

## In掺杂 $h$ -LuFeO<sub>3</sub>光吸收及极化性能的第一性原理计算

张小娅 宋佳讯 王鑫豪 王金斌 钟向丽

## First principles calculation of optical absorption and polarization properties of In doped $h$ -LuFeO<sub>3</sub>

Zhang Xiao-Ya Song Jia-Xun Wang Xin-Hao Wang Jin-Bin Zhong Xiang-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 037101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201287

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201287>

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

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

第一性原理研究Mn和Cu掺杂六钛酸钾(K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>)的电子结构和光学性质

First-principles study of electronic structures and optical properties of Mn and Cu doped potassium hexatitanate (K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>)

物理学报. 2018, 67(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172356>

Fe掺杂GaN光电特性的第一性原理研究

First-principles study on the optical properties of Fe-doped GaN

物理学报. 2018, 67(10): 107102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172290>

内在缺陷与Cu掺杂共存对ZnO电磁光学性质影响的第一性原理研究

Effect of intrinsic defects and copper impurities co-existing on electromagnetic optical properties of ZnO: First principles study

物理学报. 2019, 68(8): 087101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182238>

磷、铋掺杂半导体锗光学性质的第一性原理研究

First-principles study of optical properties of germanium doped with phosphorus and bismuth

物理学报. 2018, 67(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172680>

掺杂对金属-MoS<sub>2</sub>界面性质调制的第一性原理研究

First principles investigation of the tuning in metal-MoS<sub>2</sub> interface induced by doping

物理学报. 2017, 66(11): 118201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.118201>

Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>弹性、电子和光学性质的第一性原理研究

First-principles investigation on elastic, electronic, and optical properties of Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>

物理学报. 2019, 68(20): 207301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190664>

# In 掺杂 $h$ -LuFeO<sub>3</sub> 光吸收及极化性能的第一性原理计算\*

张小娅 宋佳讯 王鑫豪 王金斌 钟向丽†

(湘潭大学材料科学与工程学院, 湘潭 411105)

(2020年8月7日收到; 2020年9月7日收到修改稿)

$h$ -LuFeO<sub>3</sub> 是一种窄带隙铁电半导体材料, 已被证明在铁电光伏领域有较好的应用前景. 然而, 较低的极化强度使光生电子-空穴对复合率大, 限制了  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> 基铁电光伏电池效率的提高. 为改善  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> 的极化强度, 提高光吸收性质, 本文利用第一性原理计算方法研究了 In 原子在  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> 不同位置的掺杂形成能, 得到最稳定的掺杂位置, 比较了  $h$ -Lu<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ( $x = 0, 0.167, 0.333, 0.667$ ) 的带隙、光吸收性能及极化强度等性质. 计算结果表明, 随着 In 掺杂比例的增加,  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> 的晶格常数  $c/a$  比不断增大, 铁电极化强度得到提高. 当 In:Lu = 2:1 时, 材料杂质能级出现, Fe-O 轨道杂化得到增强, 提高了  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> 的光吸收性能. 此工作证明了 In 掺杂是改善  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> 极化强度和光吸收系数的有效方法, 对铁电光伏性能的提高提供一种新途径.

**关键词:**  $h$ -LuFeO<sub>3</sub>, 掺杂, 光学性质, 极化强度, 第一性原理

**PACS:** 71.15.Mb, 71.15.-m, 71.20.-b

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201287

## 1 引言

铁电材料中的铁电极化可作为内建电场促进光生载流子的分离, 使铁电光伏电池能够实现光学带隙以上的开路电压<sup>[1-4]</sup>. 这种特殊的铁电光伏效应, 为突破传统 p-n 结型光伏电池的理论转换效率瓶颈提供了全新的方法, 在新能源领域表现出巨大的应用潜力<sup>[5]</sup>. 研究人员对众多铁电材料, 例如钛酸钡 (BaTiO<sub>3</sub>)、锆钛酸铅 (Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>)、铌酸锂 (LiNiO<sub>3</sub>) 等的光伏性质进行了大量研究<sup>[6-8]</sup>, 然而, 较大的带隙使得大部分太阳光能量无法被吸收 (太阳光能量范围约为 0.4—4 eV)<sup>[9]</sup>.  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> 是一种新型多铁材料, 光学带隙在 2.0 eV 左右<sup>[10]</sup>, 在铁电光伏领域有较好的应用前景. 由于本征  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> 较低的极化强度 (仅为 4.7  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ )<sup>[11]</sup>, 使

得  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> 基铁电光伏电池的光生载流子复合率较大, 不利于电池光电转换效率的提高. 目前实验上制备的  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> 基铁电光伏电池的光电转化效率在 0.001% 左右<sup>[12]</sup>. 先前的研究表明, 提高  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> 的极化强度能够有效降低光生载流子的复合率, 增加电池的开路电压<sup>[5]</sup>, 改善其光吸收性质, 提高  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> 基铁电光伏电池的性能.

