

$\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 电子及能带结构的第一性原理研究

房玉真 孔祥晋 王东亭 崔守鑫 刘军海

First principle study of electron and band structure of $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$

Fang Yu-Zhen Kong Xiang-Jin Wang Dong-Ting Cui Shou-Xin Liu Jun-Hai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 117101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172644

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172644>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

空位缺陷对 $\beta\text{-AgVO}_3$ 电子结构和光吸收性能的影响

Electronic structure and optical absorption properties of $\beta\text{-AgVO}_3$ with vacancy defects

物理学报.2017, 66(15): 157101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.157101>

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>

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>

$\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 电子及能带结构的 第一性原理研究*

房玉真¹⁾ 孔祥晋¹⁾ 王东亭¹⁾ 崔守鑫²⁾ 刘军海^{1)†}

1) (聊城大学化学化工学院, 聊城 252059)

2) (聊城大学物理科学与信息工程学院, 聊城 252059)

(2017年12月13日收到; 2018年2月17日收到修改稿)

采用基于第一性原理的赝势平面波方法, 研究了 ABO_3 钙钛矿复合氧化物 BaTiO_3 中 A 位离子被 Bi 原子取代后对其构型、电子及能带结构的影响. 计算结果表明, Bi 取代 Ba 之后会降低 BaTiO_3 的对称性, 空间点群随着取代量的变化而变化, 结合能逐渐降低. 通过能带结构的计算发现 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 为直接带隙型半导体. Bi 的取代可调节 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的禁带宽度, 从 $x = 0.125$ 到 $x = 0.625$ 时, Bi 的取代量越大, 其带隙越宽, 吸收光谱蓝移. $x > 0.625$ 时, 禁带宽度又逐渐减小, 吸收光谱红移. 由态密度图可看出, 其价带顶主要是 O-2p 与 Bi-6s 态杂化而成, 导带底主要由 Ti-3d 态构成.

关键词: $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$, 结合能, 电子结构, 光吸收谱

PACS: 71.20.-b, 73.20.At, 77.55.fe, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.67.20172644

1 引言

目前, 光催化技术是一种全新的“绿色技术”^[1]. 其中研究较深入的 TiO_2 系列光催化尚存在一些关键科学技术难题, 如二氧化钛的禁带宽度 ($E_g = 3.2$ eV) 过宽, 太阳能利用率低^[2]等. 近几年的研究发现, 钙钛矿结构的光催化剂具有合适的禁带宽度和良好的化学稳定性, 对可见光反应响应良好. 报道较多的如铁酸铋 ($E_g = 2.2\text{—}2.8$ eV)^[3]、钛酸铋 ($E_g = 2.6\text{—}2.8$ eV)^[4], 正在尝试着用于光催化分解水制氢、降解有机染料、光降解有机污染物等重要光催化过程^[5,6].

在 ABO_3 钙钛矿复合氧化物结构中, A 位的稀土元素一般无催化活性, 大多数只是作为晶体稳定点阵的组成部分. B 位元素可作为活性位起催化作用, 研究发现单独 B 位元素的氧化物与 ABO_3 的活性几乎处于同一级别^[7], 但是若对 A 位或 B 位上的

金属离子部分取代, 它仍然可以保持原来的钙钛矿结构不变, 但会形成阳离子的反常价态, 并形成点缺陷或氧空位影响钙钛矿复合氧化物的电子结构及传递性质, 从而影响其催化活性.

BaTiO_3 是一种典型具有铁电性的钙钛矿复合氧化物, 除铁电性之外, 还具有良好的高介电常数和大的电光系数^[8], 经特定的元素改性之后, 还具有较好的光催化降解活性^[9], 如可降解并矿化包括甲基红、甲基橙和亚甲基蓝在内的多种有机染料^[10–12]. 但是, 纯的 BaTiO_3 钙钛矿复合氧化物带隙较宽, 仅能被紫外光所激发. 同时, 在向表面迁移的过程中光生电荷较容易复合, 这些不足降低了 BaTiO_3 的光催化效果, 并限制了 BaTiO_3 光催化剂的应用. 而钙钛矿结构的铋基 $3d$ 过渡金属氧化物具有丰富的磁学、电学和光学性质^[13,14], 研究也表明铋基钙钛矿结构具有合适的禁带宽度和良好的化学稳定性, 对可见光反应响应良

* 山东省自然科学基金(批准号: ZR2015PB015)和国家自然科学基金(批准号: 21406103)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jhliu@lcu.edu.cn

好^[15,16]. Bi—Ti—O 结合除了可形成 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ^[17-19] 等多种晶相结构的氧化物外, 在一定的条件下, 也可形成 BiTiO_3 结构^[20]. 因此基于 TiO_2 优异的光催化性能和钙钛矿独特可剪裁且本身禁带较窄的结构特点, 期望通过 Bi 掺杂实现对钙钛矿 BaTiO_3 能隙的调控, Bi 取代后会影响 BaTiO_3 的导带和价带, 并可能会引起晶格中的点缺陷和氧空位. 点缺陷的存在会形成局域能级, 将有利于电子-空穴对的产生; 氧空位可以成为光生电子的陷阱, 延长其寿命, 减小电子-空穴的复合率, 从而可能有效改善 BaTiO_3 对有机污染物的降解活性.

密度泛函理论的第一性原理计算是模拟多体系统电子结构的有效方法^[21-23]. 关于钙钛矿材料的电子能带结构及光学吸收性质, 除了通过实验直接测定外, 还可以采用理论计算的方法进行较为精确的计算. 随着有机无机杂化钙钛矿(如 MAPbI_3) 成为光伏运用的新型活性材料, 寻找新型环境友好的无铅钙钛矿结构光伏材料成为了研究热点. Zhao 等^[24-27] 采用第一性原理计算了 Ge 基、Sn 基无铅钙钛矿的电子结构以及光学吸收性能和载流子迁移率等性质, 预测它们将是具有前途的光伏材料.

