊彩色) (a) β -AgVO₃的球棍模型; (b) β -AgVO₃的多面体模型; 绿色小球为Ag原子, 灰色小球为V原子, 红色小球为O原子

Fig. 2. (color online) (a) Ball-and-stick model of β -AgVO₃; (b) polyhedral model of β -AgVO₃. The Green, grey and red balls represent Ag, V and O atoms, respectively.

表2 不同V_{Ag}位点的 β -AgVO₃的总能和形成能
Table 2. Total energies and formation energies of β -AgVO₃ with different Ag vacancies.

位点	$E_{\text{defect}}/\text{eV}$	$E_{\text{Ag},f}/\text{eV}$
Ag1	-479.222	1.795
Ag2	-479.386	1.631
Ag3	-479.399	1.618
Ag4	-479.101	1.916

表3 不同V_O位点的 β -AgVO₃的总能和形成能
Table 3. Total energies and formation energies of β -AgVO₃ with different O vacancies.

位点	$E_{\text{defect}}/\text{eV}$	$E_{\text{O},f}/\text{eV}$	位点	$E_{\text{defect}}/\text{eV}$	$E_{\text{O},f}/\text{eV}$
O1	-473.917	3.585	O7	-473.630	3.870
O2	-473.653	3.847	O8	-473.232	4.238
O3	-473.323	4.177	O9	-472.990	4.510
O4	-473.627	3.873	O10	-473.870	3.630
O5	-473.204	4.296	O11	-473.484	4.016
O6	-472.971	4.529	O12	-473.324	4.176

3.3 电子结构分析

我们接下来对含有 Ag3 空位、O1 空位和 Ag3-O1 双空位的 β -AgVO₃ 的超晶胞模型做了进一步的计算, 以探究空位缺陷对晶体的电子结构影响. 图 3 是 Ag3 空位、O1 空位和 Ag3-O1 双空位的 β -AgVO₃ 超晶胞模型.

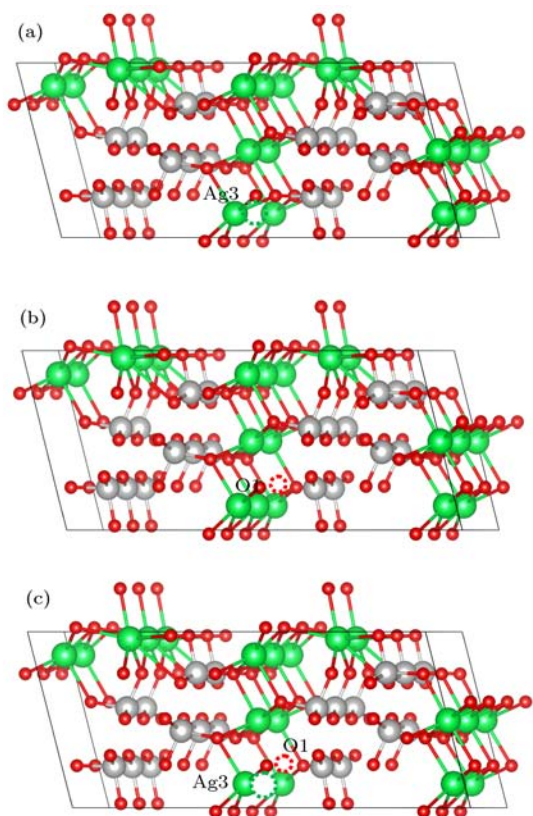


图 3 (网刊彩色) 含有空位缺陷的 β -AgVO₃ 超晶胞模型 (a) Ag3 空位; (b) O1 空位; (c) Ag3-O1 双空位
Fig. 3. (color online) The supercell models of β -AgVO₃ with vacancy defect: (a) Ag3 vacancy; (b) O1 vacancy; (c) Ag3-O1 bivacancy defect.