室温条件下  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> 的铁电性不稳定, 可以通过应力使其稳定存在<sup>[13,14]</sup>. 然而采用外延应力调控  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> 铁电性能对实验条件的要求十分苛刻<sup>[15]</sup>, 极大地限制了应力对  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> 的调控效果. 研究发现, 采用掺杂的方法不仅能对  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> 性能进行调控, 且能制备出铁电性在室温下稳定存在的  $h$ -LuFeO<sub>3</sub><sup>[16-18]</sup>. 该方法对实验条件依赖小, 能够增强材料的铁电光伏相关性能. 在 Lu 位置置换离子半径较小的离子, 是获得稳定六角结构

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51872251, 11875229) 和电子元器件可靠性物理及其应用技术重点实验室开放基金 (批准号: ZHD201803) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xlzhong@xtu.edu.cn

LuFeO<sub>3</sub> 的一种重要方法. Lin 等<sup>[16]</sup> 通过第一性原理计算表明, Sc 掺杂可以使 LuFeO<sub>3</sub> 更稳定, 而其多铁性不受影响. 但 In 离子半径比 Lu 和 Sc 都要小, 理论上 InFeO<sub>3</sub> 也是六角结构. Liu 等<sup>[17]</sup> 利用 In 掺杂 *h*-LuFeO<sub>3</sub> 能得到六角结构的 *h*-Lu<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 材料, X 射线全谱拟合结果表明, 随着 In 含量的增加, 材料结构逐渐由极性的 *P*6<sub>3</sub>*cm* ( $x = 0.4-0.6$ ) 转变为非极性的 *P*6<sub>3</sub>/*mmc* ( $x = 0.75$ ), 即顺电相. 而目前并未深入研究 In 掺杂对 *h*-LuFeO<sub>3</sub> 光学性能的影响. 本文基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理计算方法对 *h*-Lu<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ( $x = 0, 0.167, 0.333, 0.667$ ) 的磁结构、带隙、光吸收系数及自发极化等性质进行了研究, 揭示 In 掺杂对 *h*-LuFeO<sub>3</sub> 的极化性质及光学性质的影响, 为提高 *h*-LuFeO<sub>3</sub> 的铁电光伏性能提供可靠的理论依据.

## 2 计算方法

使用的第一性原理计算方法均基于 Materials Studio 软件的 CASTEP 模块<sup>[10]</sup>, 采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 和平面赝势波的方法处理电子与离子间的相互作用, 利用 GGA 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函作为交换关联泛函<sup>[19]</sup>. 赝势选取 Ultrasolft, 截断能为 572 eV, 计算中所有晶胞和原子都进行弛豫, 以达到最稳定状态. 电子自洽精度为 10<sup>-5</sup> eV/atom, 原子受力小于 0.05 eV/Å, 晶胞结构优化时第一布里渊区的 *k* 点采用 4 × 4 × 2, 电子结构优化时 *k* 点采用 6 × 6 × 3. 对于磁性元素 Fe 采用 GGA+*U* 的方法来处理, 其中 *U* 是位库仑势. 参考先前的报道, *U* 值选择为 4.5<sup>[20]</sup>.

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构

In 在 *h*-LuFeO<sub>3</sub> 的掺杂位置有两种, 分别记为 P1 和 P2<sup>[21]</sup>, 如图 1(a) 所示. 在包含 30 个原子的晶胞模型中, 有 4 个 P1 位原子和 2 个 P2 位原子, 首先讨论 *h*-Lu<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 最稳定的磁序. 采用 A 型、C 型、G 型三种反铁磁结构和铁磁结构对相同的晶胞模型进行优化. 为了得到最稳定的晶胞结构, 以 G 型反铁磁序 *h*-Lu<sub>0.833</sub>In<sub>0.167</sub>FeO<sub>3</sub> 能量为

