

YFeO₃ 的电子结构和光学性质的第一性原理研究*宋庆功^{1)2)†} 刘立伟²⁾ 赵辉²⁾ 严慧羽¹⁾ 杜全国¹⁾

1) (中国民航大学理学院低维材料与技术研究所, 天津 300300)

2) (河北工业大学理学院, 天津 300130)

(2011年7月27日收到; 2011年10月19日收到修改稿)

稀土正铁氧体 YFeO₃ 呈正交钙钛矿结构, 其晶体和纳米晶材料在电极材料、传感器和光催化领域具有重要的应用价值. 用平面波赝势方法, 采用广义梯度近似、改进的 Perdew-Burke-Ernzerhof 交换-关联势、实空间超软赝势计算方案, 研究了 YFeO₃ 晶体的几何结构、电子结构和光学性质. 计算得到的晶格参量与报道的实验结果一致. 通过对能带结构、态密度、介电函数、吸收系数和光电导率的计算和分析, 确定 YFeO₃ 是直接能隙半导体, 能隙 E_g 约为 2.22 eV, 阐明了 YFeO₃ 晶体和纳米晶具有较好的可见光催化性能.

关键词: YFeO₃, 第一性原理, 电子结构, 光学性质

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

1 引言

近年来, 关于稀土正铁氧体 (REFeO₃) 的系列研究揭示出其独特的物理与化学性质^[1,2] 和诱人的应用前景, 如作为固体氧化物燃料电池的阴极材料^[3], 作为探测大气污染物、有毒气体和其他可燃气的化学传感器的活性物质^[4,5], 用于环境监测的薄膜材料^[6], 用于磁光电流传感器^[7] 和用于光隔离的快速磁光开关^[8] 等, 因此, 一直是前沿研究的热点之一^[9,10].

钇铁氧化物 (YFeO₃) 具有畸变钙钛矿结构, 是典型的正铁氧体. 与传统的石榴石磁光晶体 YIG (Y₃Fe₅O₁₂) 相比, YFeO₃ 是一致熔融合合物, 属于 Fe₂O₃-Y₂O₃ 体系的高温相, 熔点高达 1710 °C^[11]. 研究揭示, YFeO₃ 在蓝色激光二极管^[12]、磁场传感器和磁光数据存储器件^[13,14] 方面有重要的应用前景. Butler 等^[15] 较早报道了 YFeO₃ 是一种稳定的半导体材料, 带隙 (E_g) 约为 2.58 eV. 由于该种晶体的带隙较窄, 在光催化领域具有潜在的应用价值. 最近, Wu 等^[16] 报道了 YFeO₃ 纳米晶在可见光范围具有光催化活性, 最长吸收波长长达 663 nm. Lü 等^[17] 报道了 YFeO₃ 纳

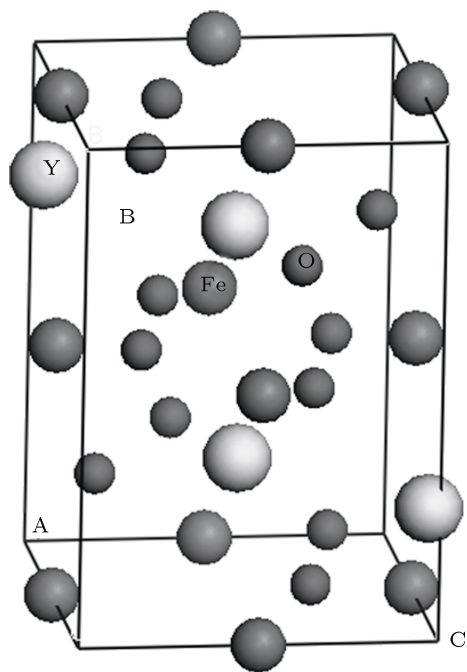
米晶在紫外线和可见光范围具有光催化活性, 其吸收边约为 600 nm. 陈旬等^[18] 报道用自生长燃烧法合成了平均尺度为 55 nm 的 YFeO₃ 晶粒, 样品的吸收边为 550 nm. 其他研究者也在尝试将 YFeO₃ 纳米晶用于光催化技术^[19-21]. 目前关于 YFeO₃ 光学性质及光催化的研究多限于实验方面, 上述研究结果给出的带隙及与此相关的光吸收数据存在明显的不一致, 需要进一步研究; 而系统的理论研究, 特别是第一性原理计算研究尚未见报道. 本文用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究 YFeO₃ 的晶体结构、电子结构和光学性质, 并对其光催化性能进行探讨.