基于前面对空位形成难易程度的讨论, 我们分析了 Ag3 空位、O1 空位与 Ag3-O1 双空位对 β -AgVO₃ 电子结构性质的影响. 图 4(a), (c), (e) 和 (g) 分别为完整的、含有一个 Ag3 空位、含有一个 O1 空位及含有 Ag3-O1 双空位的 β -AgVO₃ 晶体能带结构, 图中红色虚线表示费米能级, 并且调整为 0 eV; 图 4(b), (d), (f) 和 (h) 为对应的态密度图. 我们计算得到完整的 β -AgVO₃ 晶体带隙为 2.11 eV (如图 4(a)), 与文献 [8] 结果符合得比较好. 从图 4(c) 可以看出, 引入 Ag3 空位后, 费米能级下

移穿过 Ag-4d 和 O-2p 轨道, β -AgVO₃ 呈现 p-型半导体性质; 由于价带顶处能级的分裂以及空位杂质能级的出现, 价带顶能级相比于完整 β -AgVO₃ 晶体有一定的上升, 导致带隙稍微减小 (2.00 eV). 同样, 从图 4(e) 我们得到引入 O1 空位后, 费米能级上移穿过 V-3d 轨道, β -AgVO₃ 呈现 n-型半导体性质; 由于 O1 空位缺陷的存在, V-3d 能级出现分裂导致带隙降低 (1.90 eV). 当引入 Ag3-O1 双空位后, 费米能级上移穿过 V-3d 轨道, β -AgVO₃ 晶体呈现 n-型半导体性质, 带隙减小为 1.70 eV. 通过前文的分析我们已经知道, Ag 空位的形成能比 O 空位低, 说明在 β -AgVO₃ 中更容易出现 Ag 空位, 所以 β -AgVO₃ 一般表现为 p-型半导体性质, 这与实验证明 β -AgVO₃ 是 p-型半导体 [10] 相符. 比较图 4(b), (d), (f) 和 (h) 所示态密度图可以看出, 空位的引入对价带顶和导带底态密度影响不大, 价带顶都是由 Ag-4d 和 O-2p 杂化形成, 导带底主要由 V-3d 轨道提供.

3.4 Bader 电荷分析

空位体系费米能级的移动意味着空位缺陷的存在使得 β -AgVO₃ 晶体中发生了电荷转移, 我们可以通过 Bader 电荷来进行分析, 图 5(a)—(c) 分别给出了含有 V_{Ag}, V_O 和 V_{Ag-O} 缺陷的 β -AgVO₃ 晶体的差分电荷密度图, 可以看到主要是空位周围的原子发生了电荷重新分布. 为了定量地分析电荷转移量, 分别对 V_{Ag}, V_O 和 V_{Ag-O} 空位周围的原子进行了 Bader 电荷分析. 当 Ag3 空位存在时, 主要是空位周围的 Ag 原子和 O 原子的电荷分布发生了变化. 与完整的 β -AgVO₃ 晶体相比, 空位周围的 Ag 原子和 O 原子的电荷量都有所减少, 表 4 列出了完整 β -AgVO₃ 晶体和 Ag3 空位存在时晶体中相应 O 原子和 Ag 原子外围电子层电荷量的变化情况. 当 O1 空位存在时, 空位周围的 O, Ag 和 V 原子都有不同程度的电荷转移, 与完整的 β -AgVO₃ 晶体相比, O1 空位周围的 O, Ag 和 V 原子的电荷量都有所增加, 各原子外围电子层电荷量及与完整 β -AgVO₃ 晶体的对照情况见表 5. 当 Ag3-O1 双空位存在时, 空位周围的 V 原子和 O 原子的电荷量有所增大, 各原子外围电子层电荷量与完整晶体的对照情况见表 6.