基准, 比较了不同掺杂位置的 In 原子替换单个 Lu 原子对 *h*-LuFeO<sub>3</sub> 磁序的影响, 并比较了相对总能量, 结果如表 1 所列. 结果表明, 四种磁序中非线性 G 型反铁磁序的 *h*-Lu<sub>0.833</sub>In<sub>0.167</sub>FeO<sub>3</sub> 能量最低, 这与先前报道的计算结论一致<sup>[22]</sup>, 且无论是 P1 位掺杂还是 P2 位掺杂均没有改变磁序. 利用 (1) 式计算了不同掺杂位置的掺杂形成能:

$$E_f = E_{\text{doped}} - E_{\text{pristine}} - \mu_{\text{Lu}} + \mu_{\text{In}}, \quad (1)$$

其中  $E_f$  为 In 掺杂形成能,  $E_{\text{doped}}$  和  $E_{\text{pristine}}$  分别代表掺杂后和掺杂前的 *h*-LuFeO<sub>3</sub> 总能,  $\mu_{\text{Lu}}$  和  $\mu_{\text{In}}$  分别为 Lu 和 In 的化学势. 形成能反映了掺杂的难易程度, 形成能越小越容易掺杂. 通过计算发现, P1 位置的掺杂形成能为 5.426 eV, P2 位置的掺杂形成能为 5.581 eV, 表明 P1 位置相对 P2 位置更容易掺杂.

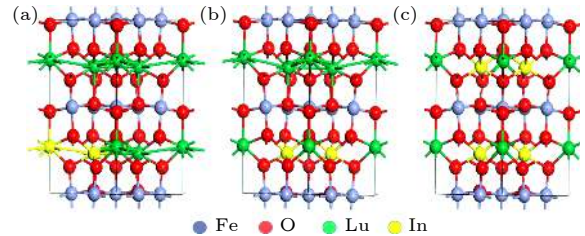


图 1 *h*-Lu<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 的球棍结构模型图 (a) P1, P2 位置; (b) *h*-Lu<sub>0.667</sub>In<sub>0.333</sub>FeO<sub>3</sub>; (c) *h*-Lu<sub>0.333</sub>In<sub>0.667</sub>FeO<sub>3</sub>

Fig. 1. Model of the ball-and-stick structure of *h*-Lu<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>: (a) P1, P2 position; (b) *h*-Lu<sub>0.667</sub>In<sub>0.333</sub>FeO<sub>3</sub>; (c) *h*-Lu<sub>0.333</sub>In<sub>0.667</sub>FeO<sub>3</sub>.

表 1 不同磁序下不同位置的 In 掺杂相对能量变化  
Table 1. Relative energy changes of In doping at different positions under different magnetic orders.

掺杂位置	G型/eV	C型/eV	A型/eV	铁磁型/eV
未掺	0	0.01	1.37	0.01
P1 位置	0	10.38	3.14	12.51
P2 位置	0	0.03	0.25	1.41

由于本征 InFeO<sub>3</sub> 稳定相是顺电相 *P*6<sub>3</sub>/*mmc*, 计算时控制了 In:Lu 最高为 2:1. *h*-LuFeO<sub>3</sub> 的 P1 位置比 P2 位置更容易掺杂, 故均选择 In 原子替换 P1 位原子, In:Lu 分别为 1:2 和 2:1 时, 对应的晶胞优化结果如图 1(b) 和图 1(c) 所示. 以非线性 G 型反铁磁序的 *h*-Lu<sub>0.833</sub>In<sub>0.167</sub>FeO<sub>3</sub> 能量为基准, 比较了不同磁序的晶胞结构优化后相对能量的变化, 结果如表 2 所列. 随着掺杂浓度的提高, *h*-Lu<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ( $x = 0.333, 0.667$ ) 磁序未发生变

化, 非线性 G 型反铁磁序的  $h\text{-Lu}_{0.833}\text{In}_{0.167}\text{FeO}_3$  能量最低.

表 2 In:Lu 为 1:2 和 2:1 时  $h\text{-Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$  不同磁序的相对能量

Table 2. Relative energy of  $h\text{-Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$  with different magnetic sequence when In:Lu is 1:2 and 2:1.

材料	G型/eV	C型/eV	A型/eV	铁磁型/eV
$h\text{-Lu}_{2/3}\text{In}_{1/3}\text{FeO}_3$	0	0.0126	0.8604	0.8604
$h\text{-Lu}_{1/3}\text{In}_{2/3}\text{FeO}_3$	0	0.0096	0.8952	0.9487

确定了最稳定的磁序后, 计算 P1 位的 In 掺杂对  $h\text{-LuFeO}_3$  晶格参数的影响, 与先前实验报道的  $h\text{-LuFeO}_3$  晶格参数进行对比, 结果如表 3 所列, 表明非线性 G 型反铁磁序  $h\text{-Lu}_{0.833}\text{In}_{0.167}\text{FeO}_3$  结构优化结果与实验值符合较好. 随着 In 原子含量的提高,  $h\text{-Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_3$  晶胞沿  $c$  轴拉伸,  $c/a$  比从 1.94 增加到 2.04, 这有利于材料自发极化率的增强. 而晶胞略微缩小, 我们猜测可能是由于 In 的离子半径比 Lu 离子半径小造成的.