本文基于赝势平面波的方法, 选取 B 位含 Ti 的 BaTiO_3 为研究对象, 通过 Bi 元素对钛酸钡 A 位上的 Ba 部分取代, 对取代后的 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 复合氧化物电子及能带结构进行第一原理性分析. 考察不同 Bi 取代量对 BaTiO_3 钙钛矿催化剂的能带调控规律以及对其电子结构和光学性质的影响, 这将有助于预测该材料在光催化领域的性能特点及应用领域.

2 计算方法及模型

2.1 计算方法

采用基于第一性原理的赝势平面波方法进行计算, 由 Material Studio 软件中的 CASTEP 模块完成^[28,29]. 选取广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew-Wang (PW91) 作为交换关联势, 采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno^[30] 算法对 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.625, 0.750, 0.875$) 8 种晶体结构模型进

行优化. 利用周期性边界条件, 采用超软赝势描述芯电子与价电子之间的相互作用, 其中平面波的截断能 E_{cut} 取为 340 eV. 选取 O 的 $2s^22p^4$, Ti 的 $3s^23p^63d^24s^2$, Ba 的 $5s^25p^66s^2$, Bi 的 $6s^26p^3$ 组态电子作为价电子, 其余轨道电子为芯电子进行计算. 在布里渊区采用 Monkhorst-Pack 方法选取 $3 \times 3 \times 3$ 的 K 点网格, 保证体系能量在平面波基底水平上的收敛. 在优化 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 结构和计算总能时, 电子结构自洽精度设为每个原子能量收敛至 1×10^{-5} eV, 原子间最大相互作用力为 0.03 eV/Å, 最大应力为 0.05 GPa, 原子最大位移为 0.001 Å.

2.2 理论模型

钙钛矿复合氧化物的命名来源于一种稀有的 CaTiO_3 矿, 其化学组成通常可以用 ABO_3 形式来表达, 本文基于具有 $Pm\bar{3}m$ 立方对称性的典型钙钛矿复合氧化物为结构模型, A 位离子为 Ba^{2+} 或 Bi^{3+} , 分居立方体的 8 个角上, B 位为 Ti^{3+} , 占据晶胞的中心, 氧则位于立方体 6 个面的面心处. 其中 A 位离子有 12 个氧配位, 这些氧离子同时又属于 8 个 BO_6 八面体共享角. 其结构模型可用分子式 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 形式来表达, 如图 1 所示, 图 1(a) 为 BaTiO_3 的理论模型, 图 1(b) 为 $x = 0.125$ 的 $\text{Bi}_{0.125}\text{Ba}_{0.875}\text{TiO}_3$ 理论模型.

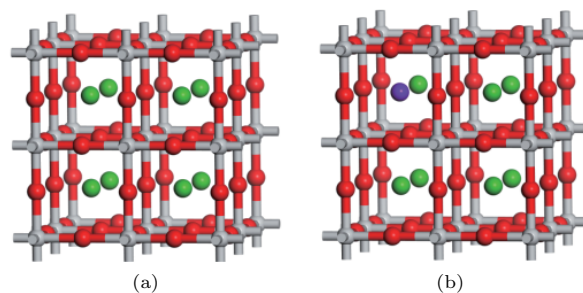


图1 理论模型 (a) BaTiO_3 ; (b) $\text{Bi}_{0.125}\text{Ba}_{0.875}\text{TiO}_3$ (绿色代表 Ba 原子, 红色代表 O 原子, 灰色代表 Ti 原子, 紫色代表 Bi 原子)

Fig. 1. Theoretical models: (a) BaTiO_3 ; (b) $\text{Bi}_{0.125}\text{Ba}_{0.875}\text{TiO}_3$ (green represent Ba atoms, red represent O atoms, gray represent Ti atoms, and purple represent Bi atoms).

3 结果与讨论

3.1 结合能

结合能是用来表征原子之间的结合力强度和相对稳定性的重要基础参数. 通过 CASTEP 模块

对 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0.125, 0.250, 0.375, 0.50, 0.625, 0.750, 0.875$) 进行结构优化, 计算得到稳定构型的晶胞参数及总能量, 各构型的晶格常数, 总能量及结合能列于表 1. 通过 (1) 式计算获得各构型的结合能 [31,32]:

$$\Delta E_{\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3} = xE_{\text{Bi}} + (1-x)E_{\text{Ba}} + E_{\text{Ti}} + 3E_{\text{O}} - E_{\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3}, \quad (1)$$

表 1 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的晶胞参数、总能量及结合能

Table 1. Crystal lattice parameters, total energy and binding energy of $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$.

$\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$	晶胞参数/Å			体积/Å ³	$E_{\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3}/\text{eV}$	$\Delta E_{\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3}/\text{eV}$
	a	b	c			
$x = 0$	8.0600	8.0600	8.0600	523.6144	-28995.7448	42.3292
$x = 0.125$	8.0375	8.0375	8.0375	519.2349	-28442.0371	41.8898
$x = 0.250$	8.0014	8.0014	8.0338	514.3389	-27888.1550	41.4287
$x = 0.375$	8.0276	7.9779	8.0033	512.5625	-27334.1570	40.9530
$x = 0.500$	9.1124	7.8464	7.8251	559.4754	-26782.2078	40.7335
$x = 0.625$	9.3227	9.3185	5.9627	518.0011	-26228.1035	40.2445
$x = 0.750$	9.3382	9.3382	5.9653	520.1860	-25674.5642	39.8262
$x = 0.875$	9.3125	9.3125	5.9843	518.9744	-25122.3041	39.5678

3.2 晶体结构

钙钛矿结构的形成会受到很多因素的限制, 其中最重要的就是要满足容积分子 t 的要求, 如 (2) 式所示:

$$0.8 < t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} < 1.00, \quad (2)$$

其中 t 为容积分子; R_A 为钙钛矿 A 位原子的离子半径; R_B 为钙钛矿 B 位原子的离子半径; R_O 为钙钛矿中 O 原子的离子半径.