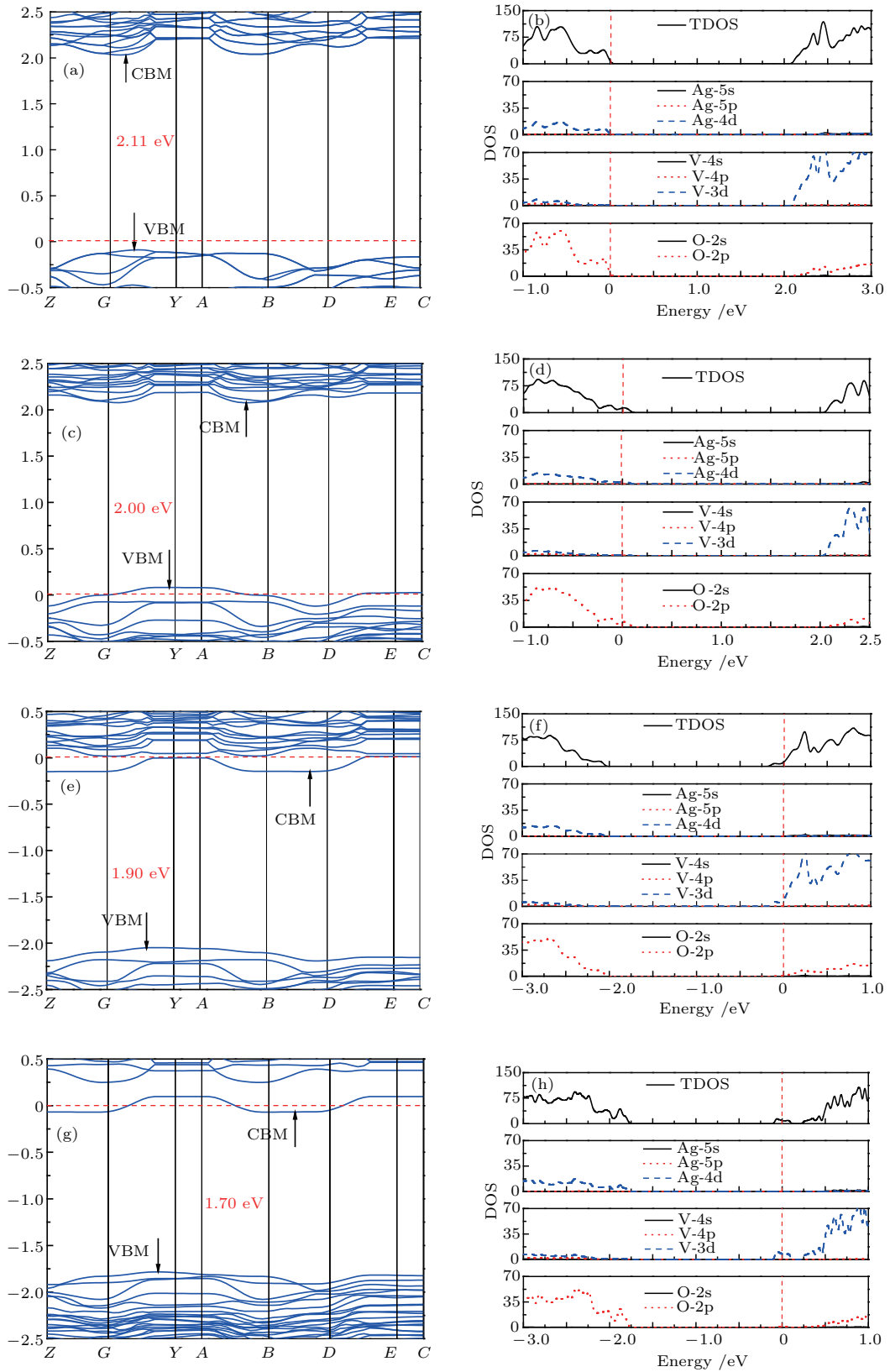


图4 (网刊彩色) 晶体的能带结构和态密度图 (a), (b) β - AgVO_3 晶体; (c), (d) 含有 Ag_3 空位的 β - AgVO_3 晶体; (e), (f) 含有 O_1 空位的 β - AgVO_3 晶体; (g), (h) 含有 Ag_3 - O_1 双空位的 β - AgVO_3 晶体

Fig. 4. (color online) Calculated band structure and density of states for β - AgVO_3 : (a), (b) No defect; (c), (d) with Ag_3 vacancy; (e), (f) with O_1 vacancy; (g), (h) with Ag_3 - O_1 bivacancy.