2 结构模型与计算

对正交钙钛矿结构的 YFeO₃ 晶体, 其空间群为 $Pnma$, 晶格参量为: $a = 0.5594$ nm, $b = 0.7601$ nm, $c = 0.5281$ nm; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[22]. 它的晶胞由四个 YFeO₃ 分子组成, Fe³⁺ 位于 FeO₆ 八面体中心. 用 Materials Studio 软件包建立 YFeO₃ 的结构模型如图 1 所示.

* 国家自然科学基金 (批准号: 60979008) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: ZXH2010D014) 资助的课题.

† E-mail: qgsong@cauc.edu.cn

图1 YFeO₃ 的晶胞结构

为了实现计算研究的可靠性,用基于密度泛函理论的平面波赝势方法,选用 CASTEP^[23] 模块、尝试多种方案对 YFeO₃ 的晶体结构进行几何优化. 将优化后的晶格参量与实验结果进行对比,选取较好的计算方案. 实践表明,采用广义梯度近似 (GGA)、选取改进的 Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE)^[24] 的交换 - 关联势、用实空间超软 (ultra-soft) 赝势^[25] 描述电子与离子实的相互作用方案的效果较好.

计算方案中平面波截断能 E_{cut} 选取 540 eV, Brillouin 区 k 点数设置为 $6 \times 6 \times 6$. 晶体中参与计算的价电子为 $O-2s^2 2p^4$, $Fe-3d^6 4s^2$, $Y-4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$. 收敛精度如下: 原子平均能量为 5.0×10^{-6} eV; 原子间最大相互作用力为 0.01 eV/nm; 最大应力为 0.02 GPa; 原子最大位移为 5×10^{-4} nm. 设置初始参量后,对 YFeO₃ 晶体进行几何优化,直到达到收敛标准为止. 对其他性能的计算研究也依此方案进行.

3 结果与讨论

3.1 几何结构

根据平面波赝势方法,使用 CASTEP 软件包对 YFeO₃ 的几何结构进行优化,得到的晶格参量为: $a = 0.5563$ nm, $b = 0.7536$ nm, $c = 0.5185$ nm;

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 实验方面,不同研究者用不同的方法制备了 YFeO₃ 单晶体或纳米晶, Boulay 等^[22] 用水热法生长出 YFeO₃ 单晶体,并进行了表征; Shen 等^[26] 用光学浮区法生长出 YFeO₃ 单晶体,并测定了晶格参量; Maiti 等^[27] 用溶胶凝胶法制备出 YFeO₃ 纳米晶体,并通过 X 射线衍射获得晶格参量; Scola 等^[28] 利用脉冲激光沉淀法得到 YFeO₃ 晶体,也测得其晶格参量,详见表 1. 对比可知,本文计算结果与报道的实验结果能够相互佐证. 这也表明本文的计算研究方案比较适合 YFeO₃ 晶体,也是我们计算研究其他性质的基础.

表 1 晶格参量与晶胞体积

研究结果	晶格参量/nm			晶胞体积/nm ³
	a	b	c	V
本文计算	0.5563	0.7536	0.5185	0.21737
实验 1 ^[22]	0.5594	0.7601	0.5281	0.22439
实验 2 ^[26]	0.55946	0.76056	0.52817	0.22474
实验 3 ^[27]	0.5584	0.7597	0.5274	0.22405
实验 4 ^[28]	0.55953	0.76054	0.52818	0.22477

3.2 电子结构

以计算得到的晶格参量为基础,用所选方案计算得到的 YFeO₃ 晶体的能带结构 (band structure) 和态密度 (density of states, DOS) 分别如图 2 和 3 所示. 借助图 2,并经过具体能量值对比可知,导带底 (0.81918 eV) 和价带顶 (0.19023 eV) 均位于 Brillouin 区的 Γ 点,这说明 YFeO₃ 晶体为直接带隙半导体,能隙 (E_g) 为 0.629 eV. 文献 [15] 报道 YFeO₃ 晶体为间接带隙半导体,能隙约为 2.58 eV. 吕晓萌等^[20] 在默认 YFeO₃ 晶体是直接带隙半导体的基础上,给出其体相能隙为 2.14 eV. 显然,理论计算与实验测量结果有明显差异.