Bi 取代之后, $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 构型仍保持钙钛矿结构, 但是随着取代量的增加会出现新的杂质物相. 通过查阅 $O, \text{Ba}, \text{Bi}, \text{Ti}$ 的离子半径, 按照 (2) 式计算发现 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 复合氧化物可形成钙钛矿结构. 将优化后的构型利用 Reflex 模块计算得到了各构型的 X 射线衍射 (XRD) 谱图. 如图 2 所示, 不同取代量的物质的 XRD 图上均有钙钛矿结构的特征衍射峰 ($2\theta = 22.15^\circ, 31.55^\circ, 38.85^\circ, 45.2^\circ, 50.9^\circ, 56.15^\circ, 65.8^\circ, 70.4^\circ, 75.05^\circ, 79.15^\circ$), 这说明各构型均属于典型的钙钛矿结构. 值得指出的是,

其中 $\Delta E_{\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3}$ 为 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的结合能; $E_{\text{Bi}}, E_{\text{Ba}}, E_{\text{Ti}}$ 和 E_{O} 分别为自由的 Bi 原子, Ba 原子, Ti 原子和 O 原子总能量; $E_{\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3}$ 为分子 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的总能量. 根据 (1) 式求出 8 种结构模型的结合能, BaTiO_3 构型结合能较大, 说明钙钛矿结构的钛酸钡较其他结构稳定, Bi 取代后会导致构型能量升高.

当 Bi 的取代量增加后, 可能会形成大量点缺陷或氧空位导致形成非整比化合物. 随着 Bi 取代量的增加, XRD 图谱上出现了一些杂峰 ($2\theta = 11.05^\circ, 24.8^\circ, 33.5^\circ, 46.65^\circ, 57.4^\circ, 62.3^\circ, 76.1^\circ$), 通过对照 PDF 卡片, 发现这些杂峰可能来源于产生的新物相 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (PDF-#73-2184), 当 Bi 的取代量 $x = 0.5$ 时, 新物相 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的特征衍射峰最明显.

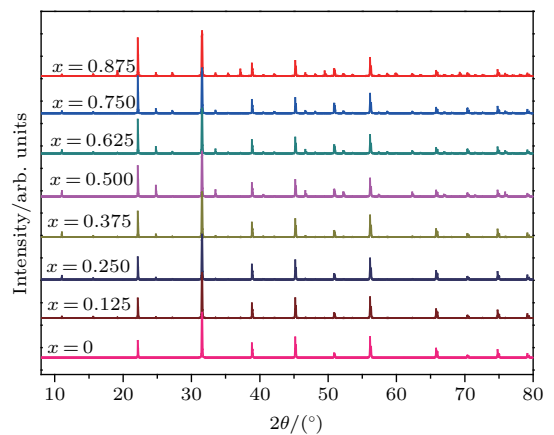


图 2 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的 X 射线粉末衍射图
Fig. 2. X-ray powder diffraction pattern of $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$.

Bi 取代之后 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 钙钛矿复合氧化物的对称性下降. 由于 Bi 与 Ba 的离子半径不同, 且在钙钛矿型复合氧化物中的价态有区别. 因此 Bi 离子取代 Ba 之后, 具有高对称性的晶胞内离子会在平衡位置发生微小的位移, 从而也会使晶胞参数发生一定的变化, 如表 1 所列. 由于 Bi^{3+} 离子半径 (0.130 nm) 小于 Ba^{2+} 离子半径 (0.175 nm), 当 Bi 取代部分 Ba 之后会使 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 晶胞体积减小 ($x = 0.5$ 除外, 可能主要是由于新物相的产生引起的), Bi—O 或 Ba—O 键发生变化; 在取代后的 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 构型中, 八面体 TiO_6 的 Ti 不在中心位置, 由计算结果可知, 当 Bi 的取代量 $x = 0.125, 0.25$ 时, 钙钛矿复合氧化物将从立方原始格子降为四方原始格子, 空间群 $Pm3m$ 转换为 $P4mm$, 随着 Bi 的取代量增加, 对称性进一步降低为 $Pmm2$ (C2V-1) ($x = 0.375$) 和 Pm (CS-1) ($x = 0.5, 0.625, 0.75$); 当取代量 $x = 0.875$ 时, 对称性又变为 $Pmm2$ (C2V-1). Bi 和 Ba 离子半径及价态的不同导致取代后的 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 晶体对称性降低, 杂质物相的生成及结合能减小.

3.3 能带结构

在对钙钛矿结构的 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 能带结构的计算中, 发现布里渊区高对称点方向的能带结构, 价带顶和导带底都位于 G 点处, 说明 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 为直接带隙型半导体. Bi 的取代量从 0 到 0.875, 对应的禁带宽度分别为 1.7605, 1.9611, 2.1432, 2.3717, 2.5935, 2.6928, 2.4782, 1.2463 eV, 具体结果见表 2. 即 A 位离子为 Bi 和 Ba 共同占据时其禁带宽度较宽, $x = 0.625$ 时, 达到最大值 2.6928 eV. 随着掺杂量的继续增加, 带隙又迅速降低.

有效质量是衡量光催化活性的一个重要物理量, 根据半导体能带理论, 空穴或电子的有效质量取决于它们所处状态下的能带结构 $E-k$ 关系, 由不同价带 $E-k$ 关系中能量 E 的二阶微分表征, 即按照 (3) 式计算可得到空穴和电子的有效质量:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2}, \quad (3)$$

其中 m 为空穴或电子的有效质量; \hbar 为普朗克常数.

载流子的浓度是一个与温度、禁带宽度和有效

质量相关的函数, 可表示为

$$n_i = (2.510 \times 10^{19}) \left(\frac{m_n^* m_p^*}{m_0 m_0} \right)^{\frac{3}{4}} \times \left(\frac{T}{300} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{2T}}, \quad (4)$$

其中 n_i 为载流子的浓度; m_n^* 为电子有效质量; m_p^* 为空穴有效质量; m_0 为电子质量; T 为热力学温度; E_g 为禁带宽度.