表 3  $h\text{-Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$  的结构优化结果

Table 3. Structure optimization results of  $h\text{-Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ .

材料	晶格常数/ $\text{\AA}$			体积/ $\text{\AA}^3$	轴角/ $^\circ$		
	$a$	$b$	$c$		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$(h\text{-LuFeO}_3)^{[15]}$	5.965	5.965	11.702				
$(h\text{-LuFeO}_3)^{[23]}$	5.985	5.985	11.770				
$h\text{-LuFeO}_3$	6.067	6.067	11.756	374.926	90.000	90.000	119.993
$h\text{-Lu}_{0.833}\text{In}_{0.167}\text{FeO}_3$	6.042	6.042	11.880	374.770	90.047	90.004	120.214
$h\text{-Lu}_{0.667}\text{In}_{0.333}\text{FeO}_3$	6.005	6.007	11.935	372.221	90.014	90.033	120.166
$h\text{-Lu}_{0.333}\text{In}_{0.667}\text{FeO}_3$	5.922	5.923	12.119	367.516	89.999	90.001	120.173

### 3.2 电子结构

$h\text{-Lu}_{0.833}\text{In}_{0.167}\text{FeO}_3$ ,  $h\text{-Lu}_{0.667}\text{In}_{0.333}\text{FeO}_3$  以及  $h\text{-Lu}_{0.333}\text{In}_{0.667}\text{FeO}_3$  的能带图见图 2. 从图 2(a) 可知,  $h\text{-Lu}_{0.833}\text{In}_{0.167}\text{FeO}_3$  的带隙大小为 1.16 eV, 小于实验值 (2.0 eV)<sup>[24]</sup>, 与先前文献中利用了 Local Density Approximation (LDA), Perdew-Burke-Ernzerhof for solid (PBEsol) 等方法计算的  $h\text{-LuFeO}_3$  带隙对比如表 4 所列. 带隙偏小是因为利用 DFT 方法会低估材料带隙, 然而掺杂计算的主要目的是为了预测相对变化趋势, 而非研究绝对值的大小, 因此选取 DFT 方法并不影响最终结论.

三种计算模型的  $h\text{-Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_3$  导带底和价带顶均在 G 点, 表明  $h\text{-Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_3$  为直接带隙半导体材料. 如图 2(b) 所示, 当 In:Lu = 1:2 时, 即 In 占据晶胞中两个 P1 位置时, 带隙减小到 1.05 eV, 表明 In 原子的替换可减小材料的带隙. 由图 2(c) 可知, 当 In:Lu = 2:1 时, In 完全占据 4 个 P1 位置, 带隙的变化并不明显, 仅下降了 0.01 eV;

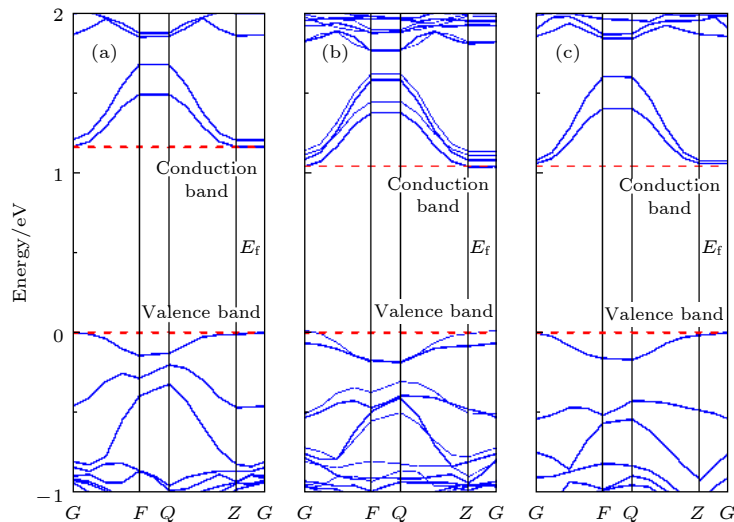


图 2  $h\text{-Lu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  的能带图 (a)  $h\text{-Lu}_{0.833}\text{In}_{0.167}\text{FeO}_3$ ; (b)  $h\text{-Lu}_{0.667}\text{In}_{0.333}\text{FeO}_3$ ; (c)  $h\text{-Lu}_{0.333}\text{In}_{0.667}\text{FeO}_3$

Fig. 2. Energy band diagrams of  $h\text{-Lu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ : (a)  $h\text{-Lu}_{0.833}\text{In}_{0.167}\text{FeO}_3$ ; (b)  $h\text{-Lu}_{0.667}\text{In}_{0.333}\text{FeO}_3$ ; (c)  $h\text{-Lu}_{0.333}\text{In}_{0.667}\text{FeO}_3$ .