由于密度泛函理论是一个基态理论,无论是局域密度近似 (LDA) 还是 GGA,只给出单电子能量的本征值,它往往会低估材料的能隙. 这在氧化物半导体材料的研究中极为普遍,例如黄丹等^[29] 关于锌锰氧化物的报道. 因此,通用的做法是采用剪刀算符对计算结果进行修正^[30]. 根据吕晓萌等^[20] 的实验结果,取修正值为 1.52 eV,就可以得到与其结果一致的能隙. 通过修正,可以调节带隙的宽窄,但不能改变价带 (或导带) 中各个能级的拓扑分布. 根据平面波赝势方法的特点和大量的计算研究实

践经验,我们确认 YFeO₃ 晶体为直接带隙半导体,这与吕晓萌等^[20]的结果一致.

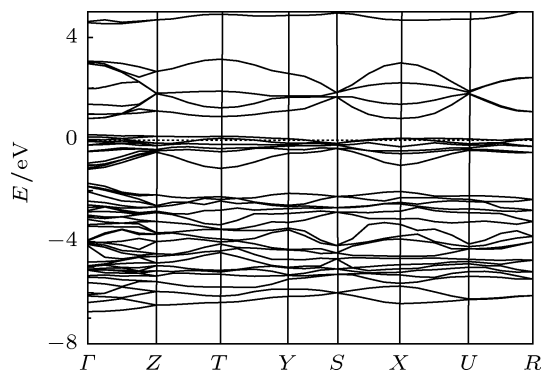


图2 YFeO₃ 晶体的能带结构

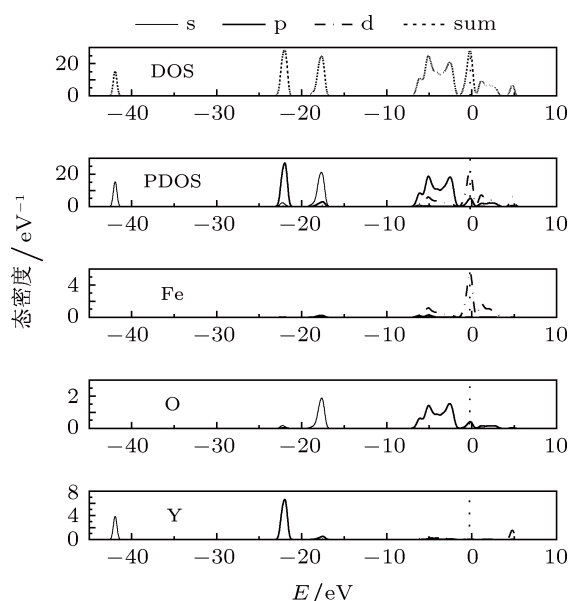


图3 YFeO₃ 的总态密度和分波态密度

图3中的总态密度和分波态密度(PDOS)反应了各个电子态对导带和价带的贡献.由图3可看出价带由四部分组成,在-42.5—-41.3 eV,主要是Y-5s轨道的贡献;在-23—-21 eV,主要是Y-4p轨道的贡献和O-2s轨道的少量贡献;在-19—-17.5 eV,主要是O-2s轨道的贡献和Y-4p轨道的少量贡献;在-7—0 eV,主要是O-2p轨道和Fe-3d轨道的贡献,以及Y-4d轨道的少量贡献.导带部分则主要由Fe-3d轨道和O-2p轨道贡献,以及Y-4d轨道的少量贡献.