为了计算有效质量, 建立了价带 $E(k)-k$ 关系模型. 结合计算所得的能带结构图, 对高对称点 G 附近的价带顶和导带底的能带曲线求二阶导数来获得空穴和电子的有效质量 m_p^* 和 m_n^* , 各空穴和电子的有效质量均以电子质量 m_0 为基准. 当 x 从 0 到 0.875, 对应的空穴有效质量 m_p^* 分别为: $3.9386m_0, 2.7745m_0, 2.7652m_0, 2.4210m_0, 3.0975m_0, 1.4471m_0, 1.8092m_0$ 和 $3.1064m_0$; 电子有效质量 m_n^* 分别为: $1.4255m_0, 1.4198m_0, 1.3272m_0, 1.2029m_0, 1.2467m_0, 1.4212m_0, 1.2819m_0$ 和 $1.9006m_0$. 掺杂 Bi 后 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{TiO}_3$ 的空穴及电子有效质量均增加, 这是由于其带隙最小引起的. 而 $\text{Bi}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的空穴有效质量也增加, 可能是由于 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 新物相的形成改变了价带顶和导带底结构的原因. 其他构型中由于 Bi 元素的掺杂均会引起空穴和电子有效质量的变小.

当温度为 300 K 时, 将计算得到的禁带宽度 E_g, m_p^*, m_n^* 结果代入 (4) 式就可以得到该温度下的载流子浓度. 当 x 从 0 到 0.875, 载流子的浓度 n_i 分别为 $1.00 \times 10^{20}, 8.19 \times 10^{19}, 7.67 \times 10^{19}, 6.35 \times 10^{19}, 6.10 \times 10^{19}, 5.20 \times 10^{19}, 5.73 \times 10^{19}$ 和 $1.13 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. 计算发现改变能带的结构, 使带隙变宽可以使载流子浓度减小, 带隙变窄能使载流子浓度增加.

图 3 为 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 沿高对称点的电子能带结构图. 结合表 2 和图 3, 可看出计算所得的带隙较实验值偏小, 出现这种现象是由于采用的计算方法所导致的, 在计算过程中采用 GGA 会导致理论基本带隙宽度比实验值小 30%—50% [34]. 不过其作为一种有效的近似方法, 理论模拟计算得到的结果的相对值还是很准确的, 不影响对能带结构和电子结构规律的观察 [35]. 对比图 3(a) 和图 3(b)—

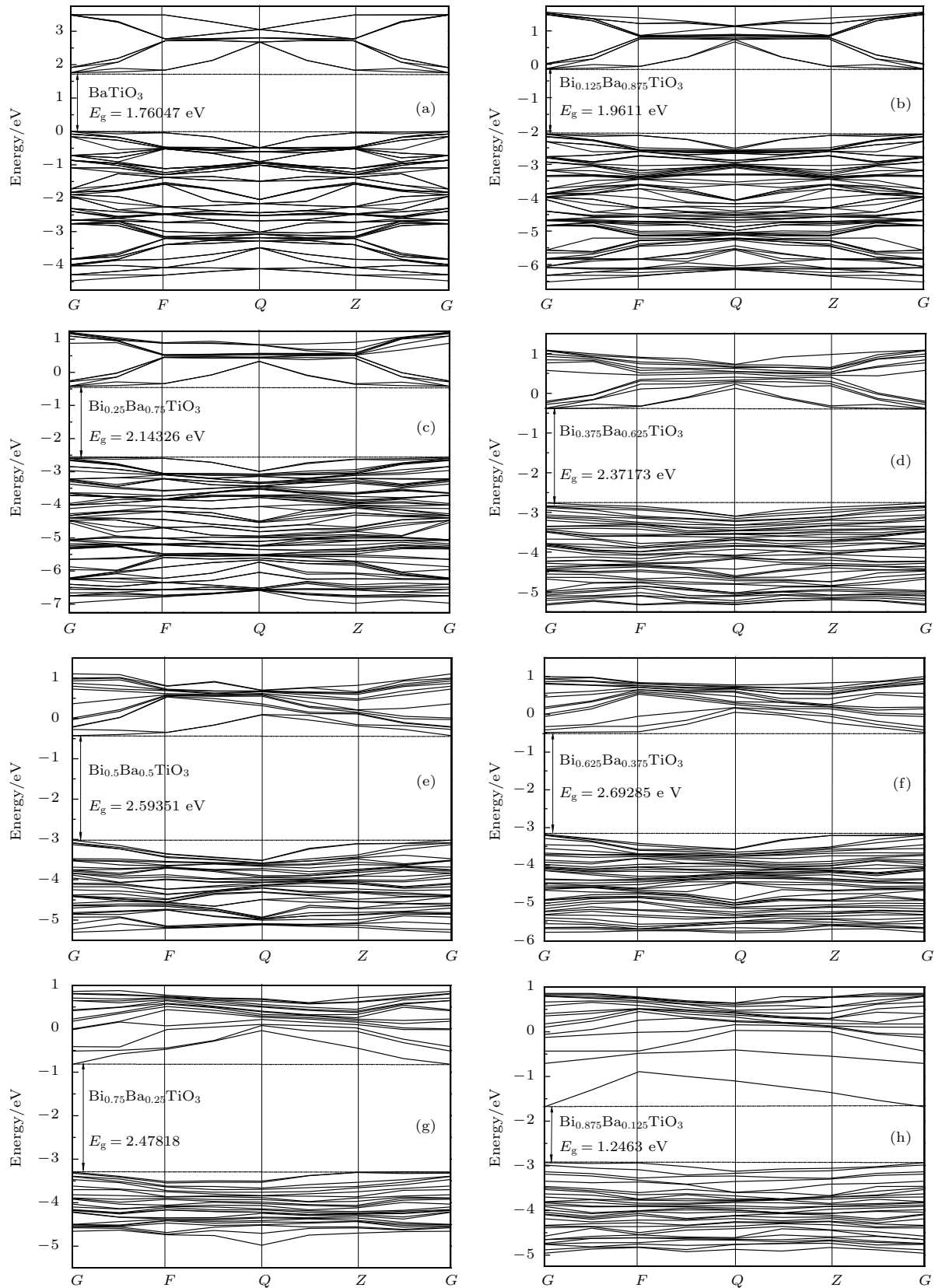


图3 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 沿高对称点的电子能带结构图 (a) $x = 0$; (b) $x = 0.125$; (c) $x = 0.250$; (d) $x = 0.375$; (e) $x = 0.500$; (f) $x = 0.625$; (g) $x = 0.750$; (h) $x = 0.875$