表 4 本工作带隙计算结果与已发表结果对比  
Table 4. Comparison of calculated band gap results with published results.

	CASTEP <sup>[22]</sup>	WIEN2K <sup>[24]</sup>	VASP <sup>[25]</sup>	本工作
交换关联泛函	LDA	GGA-PBE	GGA-PBESol	GGA-PBE
U值	3	4.5	4.61	4.5
带隙/eV	0.54	1.1	1.35	1.16

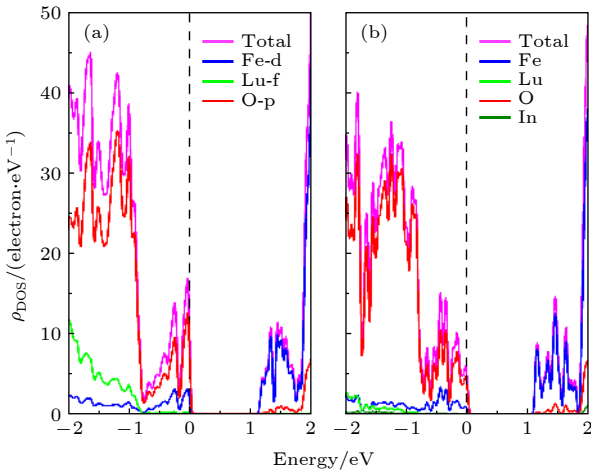


图 3 分布态密度图 (a) 未掺杂的  $h\text{-LuFeO}_3$ ; (b)  $h\text{-Lu}_{0.333}\text{In}_{0.667}\text{FeO}_3$   
Fig. 3. Distribution density of states: (a) Undoped  $h\text{-LuFeO}_3$ ; (b)  $h\text{-Lu}_{0.333}\text{In}_{0.667}\text{FeO}_3$ .

但此时导带底 (1—2 eV 范围内) 杂质能级的增多有利于提升材料的光吸收系数。

为了深入研究 In 掺杂对  $h\text{-LuFeO}_3$  带隙两端电子跃迁的影响, 分析了未掺杂  $h\text{-LuFeO}_3$  和  $h\text{-Lu}_{0.333}\text{In}_{0.667}\text{FeO}_3$  在带隙附近, 即能量在 -2—2 eV 间的态密度图, 如图 3 所示. 由图 3(a) 可知, 未掺杂  $h\text{-LuFeO}_3$  的导带底 (1—2 eV 范围内) 大部分由 Fe 3d 轨道占据, 小部分由 O 2p 轨道占据; 价带顶 (-1—0 eV 范围内) 主要是 O 2p 轨道占据, 而 Lu 对价带顶和导带底的贡献有限, 从主要占据价带顶的 O 2p 轨道电子转变为占据导带底的 Fe 3d 轨道电子, 表现出 Fe 3d 轨道与 O 2p 轨道的高度杂化. 因此调控 Fe 3d 轨道与 O 2p 轨道杂化程度可以影响材料的光吸收性能。

图 3(b) 为  $h\text{-Lu}_{0.333}\text{In}_{0.667}\text{FeO}_3$  的态密度图, 导带底 (1—2 eV 范围内) 大部分由 Fe 3d 轨道占据, 小部分由 O 2p 轨道及 In 4s 轨道占据; 价带顶 (-1—0 eV 范围内) 主要由 O 2p 轨道占据. 相对未掺杂的  $h\text{-LuFeO}_3$ ,  $h\text{-Lu}_{0.333}\text{In}_{0.667}\text{FeO}_3$  杂质能

级的出现及导带底 Fe 3d 轨道势峰强度的增大, 使材料带隙缩小, 接收价带电子的能力增强. 分析结果表明, In 掺杂影响了材料 Fe-O 间的轨道杂化, 提高了  $h\text{-Lu}_{0.333}\text{In}_{0.667}\text{FeO}_3$  的光吸收系数。