在Fermi能级附近,O-2p轨道和Fe-3d轨道能量相近,发生轨道杂化.因此,O与Fe的结合有较强的共价性.这也可以由Mulliken化学键布居数

证实,我们计算出O—Fe化学键布居数高达0.29—0.35.

3.3 光学性质

在线性响应范围内,固体对电磁波的宏观响应函数可用复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 描述,其中 ϵ_1 和 ϵ_2 分别表示介电函数实部和虚部, ω 为电磁波频率.它是连接固体电子结构、微观物理过程与材料光学性质的桥梁,既可反映出电子在能级间的跃迁,也可由此获得晶体的各种光谱信息.在选择定则的基础上计算占据态和非占据态波函数的矩阵元,就可以得到 $\epsilon_2(\omega)$,进而利用Kramer-Kröning色散关系求出 $\epsilon_1(\omega)$.介电函数虚部可表示为^[31]

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2\pi^2}{\epsilon_0 m^2 (\omega - \Delta c/h)^2} \times \sum_{V,C} \left\{ \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} |\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{V,C}|^2 \times \delta [E_C(\mathbf{k}) + \Delta c - E_V(\mathbf{k}) - h\omega] \right\}, \quad (1)$$

式中: \mathbf{k} 为波矢; \mathbf{a} 为表示矢量势 \mathbf{A} 方向的单位矢量; $\mathbf{M}_{V,C}$ 为偶极跃迁矩阵,下标C表示导带,V表示价带;BZ为Brillouin区; Δc 为剪刀算符的量值; e 为基元电荷; m 为自由电子的质量; ϵ_0 为真空介电常量; h 为Planck常量.根据折射率、反射系数、吸收系数和光电导率与复介电函数的关系可以求得相应的色散关系.我们取剪刀算符量值为1.6 eV,计算出YFeO₃晶体的复介电函数、吸收系数、光电导率,如图4—6所示.

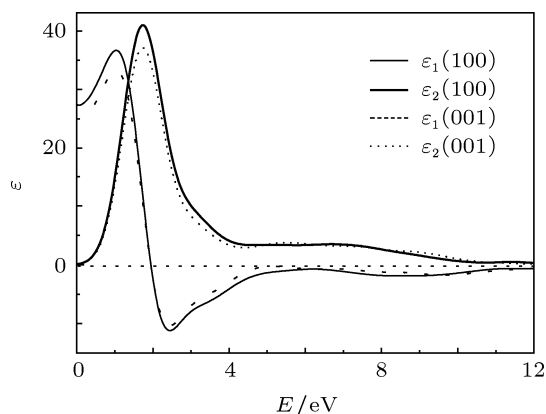


图4 YFeO₃ 晶体的复介电函数

图4给出了入射光子能量在0—12 eV范围内,电矢量沿晶胞a轴(100),c轴(001)方向的 $\epsilon_1(E)$

和 $\varepsilon_2(E)$ 色散关系. 图 4 表明, 静态介电函数实部 $\varepsilon_1(0)$ 在 (100) 方向和 (001) 方向的量值分别为 27.32 和 24.8. 随着入射光能量的增大, $\varepsilon_1(E)$ 快速增加, 同时在 1.04 eV 处达到最大值; 然后快速下降, 又同时在 2.45 eV 处达到最小值. 这主要是因为位于价带顶附近和导带底附近的电子跃迁所致.

对介电函数的虚部 $\varepsilon_2(E)$, YFeO_3 晶体在 (100) 方向和 (001) 方向的峰值都在 1.74 eV 处, 这主要是由于电子在 Fe-3d 轨道与 O-2p 轨道之间有强烈的跃迁. 在峰值两侧, $\varepsilon_2(E)$ 快速下降.

图 5 给出的吸收系数 α 表明, YFeO_3 晶体在较大的可见光范围都有较强的吸收. 沿 (100) 方向, 第一个峰值位于 2.45 eV, 第二个峰值位于 9.05 eV; 沿 (001) 方向, 第一个峰值位于 2.42 eV, 第二个峰值位于 9.64 eV. 由此可以判断, 能隙小于 2.4 eV. 这与文献 [16—18, 20] 的实验结果一致.