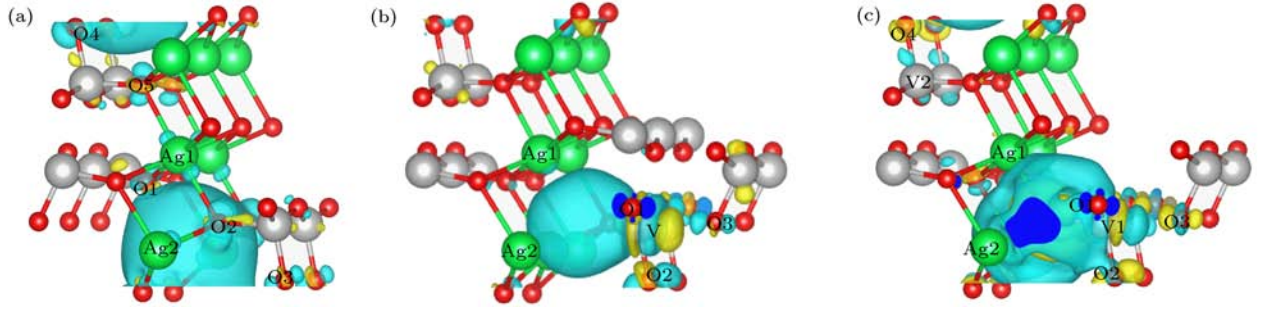


图5 (网刊彩色) (a) Ag3空位, (b) O1空位和 (c) Ag3-O1双空位周围的差分电荷密度分布 (图中的电荷密度等高值选取0.003 e/Å³, 蓝色代表失去电子, 黄色代表得到电子)

Fig. 5. (color online) Calculated partial charge density distributions around the (a) V_{Ag} defect, (b) V_O defect and (c) V_{Ag-O} defect. An isovalue of 0.003 e/Å³ is used, and the blue and yellow isosurfaces represent negative and positive values of electron density in space, respectively.

表4 Ag3空位周围原子的外层电子分布变化

Table 4. Outer electron distributions in the atoms around Ag3 vacancy.

原子	Q_{AgVO_3}/e	$Q_{\text{V}_{\text{Ag}}}/e$	电子转移/e
O1	6.814	6.805	-0.009
O2	6.824	6.758	-0.066
O3	6.819	6.804	-0.015
O4	6.818	6.749	-0.069
O5	6.823	6.806	-0.017
Ag1	10.313	10.282	-0.105
Ag2	10.328	10.326	-0.002

表5 O1空位周围原子的外层电子分布变化

Table 5. Outer electron distributions in the atoms around O1 vacancy.

原子	Q_{AgVO_3}/e	Q_{V_O}/e	电子转移/e
Ag1	10.313	10.359	0.046
Ag2	10.328	10.388	0.060
V	3.030	3.117	0.087
O1	6.965	7.003	0.038
O2	6.819	6.848	0.029
O3	6.811	6.890	0.089

表6 Ag3-O1双空位周围原子的外层电子分布变化

Table 6. Outer electron distributions in the atoms around Ag3-O1 bivacancy.

原子	Q_{AgVO_3}/e	Q_{V_O}/e	电子转移/e
Ag1	10.313	10.312	-0.001
Ag2	10.328	10.329	0.001
V1	3.030	3.089	0.059
V2	3.044	3.047	0.003
O1	6.965	6.983	0.018
O2	6.819	6.819	0
O3	6.811	6.887	0.077
O4	6.818	6.864	0.046

3.5 吸收光谱分析

电磁波在介质中传播, 当需要考虑吸收影响时, 介电函数要用复数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来描述, 可以利用计算占据态和非占据态波函数的矩阵元素得到介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ [15,16]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \sum_{V,C} \int_{\text{BZ}} d^3K \frac{2}{(2\pi)^3} |e \cdot M_{CV}(K)|^2 \times \delta(E_C(K) - E_V(K) - \hbar\omega), \quad (3)$$

式中, 下标 C, V 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区, K 为倒格矢, $|M_{CV}(K)|$ 为动量矩阵元, ω 为角频率, $E_C(K)$ 和 $E_V(K)$ 分别为导带和价带的本征能级. 而介电函数实部 $\epsilon_1(\omega)$ 则可以利用 Kramers-Kronig 色散关系求出 [17]. 吸收系数 $\alpha(\omega)$ 可以用 $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 推导得出