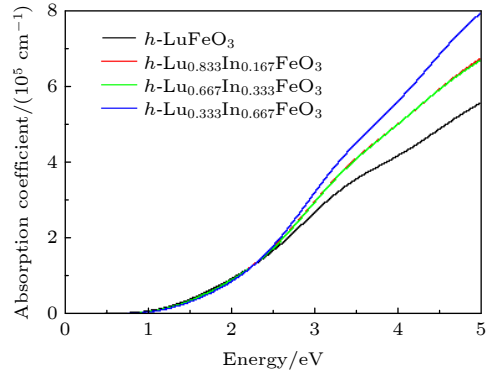


图 4 In 掺杂前后  $h\text{-LuFeO}_3$  光学吸收系数随入射光子能量的变化  
Fig. 4. Change of optical absorption coefficient of  $h\text{-LuFeO}_3$  with incident photon energy before and after In doping.

### 3.3 光吸收性能及铁电极化强度

图 4 为光沿  $c$  轴入射  $h\text{-Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_3$  的光吸收系数变化情况, 发现在 1.64—2.4 eV 范围内, 掺杂后的光吸收系数比未掺杂的  $h\text{-LuFeO}_3$  略微减小. 但在能量大于 2.4 eV 区域, 材料光吸收系数随着 In/Lu 比值的增大而增大, 表明 In 掺杂能够有效提高  $h\text{-LuFeO}_3$  在太阳光能量范围内的光吸收效率。

铁电极化是影响铁电光伏性能的另一个重要性质. 铁电光伏材料以自身铁电极化为内建电场, 增大铁电极化能够减少载流子复合概率<sup>[26]</sup>, 因此缩小带隙和增大铁电极化强度是提高铁电光伏材料性能的两大研究方向. 根据伯恩有效电荷定性计算自发极化强度计算公式为<sup>[27]</sup>

$$\Delta P_\alpha \cong \sum_{j\beta} \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_{j\beta}} (u_{j\beta} - u_{0j\beta}) = \frac{e}{\Omega} \sum_{j\beta} Z_{j\alpha\beta}^* \Delta u_{j\beta}, \quad (2)$$

其中  $e$  表示电子电荷量,  $Z_{j\alpha\beta}^*$  表示伯恩有效电荷,  $\Delta u_{j\beta}$  表示原子相对位移,  $\Omega$  表示晶胞总体积. 将  $h\text{-Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_3$  沿  $c$  轴的伯恩有效电荷代入 (2) 式, 计算得到  $h\text{-LuFeO}_3$ ,  $h\text{-Lu}_{0.833}\text{In}_{0.167}\text{FeO}_3$ ,  $h\text{-Lu}_{0.667}\text{In}_{0.333}\text{FeO}_3$  及  $h\text{-Lu}_{0.333}\text{In}_{0.667}\text{FeO}_3$  沿  $c$  轴的铁电极化强度, 分别为 3.93, 5.91, 7.92 和 11.02  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 如图 5 中红色曲线所示. 图 5 中蓝色曲线表示随

In/Lu 比的增大,  $h\text{-Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_3$  晶胞的晶格参数  $c/a$  比值的变化. 可见材料的极化值与  $c/a$  比有相同的变化趋势, 结果表明在保持铁电相的前提下, 提高材料的  $c/a$  比可提高材料的极化强度. 对铁电光伏材料而言, 极化强度的增大能够得到更高的光生电压及光生电流<sup>[11]</sup>. 此外, 改变  $c/a$  比相当于材料受力沿  $c$  轴产生拉应变, 而拉应变能够减小六角铁酸盐类多铁材料的带隙并增强光吸收性质<sup>[13]</sup>.

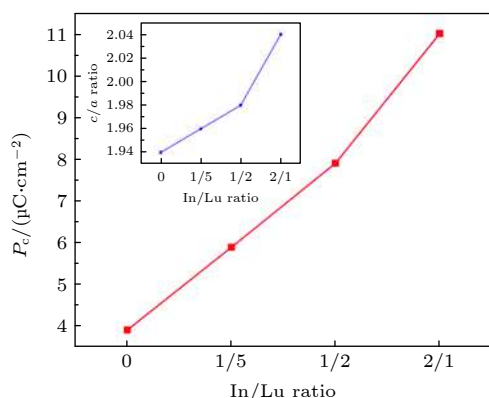


图5 不同 In/Lu 比的  $h\text{-Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_3$  极化值 (红色曲线) 和晶格常数  $c/a$  比 (蓝色曲线)

Fig. 5. Polarization values (red curve) and lattice constant  $c/a$  ratios (blue curve) of  $h\text{-Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_3$  with different In/Lu ratios.