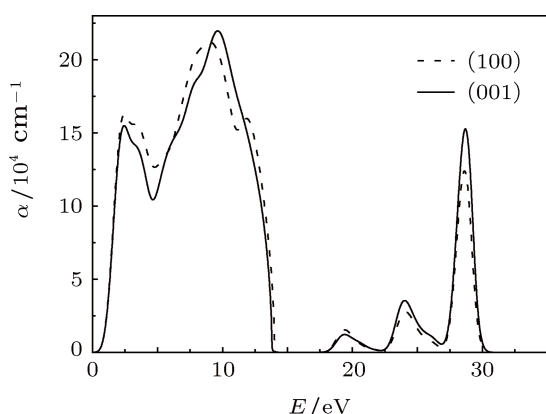


图 5 YFeO_3 晶体的吸收系数

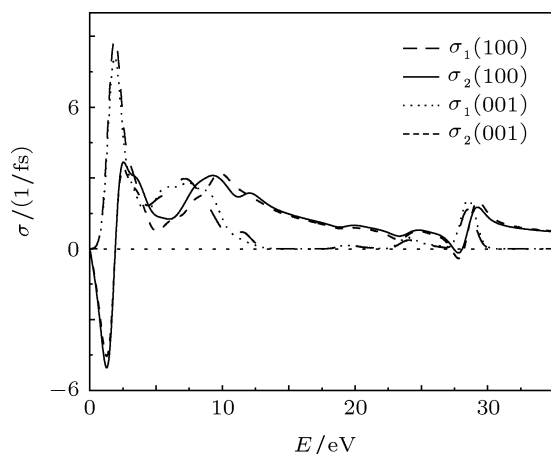


图 6 YFeO_3 晶体的光电导率

光电导率 σ 可由 $\sigma(E) = \sigma_1(E) + i\sigma_2(E)$ 表示, 其中光电导率的实部 σ_1 也能够反映光吸收和

能隙的情况. 图 6 表明 YFeO_3 晶体在光子能量小于 0.5 eV 时, 光电导 σ_1 为零; 沿 (100) 和 (001) 两个方向, σ_1 同时在 1.81 eV 处达到最大值.

3.4 带隙与光催化特性

事实上, 关于 YFeO_3 晶体和纳米晶的能隙有几个不同的实验结果. Butler 等 [15] 报道的 YFeO_3 晶体能隙是 2.58 eV; 吕晓萌等 [20] 报道的体相 YFeO_3 能隙是 2.14 eV; Wu 等 [16] 报道 YFeO_3 纳米晶吸收峰位于 663 nm, 据此可以判断材料的能隙在 1.88 eV 附近. Lü 等 [17] 报道 YFeO_3 纳米晶的漫反射特征吸收边在 600 nm 附近, 据此可以判断材料的能隙约为 2.07 eV. 陈甸等 [18] 报道 YFeO_3 晶体的漫反射特征吸收边为 550 nm, 据此可以判断材料的能隙约为 2.26 eV. 这些结果的差异需要统一考虑, 并进行分析, 以利于光催化材料的研发.

首先, 半导体材料能隙 E_g 与入射光子的能量 $h\omega$ 的关系可以表示为

$$A h\omega = b(h\omega - E_g)^{n/2}, \quad (2)$$

式中 A 是吸光度; b 是比例系数, 可以取为 1; n 是与跃迁特征相关的常数, 对于直接跃迁 $n = 1$, 对于间接跃迁 $n = 4$. 在 Butler 等 [15] 的报道中, 他们判断电子跃迁为间接跃迁, 因而选取 $n = 4$ 来推断, 得到能隙为 2.58 eV. 根据本文的计算, YFeO_3 晶体为直接带隙半导体. 如果据此选取 $n = 1$, Butler 等关于能隙的计算结果就会改变. 吕晓萌等 [20] 的工作显然取了 $n = 1$, 默认了 YFeO_3 为直接带隙半导体. 这与本文的理论计算是可以互相佐证的. 在这个意义上, 吕晓萌等的结果比较合理. 依据上述实验结果可以判断, YFeO_3 晶体的带隙不会大于 2.58 eV.