Fig. 3. Electron band structure along a high symmetry point of $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.125$; (c) $x = 0.250$; (d) $x = 0.375$; (e) $x = 0.500$; (f) $x = 0.625$; (g) $x = 0.750$; (h) $x = 0.875$.

表2 Bi_xBa_{1-x}TiO₃ 在价带顶 (VBM)、导带底 (CBM) 的特征能量 (eV) 和禁带宽度 E_g (eV), 高对称 G 点附近的空穴及电子的有效质量 (m_p^* , m_n^*) 以及温度为 300 K 时的载流子浓度 n_i (cm⁻³)

Table 2. Characteristic energy (eV) at the top of the valence band (VBM) and the bottom of the conduction band (CBM), their band width E_g (eV), effective mass of holes (m_p^*) and electrons (m_n^*), and the carrier concentration n_i (cm⁻³) nearby the high symmetry G point of Bi_xBa_{1-x}TiO₃.

构型	$x = 0$	$x = 0.125$	$x = 0.250$	$x = 0.375$	$x = 0.500$	$x = 0.625$	$x = 0.750$	$x = 0.875$
CBM	1.7605	-0.1370	-0.4222	-0.3914	-0.4248	-0.4809	-0.8188	-1.6825
VBM	0	-2.0981	-2.5654	-2.7631	-3.0183	-3.1738	-3.2970	-2.9288
E_g	1.7605	1.9611	2.1432	2.3717	2.5935	2.6928	2.4782	1.2463
E_g^{exp} [33]	3.2	—	—	—	—	—	—	—
m_p^*/m_0	3.9386	2.7745	2.7652	2.4210	3.0975	1.4471	1.8092	3.1064
m_n^*/m_0	1.4255	1.4198	1.3272	1.2029	1.2467	1.4212	1.2819	1.9006
n_i	1.00×10^{20}	8.19×10^{19}	7.67×10^{19}	6.35×10^{19}	6.10×10^{19}	5.20×10^{19}	5.73×10^{19}	1.13×10^{20}

图3(h), 可看出Bi的取代使钙钛矿复合氧化物产生了很多新的表面态, 主要体现在新的杂质能级的形成. 由于铋原子显+3价, 钡显+2价, 当作为施主的Bi原子取代钙钛矿晶格中的Ba原子后, 为了维持钙钛矿复合氧化物的电中性, 会形成一定的缺陷或氧空位[36,37], 导致了杂质能级的形成. 另外, Bi³⁺离子与Ba²⁺离子相比, 它除了满足共价键配位以外, 还可提供一个多余的电子, 这就导致了半导体中导带电子浓度的增加, 载流子增多, 那么掺杂费米能级随即进入导带. 随着取代量的增加, 掺杂费米能级上移越显著, 所产生的杂质能级越多, 且导带底和价带顶均明显下移. Bi取代后引起的载流子增多, 将改善Bi_xBa_{1-x}TiO₃催化剂的光催化性能.

3.4 电子态密度

图4为Bi_xBa_{1-x}TiO₃的电子态密度图, 它反映了各电子态对导带和价带的贡献. 在BaTiO₃构型中, 价带主要是O-2p态的贡献, 导带主要有Ti-3d态贡献, 费米能级位于价带边, 为p型半导体. 当用Bi取代Ba之后, 如在Bi_{0.125}Ba_{0.725}TiO₃结构中, 掺杂费米能级位于导带边, 为n型半导体. 随着Bi掺杂量的增加, 发现费米能级就越深入导带区间, Bi为施主杂质. Bi取代量越高, 导带中就有更多的电子(多数为载流子), 其半金属化合物的特点就越强. 在Bi取代的构型中, 态密度值较BaTiO₃高很多. 对比能带结构图, 这主要是由于Bi取代后导致原钙钛矿晶格产生缺陷或氧空位从而引入了很多新的杂质能级, 其价带区间的态密度除了由O-2p的贡献外, 还有较大部分来自于Bi-6p,

导带区间的态密度主要由Ti-3d态决定, 也有少量Bi-6p和O-2p态电子的贡献.

由图4(a)可知 $x = 0$ 时费米能级在价带附近, 电子的态密度几乎完全来自于Ti-3d和O-2p电子的贡献, 表明Ti-3d和O-2p轨道发生强烈的轨道杂化, Ti原子和O原子之间存在强烈的共价作用, 导带主要由Ti-3d和Ba-5p轨道构成. 因此, BaTiO₃的电子输运性质及载流子类型主要由Ti-3d态、O-2p态和Ba-5p态电子决定.

由图4(b)—图4(h)可知, 在 $x \geq 0.125$ 的构型中, 掺杂费米能级上移至导带附近, 电子的态密度大部分来自Bi-5d, Bi-6s, Bi-6p态电子的贡献, 而价带除了来自于Ti-3d和O-2p外, 还有一部分来自于Bi-6s. 因此, Bi_xBa_{1-x}TiO₃的电子输运性质及载流子类型主要由Ti-3d, O-2p, Bi-6s和Bi-6p电子态电子决定.