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

本文分别计算了完整晶体 β -AgVO₃、含有 Ag3空位、含有 O1空位和含有 Ag3-O1双空位的 β -AgVO₃ 超胞体系下的吸收光谱分布结果如图6所示, 本文计算结果与 β -AgVO₃ 晶体的紫外可见吸收光谱实验结果 [8] 符合得很好. 当光子能量大于 2.11 eV 后, 吸收系数开始增大, 根据能带结构和态密度分析可知, 这是由于 Ag-4d 和 O-2p (价带顶) 到 V-3d(导带底) 跃迁产生. 分析图6可知, 含有 V_{Ag}, V_O 和 V_{Ag-O} 缺陷体系与完整体系相比, 在可见光范围内没有明显的改变, 原因是由于 Ag3空位和 O1空位的存在对体系的带隙影响并不大. 但需要注意的是, 含有 O1空位和 Ag3-O1双空位体系在红外线波段内有明显的响应, 这与之前的能带图符合得很好, 费米能级上移进入导带, 费米能级下

的V-3d轨道电子只需吸收较少的能量就能发生带间跃迁.

感谢太原理工大学科学云计算中心提供支持.

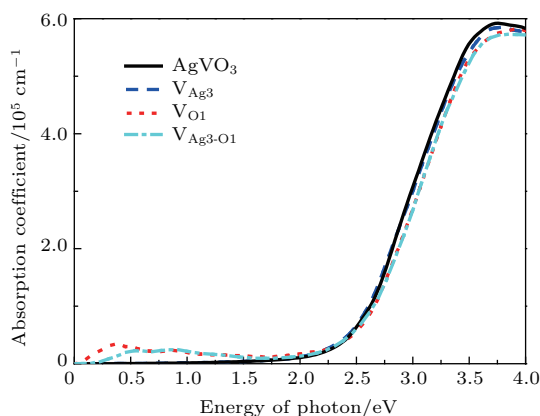


图6 (网刊彩色) β -AgVO₃, V_{Ag3}, V_{O1} 和 V_{Ag3-O1} 的吸收光谱

Fig. 6. (color online) The absorption spectra for β -AgVO₃, V_{Ag3}, V_{O1} and V_{Ag3-O1}.

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法研究了 β -AgVO₃中Ag空位、O空位和Ag-O双空位对其电子结构性质及光吸收性质的影响. 在GGA+ U 方法中, 我们确定了V的 U 值为2.7 eV, Ag的 U 值为6 eV. 通过比较不同Ag空位和O空位的形成能, 发现 β -AgVO₃中主要形成Ag3空位和O1空位, 并且Ag空位较O空位更容易形成. 计算得到无缺陷的完整 β -AgVO₃带隙为2.11 eV; 当引入Ag3空位时, β -AgVO₃带隙减少到2.00 eV, 呈现p-型半导体性质; 当引入O1空位时, β -AgVO₃带隙减少到1.90 eV, 呈现n-型半导体性质. 通过对吸收光谱分析, 我们发现Ag3空位的存在对 β -AgVO₃晶体在可见光范围内的光吸收影响不大, 而O1空位和Ag3-O1双空位的存在会使晶体在红外波段有较明显的光响应.