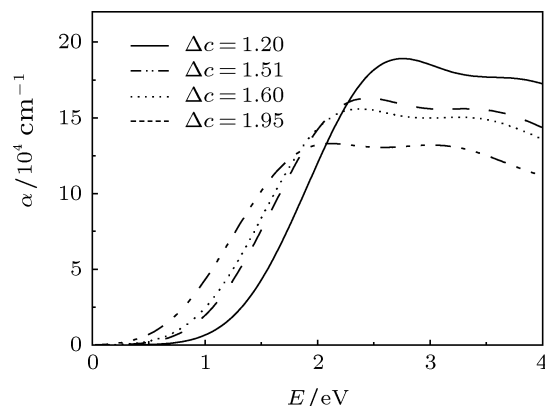


图 7 YFeO_3 晶体的吸收系数与修正值的关系

我们选取剪刀算符修正值 Δc 在 1.2—2.0 eV

之间, 计算 YFeO_3 晶体的吸收系数, 结果如图 7 所示. 可以看出, 剪刀算符修正使第一吸收峰位置右移、峰值升高, 吸收边快速地增大.

为了比较, 我们用同种方案对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的几何结构进行优化, 然后计算了能带结构和态密度, 得到其能隙为 0.62 eV. 这个结果与实验值 (2.21 eV) 相差 1.59 eV. 将这个差值作为剪刀算符修正值, 可以确定 YFeO_3 晶体的能隙约为 2.22 eV. 一般情况下纳米晶的能隙与晶体的能隙差别不大, 可以以 2.20 eV 为参考.

根据计算结果, 并结合已报道的实验结果, 可以确定 YFeO_3 晶体和纳米晶的能隙较小, 在可见光范围具有较好的吸收特性. 这种吸收特性表明, YFeO_3 晶体和纳米晶在可见光照射下会产生大量的电子 - 空穴对, 此时材料的光电导实部明显增大, 位于表面的正、负离子化学活性明显增

强. 因此, YFeO_3 晶体和纳米晶体具有良好的可见光光催化特性.

4 结论

根据基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 在 GGA 条件下, 选择 RPBE 交换 - 关联势、实空间超软赝势计算方案, 研究了 YFeO_3 晶体的几何结构、电子结构和光学性质. 计算得到的晶格参与与报道的实验结果一致. 通过对能带结构、态密度和实验结果的分析, 确定 YFeO_3 是直接带隙半导体, 能隙 E_g 约为 2.22 eV. 通过对介电函数、吸收系数和实验结果的分析, 阐明了 YFeO_3 晶体和纳米晶在可见光范围具有较好的吸收特性, 是潜在的可见光催化材料.