## 4 结 论

本文基于 DFT 的第一性原理计算方法, 研究了  $h\text{-Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.167, 0.333, 0.667$ ) 的带隙、极化强度及光吸收性质. 研究表明, In 原子在  $h\text{-LuFeO}_3$  晶胞中会优先替换 P1 位置, 随着 In 掺杂量的增加,  $h\text{-Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_3$  的晶胞沿  $c$  轴拉伸. 当  $x$  达到 0.667 时, 晶格常数  $c/a$  比从 1.94 增大至 2.04. 通过分析  $h\text{-LuFeO}_3$  及  $h\text{-Lu}_{0.333}\text{In}_{0.667}\text{FeO}_3$  的分态密度可知,  $c/a$  比的增大能够增强  $h\text{-Lu}_{0.333}\text{In}_{0.667}\text{FeO}_3$  层间的 Fe-O 轨道杂化程度, 提高在太阳光范围内的光吸收系数. 利用伯恩有效电荷定性地计算  $h\text{-In}_{1-x}\text{Lu}_x\text{FeO}_3$  的极化强度, 发现 In 掺杂能够有效提高材料沿  $c$  轴的极化强度, 且极化值的变化趋势与晶格常数  $c/a$  比的变化趋势相同. 因此, In 掺杂能够有效提高  $h\text{-LuFeO}_3$  的光吸收系数及铁电极化强度, 为提高铁电光伏性能提供重要理论指导.

## 参考文献

[1] Ji Y, Gao T, Wang Z L, Yang Y 2019 *Nano Energy* **64**

103909  
 [2] Teh Y S, Bhattacharya K 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 064103  
 [3] Pal S, Swain A B, Biswas P P, Murali D, Pal A, Nanda B R K, Murugavel P 2018 *Sci. Rep.* **8** 17  
 [4] Butler K T, Frost J M, Walsh A 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 838848  
 [5] Cai T Y, Ju S 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157801 (in Chinese) [蔡田怡, 睢胜 2018 物理学报 **67** 157801]  
 [6] Wang J, Wu X, Deng C Y, Zhu K J, Nan C W 2014 *J. Inorg. Mater.* **29** 905911 (in Chinese) [王婧, 吴霞, 邓朝勇, 朱孔军, 南策文 2014 无机材料学报 **29** 905911]  
 [7] Chen Y, Chen J, Yang S, Li Y, Gao X, Zeng M, Fan Z, Gao X, Lu X, Liu J M 2018 *Mater. Res. Bull.* **107** 456  
 [8] Young S M, Zheng F, Rappe A M 2015 *Phys. Rev. Appl.* **4** 054004  
 [9] Zhang X L 2010 *M. S. Thesis* (Wuhan: Wuhan University Of Technology) (in Chinese) [张兴良 2010 硕士学位论文 (武汉: 武汉理工大学)]  
 [10] Sinha K, Zhang Y, Jiang X, Wang H, Wang X, Zhang X, Ryan P J, Kim J W, Bowlan J, Yarotski D A, Li Y, DiChiara A D, Cheng X, Wu X, Xu X 2017 *Phys. Rev. B* **95** 094110  
 [11] Han H, Kim D, Chae S, Park J, Nam S Y, Choi M, Yong K, Kim H J, Son J, Jang H M 2018 *Nanoscale* **10** 13261  
 [12] Han H, Kim D, Chu K, Park J, Nam S Y, Heo S, Yang C, Jang H M 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 18461853  
 [13] Akbashev A R, Semisalova A S, Perov N S, Kaul A R 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 122502  
 [14] Wang W, Zhao J, Wang W, et al. 2013 *Rev. Lett.* **110** 237601  
 [15] Huang X, Paudel T R, Dong S, Tsymbal E Y 2015 *Phys. Rev. B* **92** 125201  
 [16] Lin L, Zhang H M, Liu M F, Shen S, Zhou S, Li D, Wang X, Yan Z B, Zhang Z D, Zhao J, Dong S, Liu J M 2016 *Phys. Rev. B* **93** 075146  
 [17] Liu J, Sun T L, Liu X Q, Tian H, Gao T T, Chen X M 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1706062  
 [18] Fu Z, Nair H S, Xiao Y, Senyshyn A, Pomjakushin V, Feng E, Pomjakushin V, Su Y, Jin W T, Bruckel T 2016 *Phys. Rev. B* **94** 125150  
 [19] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P, Probert M I, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 567  
 [20] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X, Burke X 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406  
 [21] Holinsworth B S, Mazumdar D, Brooks C M, Mundy J A, Das H, Cherian J G, McGill S A, Fennie C J, Schlom D G, Musfeldt J L 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 082902  
 [22] Ridzwan M H, Yaakob M K, Taib M F M, Ali A M M, Hassan O H, Yahya M Z A 2017 *Mater. Res. Express* **4** 044001  
 [23] Disseler S M, Borchers J A, Brooks C M, Mundy J A, Moyer J A, Hillsberry D A, Thies E L, Tenne D A, Heron J, Holtz M, Clarkson J D, Stiehl G M, Schiffer P, Muller D A, Schlom D G, Ratcliff W D 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 217602  
 [24] Wang W, Wang H, Xu X, Zhu L, He L, Wills E, Cheng X, Keavney D J, Shen J, Wu X, Xu X 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 241907  
 [25] Das H, Wysocki A L, Geng Y, Wu W, Fennie C J 2014 *Nat. Commun.* **5** 3998  
 [26] Tu S, Zhang Y, Reshak A H, Auluck S, Ye L, Han X, Ma T, Huang H 2019 *Nano Energy* **56** 840  
 [27] Roy A, Mukherjee S, Gupta R, Auluck S, Prasad R, Garg A 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 325902