3.5 光学性质

采用优化后的构型对Bi_xBa_{1-x}TiO₃进行了光学性质的计算, 获得了如图5所示的吸收光谱. 从图5(a)和图5(b)可看出, BaTiO₃的吸收带峰大约在290 nm附近, 随着Bi取代量的增加, 吸收边发生轻微的蓝移. 当 $x = 0.5$ 时, 吸收边蓝移至200 nm附近. Bi的取代量继续增加, 主吸收峰继而又逐渐红移, 当 $x = 0.875$ 时, 吸收峰红移至230 nm处. 掺杂后的体系与BaTiO₃相比, 峰强度增加, 将有助于紫外光的吸收, 提高紫外光的光催化效果. 值得注意的是, 当Bi的取代量 $x = 0.375, 0.625, 0.750, 0.875$ 时, 在600—800 nm范围内出现较宽的吸收峰, 说明该体系将对可见光有一定的吸收能力.

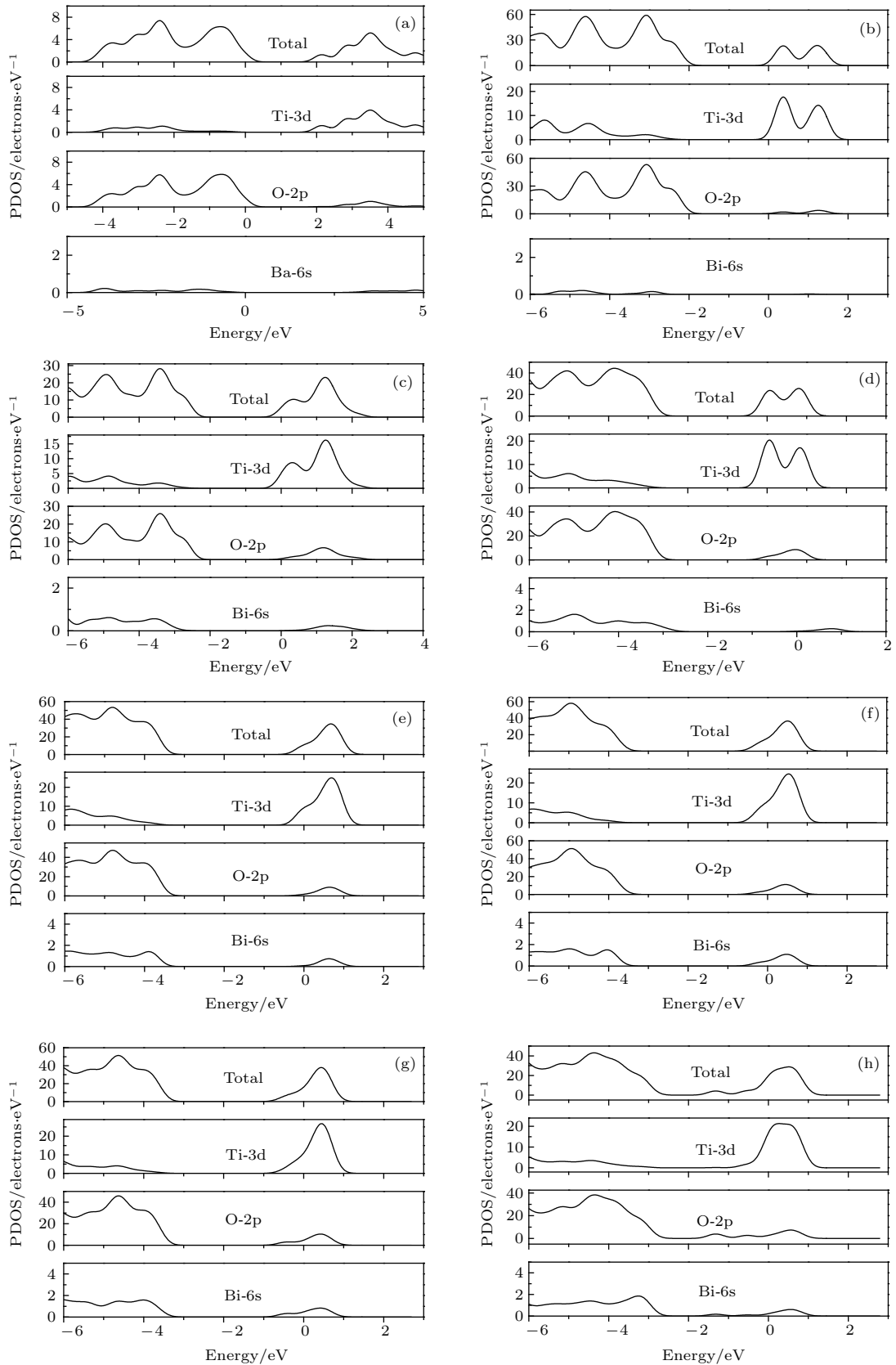


图4 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的电子分态密度(PDOS)图 (a) $x = 0$; (b) $x = 0.125$; (c) $x = 0.250$; (d) $x = 0.375$; (e) $x = 0.500$; (f) $x = 0.625$; (g) $x = 0.750$; (h) $x = 0.875$

Fig. 4. Partial density of electronic states (PDOS) of $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.125$; (c) $x = 0.250$; (d) $x = 0.375$; (e) $x = 0.500$; (f) $x = 0.625$; (g) $x = 0.750$; (h) $x = 0.875$.