- [1] Li J G, Kou X L, Qin Y, He H Y 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 7504
- [2] Yang Z, Huang Y, Dong B, Li H L 2006 *Mater. Res. Bull.* **41** 274
- [3] Mih N Q 1993 *J. Am. Ceram. Soc.* **76** 563
- [4] Toan N N, Saukko S, Lantto V 2003 *Physica B* **327** 279
- [5] Niu X S, Du W M, Du W P 2004 *Sens. Actuators B* **99** 399
- [6] Martinelli G, Carotta M C, Ferroni M, Sadaoka Y, Traversa E 1999 *Sens. Actuators B* **55** 99
- [7] Didosyan Y S, Hauser H, Nicolics J 2000 *Sens. Actuators A* **81** 263
- [8] Didosyan Y S, Hauser H, Reider G A, Toriser W 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 7339
- [9] Scola J, Boullay P, Noun W, Popova E, Dumont Y, Fouchet A, Keller N 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 043928
- [10] Yamaguchi K, Nakajima M, Suemoto T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 237201
- [11] Wu A H, Shen H, Xu J Y, Chu Y Q, Zhang A Q, Ge Z W 2008 *J. Magn. Mater. Devices* **39** 1 (in Chinese) [武安华, 申慧, 徐家跃, 储耀卿, 张爱琼, 葛增伟 2008 磁性材料及器件 **39** 1]
- [12] Aichele T, Lorenz A, Hergt R, Gornert P 2003 *Cryst. Res. Technol.* **38** 575
- [13] Didosyan Y S, Hauser H, Wlfmayer H, Nicolics J, Fulmek P 2003 *Sens. Actuators A* **106** 168
- [14] Schmool D S, Keller N, Guyot M, Krishnan R, Tessier M 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 5712
- [15] Butler M A, Ginley D S, Eibschutz M 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 3070
- [16] Wu L, Yu J C, Zhang L Z, Wang X C, Li S K 2004 *J. Solid States Chem.* **177** 3666
- [17] Lü X M, Xie J M, Shu H M, Liu J, Yin C Q, Lin J M 2007 *Mater. Sci. Eng. B* **138** 289
- [18] Chen X, Liang S J, Bi J H, Gao J, Wu L 2009 *Chin. J. Inorg. Chem.* **25** 1922 (in Chinese) [陈旭, 梁诗景, 毕进红, 高剑, 吴棱 2009 无机化学学报 **25** 1922]
- [19] Wang W C, Li S, Wen Y Y, Gong M C, Zhang L, Yao Y L, Chen Y Q 2008 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **24** 1761 (in Chinese) [王唯诚, 李硕, 温怡芸, 龚茂初, 张磊, 姚艳玲, 陈耀强 2008 物理化学学报 **24** 1761]
- [20] Lü X M, Shu H M, Liu J, Lü P, Ding J L, Xie J M 2009 *J. Chinese Rare Earth Soc.* **27** 218 (in Chinese) [吕晓萌, 舒火明, 刘军, 吕平, 丁建林, 谢吉民 2009 中国稀土学报 **27** 218]
- [21] Pinkas J, Reichlova V, Serafimidisova A, Moravec Z, Zboril R, Jancik D, Bezdicka P 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 13557
- [22] Boulay B D, Maslen E N, Streltsov V A 1995 *Acta Cryst. B* **51** 921
- [23] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [24] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [25] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [26] Shen H, Xu J Y, Wu A H, Zhao J T, Shi M L 2009 *Mater. Sci. Eng. B* **157** 77
- [27] Maiti R, Basu S, Chakravorty D 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 3274
- [28] Scola J, Noun W, Popova E, Fouchet A, Dumont Y, Keller N 2010 *Phys. Rev. B* **81** 174409
- [29] Huang D, Shao Y Z, Chen D H, Guo J, Li G X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1078 (in Chinese) [黄丹, 邵元智, 陈弟虎, 郭进, 黎光旭 2008 物理学报 **57** 1078]
- [30] Levine Z H, Allan D C 1991 *Phys. Rev. B* **43** 4187
- [31] Goubin F, Montardi Y, Deniard P, Rocquefelte X, Brec R, Jobic S 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 89

First-principles study on the electronic structure and optical properties of YFeO_3 *

Song Qing-Gong^{1)2)†} Liu Li-Wei²⁾ Zhao Hui²⁾ Yan Hui-Yu²⁾ Du Quan-Guo¹⁾

1) (*Institute of Low Dimensional Materials and Technology, College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China*)

2) (*College of Science, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*)

(Received 27 July 2011; revised manuscript received 19 October 2011)

Abstract

Rare-earth orthoferrites (such as YFeO_3) with orthorhombic perovskite-type structure are promising candidates in the fields of electrode materials, gas sensors and photocatalysts. The geometric structure, the electronic structure and the optical properties of YFeO_3 crystal are investigated by using the plane-wave pseudo-potential method, with the scheme of generalized gradient approximation, revised Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation potential and ultrasoft pseudopotential. The obtained lattice parameters are in good accordance with experimental results reported. The results confirm that YFeO_3 crystal is a direct semiconductor with a gap (E_g) of about 2.22 eV, based on the analyses about band structure, density of state, dielectric function, absorption coefficient, and photoconductivity. It is clarified that YFeO_3 crystal and nanocrystalline possess good photocatalytic activities for visible light.

Keywords: YFeO_3 , first-principles, electronic structure, optical property

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

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60979008) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. ZXH2010D014).

† E-mail: qgsong@cauc.edu.cn