# First principles calculation of optical absorption and polarization properties of In doped $h$ -LuFeO<sub>3</sub> \*

Zhang Xiao-Ya   Song Jia-Xun   Wang Xin-Hao  
Wang Jin-Bin   Zhong Xiang-Li †

(School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

( Received 7 August 2020; revised manuscript received 7 September 2020 )

## Abstract

The  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> is a kind of narrow band gap hexagonal ferrite material, with a good application prospect in the field of ferroelectric photovoltaic. However, the low polarization intensity of  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> makes the recombination rate of photogenerated electrons and holes large, which is not conducive to the improvement of the efficiency of  $h$ -LuFeO<sub>3</sub>-based ferroelectric photovoltaic cells. In order to improve the ferroelectricity and optical absorption properties of  $h$ -LuFeO<sub>3</sub>, the first principles method is used to calculate the doping formation energy values of In atom at different positions of  $h$ -LuFeO<sub>3</sub>, and the most stable doping position is determined. The comparisons of band gap, optical absorption performance and polarization intensity among  $h$ -Lu<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ( $x = 0, 0.167, 0.333, 0.667$ ) are made. With the increase of In doping, the cells of  $h$ -Lu<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> stretch along the  $c$ -axis. The ratio of the lattice constant  $c/a$  increases from 1.94 at  $x = 0$  to 2.04 at  $x = 0.667$  when all the positions of In replace P1 position. Using the qualitative calculation of Berne effective charge, the results show that the ferroelectric polarization intensity of  $h$ -LuFeO<sub>3</sub>,  $h$ -Lu<sub>0.833</sub>In<sub>0.167</sub>FeO<sub>3</sub>,  $h$ -Lu<sub>0.667</sub>In<sub>0.333</sub>FeO<sub>3</sub> and  $h$ -Lu<sub>0.333</sub>In<sub>0.667</sub>FeO<sub>3</sub> along the  $c$ -axis are 3.93, 5.91, 7.92, and 11.02  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectively. Therefore, with the increase of the number of In atoms replacing Lu atoms, the lattice constant  $c/a$  ratio of  $h$ -Lu<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> increases, which can improve the ferroelectric polarization strength of the material. By analyzing the density of states of  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> and  $h$ -Lu<sub>0.333</sub>In<sub>0.667</sub>FeO<sub>3</sub>, we can see that In doping enhances the Fe-O orbital hybridization in  $h$ -Lu<sub>0.333</sub>In<sub>0.667</sub>FeO<sub>3</sub>, and makes the optical absorption coefficient of  $h$ -Lu<sub>0.333</sub>In<sub>0.667</sub>FeO<sub>3</sub> in the solar light range larger. In summary, In doped  $h$ -LuFeO<sub>3</sub> is an effective method to improve its polarization intensity and optical absorption coefficient, which is of great significance for improving the performance of ferroelectric photovoltaic.

**Keywords:**  $h$ -LuFeO<sub>3</sub>, doping, optical property, polarization intensity, first principles

**PACS:** 71.15.Mb, 71.15.-m, 71.20.-b

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201287

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51872251, 11875229) and the Opening Project of Science and Technology on Reliability Physics and Application Technology of Electronic Component Laboratory, China (Grant No. ZHD201803).

† Corresponding author. E-mail: [xlzhong@xtu.edu.cn](mailto:xlzhong@xtu.edu.cn)