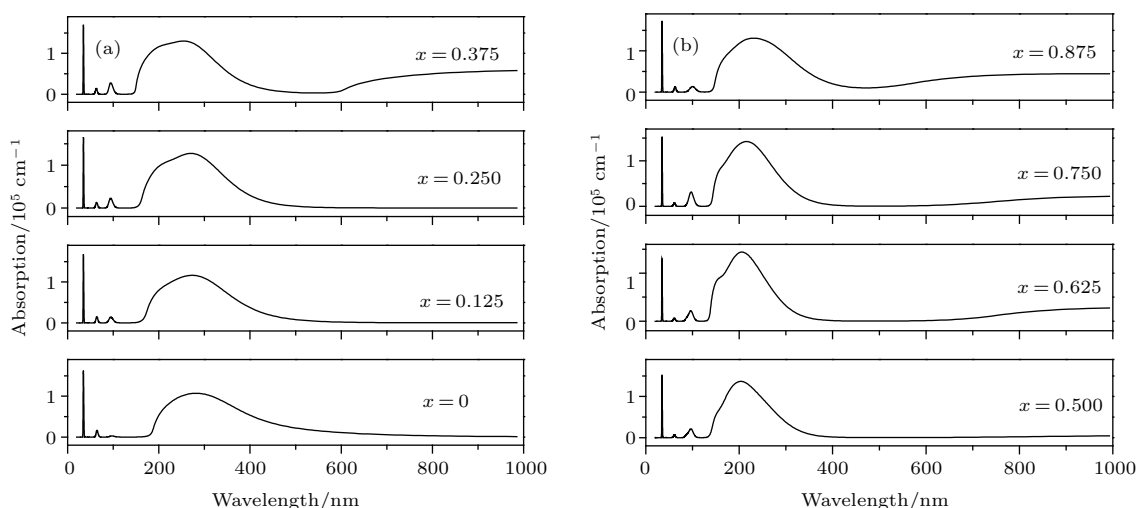


图5 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的光吸收谱 (a) $x = 0, 0.125, 0.250, 0.375$; (b) $x = 0.500, 0.625, 0.750, 0.875$

Fig. 5. Optical absorption spectra of $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$: (a) $x = 0, 0.125, 0.250, 0.375$; (b) $x = 0.500, 0.625, 0.750, 0.875$.

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波的方法, 对 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 晶体结构进行优化. 计算了结合能、能带结构、电子态密度等性质. 对计算结果进行讨论分析, 主要得到以下结论.

1) 在分子 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 中, 当 $x = 0$ 时, 构型结合能较大, 说明未取代的 BaTiO_3 钙钛矿结构较其他组成结构稳定, Bi 的取代会导致钙钛矿结构对称性下降, 当 $x = 0.500$ 时, 体相中除了钙钛矿结构外, 将会有 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 新物相生成.

2) 计算所得 BaTiO_3 的带隙宽度为 1.7605 eV; 当 Bi 取代钛酸钡 A 位离子 Ba 时, 可调节 $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的禁带宽度. 从 $x = 0.125$ 到 $x = 0.625$ 时, Bi 的取代量越大, 其带隙越宽, 当 $x = 0.625$ 时, 禁带宽度到达最大 (2.6928 eV). $x > 0.625$ 时, 禁带宽度又逐渐减小, 当 $x = 0.875$ 时, 其禁带宽度达到最小 (1.2463 eV), 比 BaTiO_3 的带隙宽度还低 0.5142 eV, 预测 Bi 基钙钛矿的能带宽度将低于 Ba 基钙钛矿.

3) $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 是一种直接带隙半导体, 由态密度图可看出, 其价带顶主要是 O-2p 与 Bi-6s 态杂化而成, 导带底主要由 Ti-3d 态构成. 因此, BaTiO_3 的电子输运性质及载流子类型主要由 Ti-3d 态和 O-2p 态电子决定. Bi 取代后, $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的电子输运性质及载流子类型主

要由 Ti-3d, O-2p, Bi-6s, Bi-6p 电子态电子决定, 且态密度值显著增加.

参考文献

- [1] Serpone N, Emeline A V 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 673
- [2] Kazuya N, Akira F 2012 *J. Photoch. Photobi. C: Photoch. Rev.* **13** 169
- [3] Zhu X H, Hang Q M, Xing Z M, Yang Y, Zhu J M, Liu Z G, Ming N B, Zhou P, Song Y, Li Z S, Yu T, Zou Z G 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 2688
- [4] Hou J G, Jiao S Q, Zhu H M 2011 *J. Solid. State. Chem.* **184** 154
- [5] Tayyebbeh S, Byeong-Kyu L 2016 *J. Hazard. Mater.* **316** 122
- [6] Tong T, Zhang H, Chen J G, Jin D R, Cheng J R 2016 *Catal. Commun.* **87** 23
- [7] Peña M A, Fierro J L G 2001 *Chem. Rev.* **101** 1981
- [8] Sitko D, Bak W, Garbarz-Glos B, Budziak A, Kajtoch C, Kalvane A 2013 *Mat. Sci. Eng.* **49** 012050
- [9] Xian T, Di L J, Ma J, Sang C C, Wei X G, Zhou Y J 2017 *Chin. J. Mater. Res.* **31** 102 (in Chinese) [县涛, 邸丽景, 马俊, 桑萃萃, 魏学刚, 周永杰 2017 材料研究学报 **31** 102]
- [10] Wang P G, Fan C M, Wang Y W, Ding G Y, Yuan P H 2013 *Mater. Res. Bull.* **48** 869
- [11] Devi L G, Krishnamurthy G 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 460
- [12] Cui Y F, Briscoe J, Dunn S 2013 *J. Chem. Mater.* **25** 4215
- [13] Sarveswaran G, Subramanian B, Mohan S 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 6835
- [14] He C, Ma Z J, Sun B Z, Sa R J, Wu K C 2015 *J. Alloys Compd.* **623** 393