参考文献

- [1] Zeng H, Wang Q, Rao Y 2015 *RSC Adv.* **5** 3011
- [2] Liang S, Zhou J, Zhang X, Tang Y, Fang G, Chen T, Tan X 2013 *Cryst. Eng. Comm.* **15** 9869
- [3] Holtz R D, Lima B A, Souza Filho A G, Brocchi M, Alves O L 2012 *Nanomedicine* **8** 935
- [4] Mai L, Xu L, Gao Q, Han C, Hu B, Pi Y 2010 *Nano Lett.* **10** 2604
- [5] Zhao W, Guo Y, Wang S, He H, Sun C, Yang S 2015 *Appl. Catal. B* **165** 335
- [6] Zhao W, Liang F, Jin Z M, Shi X B, Yin P H, Wang X R, Sun C, Gao Z Q, Liao L S 2014 *Mater. Chem. A* **2** 13226
- [7] Liang S, Zhou J, Pan A, Zhang X, Tang Y, Tan X, Chen T, Wu R 2013 *Power Sources* **228** 178
- [8] Ju P, Fan H, Zhang B, Shang K, Liu T, Ai S, Zhang D 2013 *Sep. Purif. Technol.* **109** 107
- [9] Kittaka S, Matsuno K, Akashi H 1999 *Solid State Chem.* **142** 360
- [10] Feng M, Luo L B, Nie B, Yu S H 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 5116
- [11] de Oliveira R C, Assis M, Teixeira M M, da Silva M D P, Li M S, Andres J, Gracia L, Longo E 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 12254
- [12] Sui P F, Dai Z H, Zhang X L, Zhao Y C 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 077101
- [13] Solovyev I V, Dederichs P H 1994 *Phys. Rev. B* **50** 16861
- [14] Rozier P, Savariault J M, Galy J 1996 *Solid State Chem.* **122** 303
- [15] Shen X C 2002 *The Spectrum and Optical Property of Semiconductor* (Beijing: Science Press) p77 (in Chinese) [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质 (北京: 科学出版社) 第77页]
- [16] Shen J, Wei B, Zhou J, Shen S Z, Xue G J, Liu H X, Chen W 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 217801 (in Chinese) [沈杰, 魏宾, 周静, Shen Shirley Zhiqi, 薛广杰, 刘韩星, 陈文 2015 物理学报 **64** 217801]
- [17] Sun J, Wang H T, He J L, Tian Y J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125132

Electronic structure and optical absorption properties of β -AgVO₃ with vacancy defects*

Ren Chao Li Xiu-Yan[†] Luo Quan-Wei Liu Rui-Ping Yang Zhi Xu Li-Chun

(College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

(Received 18 March 2017; revised manuscript received 15 May 2017)

Abstract

Semiconductor photocatalysts have received much attention due to their applications of wastewater treatment and air purification. The monoclinic β -AgVO₃, which has narrow band gap (2.11 eV) and can respond to visible light, has been considered as one of the promising semiconductor photocatalysts. The vacancy defects always exist in β -AgVO₃ prepared under the conventional synthesis conditions and have important influences on the structure and properties of β -AgVO₃. Systematic theoretical study of the vacancy defects in β -AgVO₃ is still lacking. In this paper, using density functional theory plus U (DFT+ U) approach, the Ag vacancy, O vacancy and Ag-O bivacancy in β -AgVO₃ are studied. The formation energy, band structure, differential charge density and optical absorption spectrum of β -AgVO₃ with vacancy defects are carefully investigated. When the U values are chosen as 6 eV and 2.7 eV for the Ag-4d and V-3d electrons respectively, the reasonable lattice parameters and band gap value can be obtained for β -AgVO₃. By comparing the formation energies of different Ag and O vacancies, we find that the dominating vacancy defects in β -AgVO₃ are Ag3 and O1 vacancies, and the formation of Ag vacancy is much easier than that of O vacancy. The analyses of the total and partial density of states indicate that the conduction band arises mainly from V-3d orbit, and the valence band is mainly composed of Ag-4d and O-2p states for β -AgVO₃. With Ag3 vacancy, O1 vacancy or Ag3-O1 bivacancy, the band gaps of β -AgVO₃ all decrease in different degrees. The Ag3 vacancy behaves as p-type donor, allowing the Fermi level to shift down to the valence band maximum. However, O1 vacancy and Ag3-O1 bivacancy both act as n-type donors, and the Fermi level shifts to the conduction band minimum. The change of the Fermi level for the vacancy defect systems also means that the charge transfer occurs among the atoms around the vacancy, which is analyzed by calculating the differential charge density. The Ag3 vacancy and O1 vacancy have little effects on the light absorption of β -AgVO₃ in the range of visible light, while O1 vacancy and Ag3-O1 bivacancy in β -AgVO₃ cause the obvious absorption of light in the near infrared region.

Keywords: β -AgVO₃, density functional theory, electronic structure, light absorption

PACS: 71.20.-b, 71.15.-m, 71.15.Mb, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.66.157101

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1510132, 51401142, 11604235) and the Natural Science Foundation of Shanxi, China (Grant Nos. 2015021027, 2016021030).

[†] Corresponding author. E-mail: lixuayan@tyut.edu.cn