- [15] Li Z X, Shen Y, Guan Y H, Hu Y H, Lin Y H, Nan C W 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 1967
- [16] Klara R, Roberto K, Mònica R, Hans H R, Frank-Dieter K, Anett G 2014 *Chem. Eng. J.* **239** 322
- [17] Xu X H, Yao W F, Zhang Y, Zhou A Q, Hou Y, Wang M 2005 *Acta Chim. Sin.* **63** 5 (in Chinese) [许效红, 姚伟峰, 张寅, 周爱秋, 侯云, 王民 2005 化学学报 **63** 5]
- [18] Wei W, Dai Y, Huang B B 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 5658
- [19] Murugesan S K, Muhammad N H, Yanfa Y, Mowafak M J, Vaidyanathan S 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 10598
- [20] Baedi F, Mircholi H 2015 *Optik* **126** 1505
- [21] Cao D, Liu B, Yu H L, Hu W Y, Cai M Q 2015 *Eur. Phys. J. B* **88** 75
- [22] Liu B, Wu L J, Zhao Y Q, Wang L Z, Cai M Q 2016 *J. Magn. Magn. Mater.* **420** 218
- [23] Cao D, Liu B, Yu H L, Hu W Y, Cai M Q 2013 *Eur. Phys. J. B* **86** 504
- [24] Zhao Y Q, Liu B, Yu Z L, Ma J M, Wan Q, He P B, Cai M Q 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 5356
- [25] Zhao Y Q, Liu B, Yu Z L, Cao D, Cai M Q 2017 *Electrochim. Acta* **247** 891
- [26] Zhao Y Q, Wang X, Liu B, Yu Z L, Yu H L 2018 *Org. Electron.* **53** 50
- [27] Wu L J, Zhao Y Q, Chen C W, Wang L Z, Liu B, Cai M Q 2016 *Chin. Phys. B* **25** 107202
- [28] Milman V, Refson K, Clark S J, Pickard C J, Yates J R, Gao S P, Hasnip P J, Probert M I J, Perlov A, Segall M D 2010 *J. Mol. Struct.: Theochem.* **954** 22
- [29] Luo Z F, Cen W F, Fan M H, Tang J J, Zhao Y J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 147102 (in Chinese) [骆最芬, 岑伟富, 范梦慧, 汤家俊, 赵宇军 2015 物理学报 **64** 147102]
- [30] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [31] Zhao L K, Zhao E J, Wu Z J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 046201 (in Chinese) [赵立凯, 赵二俊, 武志坚 2013 物理学报 **62** 046201]
- [32] Ma L, Yin Y P, Ding X B, Dong C Z 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 063101 (in Chinese) [马磊, 殷耀鹏, 丁晓彬, 董晨钟 2017 物理学报 **66** 063101]
- [33] Suzuki K, Kijima K 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 2081
- [34] Robertson J, Xiong K, Clark S J 2006 *Phys. Status Solidi* **243** 2054
- [35] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhang J, Zhu Z Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6592 (in Chinese) [赵宗彦, 柳清菊, 张瑾, 朱忠其 2007 物理学报 **56** 6592]
- [36] Zhao Y Q, Wu L J, Liu B, Wang L Z, Cai M Q 2016 *J. Power Sources* **313** 96
- [37] Ren C, Li X Y, Luo Q W, Liu R P, Yang Z, Xu L C 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 157101 (in Chinese) [任超, 李秀燕, 落全伟, 刘瑞萍, 杨致, 徐利春 2017 物理学报 **66** 157101]

First principle study of electron and band structure of $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ *

Fang Yu-Zhen¹⁾ Kong Xiang-Jin¹⁾ Wang Dong-Ting¹⁾ Cui Shou-Xin²⁾ Liu Jun-Hai^{1)†}

1) (School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

2) (School of Physics Science and Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

(Received 13 December 2017; revised manuscript received 17 February 2018)

Abstract

Some perovskite structured catalysts have narrower forbidden band widths than pure TiO_2 , and they have been widely used in a number of photo-catalytic reactions. The ions in the perovskite may be replaced by other ions while maintaining the structure unchanged for its tailorable character. Bi—Ti—O can form into the typical perovskite composite oxide BiTiO_3 under specific preparation conditions. The regulation of the energy gap of the perovskite BaTiO_3 can be realized by substituting Bi for Ba to form the $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ perovskite structure to improve its photo-catalytic activity. But the improvement mechanism and the electron and band structures of $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ are still not very clear.

In this study, we exhibit a detailed theoretical investigation to predict the electronic structure, band gap and optical absorption properties of $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ structures based on the first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential method. The exchange and correlation interactions are modeled using the generalized gradient approximation and the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional. The cutoff kinetic energy of the electron wave function is 340 eV, and the k -point sampling sets $3 \times 3 \times 3$ division of the reciprocal unit cell based on the Monkhorst-Pack scheme. In the geometrical optimization, all forces on atoms are converged into less than 1×10^{-5} eV/atom, the maximum ionic displacement is within 0.001 Å and the total stress tensor decreases to the order of 0.05 GPa.

The DFT calculation results reveal that the symmetry and binding energy decline in the $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ structure, and the bond lengths of Ba—O and Ti—O decrease a little after Ba has been substituted by Bi atom, except for the structure of $\text{Bi}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$. The photo-catalysts of $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ are direct band gap semiconductors, and the substitution Bi can regulate the band gaps of $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$. The band gaps become wider from $x = 0.125$ to $x = 0.750$ with the carrier concentration decreasing, and then decreases with the higher carrier concentration increasing when $x = 0.875$. It is predicted that the band width of Bi-based perovskite will be much lower than that of Ba-based perovskite. In the case of the density of states we reveal that the top of the valence band is hybridized by O-2p and Bi-6s and the bottom of the conduction band state is mainly constituted by the Ti-3d state. The electron transport properties and carrier types are mainly determined by Ti-3d, O-2p state and Ba-5p electronic states in BaTiO_3 and Ti-3d, O-2p, Bi-6s and Bi-6p electronic states in $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ respectively. The absorption spectra indicate that the ultraviolet absorption performance can be improved in $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ system, which may effectively improve the photo-catalytic activity of BaTiO_3 .

Keywords: $\text{Bi}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$, binding energy, electronic structure, absorption spectra

PACS: 71.20.-b, 73.20.At, 77.55.fe, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.67.20172644

* Project supported by Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2015PB015) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21406103).

† Corresponding author. E-mail: jhliu@lcu.edu.cn