

四面体掺杂尖晶石结构 $\text{Co}_{1-x}\text{Re}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ (Re=Li、Na、K、Rb) 的电子结构和光学性质

杨志怀^{1,2}, 张云鹏¹, 张美光², 许强², 张亚妮², 张蓉³

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048; 2. 宝鸡文理学院 物理与光电技术学院, 宝鸡 721016; 3. 西北工业大学 理学院, 西安 710072)

摘要: 采用基于密度泛函理论(DFT)的平面波超软赝势方法, 计算了 CoCr_2O_4 及 Li、Na、K 和 Rb 四面体掺杂 CoCr_2O_4 的基态结构、电子结构和光学性质。计算结果表明: 一价离子四面体掺杂都导致晶格有微小的畸变, 使体系的稳定性降低, Rb 掺杂的体系最稳定; 电子态密度的计算结果表明: 掺杂体系的导带主要有 Co-3d 和 Cr-3d 轨道电子构成, 掺杂离子改变了 CoCr_2O_4 导带的电子结构, 主要引起了导带 Co-3d 态密度峰的下移, 随着掺杂浓度的增大, 费米能级进入价带更深; 光学性质计算表明: 掺杂体系的吸收光谱发生红移, 并在低能区有很强的吸收, 表明掺杂能极大地提高 CoCr_2O_4 对可见光的吸收和光催化效率。

关键词: 尖晶石结构 CoCr_2O_4 ; 密度泛函理论; 电子结构; 光学性质

中图分类号: TQ626; TQ630; TQ436 文献标识码: A

The Electronic and Optical Properties of Tetrahedral Doped $\text{Co}_{1-x}\text{Re}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ (Re = Li, Na, K, Rb) Spinel

YANG Zhi-Huai^{1,2}, ZHANG Yun-Peng¹, ZHANG Mei-Guang², XU Qiang², ZHANG Ya-Ni², ZHANG Rong³

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Institute of Physics & Optoelectronics Technology, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721016, China; 3. Science College, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The structure parameters, electronic density of states, and optical properties of Re (Re = Li, Na, K and Rb) doped tetrahedral $\text{Co}_{(1-x)}\text{Re}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x=0.125$) system were investigated by using plane-wave ultrasoft pseudopotential method with generalized gradient approximation. The obtained data indicate that monovalent ions doping results in a slight tetrahedral lattice distortion, leading to the stability of the system being reduced and the Rb doped system the most stable. The calculated electronic density of states demonstrates that the conduction bands of doping system are mainly dominated by Co-3d and Cr-3d electrons and the peak of Co-3d in conduction band shifts down when compared to the pure CoCr_2O_4 . Moreover, the Fermi levels of the doping system get into the deeper valence band along with the doping concentration increases. Finally, the doped systems present a red shift phenomenon and a strong absorption in the low energy region according to the absorption spectral calculations, suggesting that doping system can greatly improve the absorption and photo catalytic efficiency of visible light for CoCr_2O_4 .

收稿日期: 2015-01-11; 收到修改稿日期: 2015-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(11204007); 陕西省科技攻关计划(2014K08-17); 陕西省自然科学基金项目(2012JQ1011); 陕西省教育厅科学研究项目(12JK0983); 宝鸡市科技攻关计划(14GYGG-5-2); 宝鸡文理学院项目(YK1027, ZK14011, ZK15009)

National Natural Science Foundation of China (11204007); Key Science and Technology Program of Shaanxi Province (2014K08-17); Natural Science Foundation of Shaanxi Province (2012JQ1011); Department of Education Science Research Project of Shaanxi Province (12JK0983); Key Science and Technology Program of Baoji (14GYGG-5-2); Key Project of Baoji University of Arts and Sciences (YK1027, ZK14011, ZK15009)

作者简介: 杨志怀(1967-), 男, 博士研究生, 讲师. E-mail: yzhihuai@163.com

通讯作者: 张云鹏, 教授. E-mail: ypzhang@xaut.edu.cn

Key words: CoCr_2O_4 spine; density functional theory; electronic structure; optical properties

尖晶石结构铬酸钴(CoCr_2O_4)由于其具有硬度大、熔点高、抗高温熔体腐蚀能力强^[1]、磁^[2-3]和光学性质优良^[4], 在高性能颜料、磁性材料和光催化等许多领域都有很高的应用价值, 是近年来尖晶石半导体材料中备受关注的一种。

在半导体材料中掺杂不同价态的金属离子, 可以改变半导体的光吸收特性(吸收范围扩展, 吸收波长红移)和光催化作用。Hu 等^[4]对纳米尖晶石 $\text{CoCr}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 进行了光谱分析, 证实在 Cr 八面体中引入 Al^{3+} 使其红外吸收红移。Busha 等^[5]研究了 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 掺杂结构的介电特性, 发现 Ni 离子四面体掺杂可改变 CoCr_2O_4 的磁性和电光特性。Xue 等^[6]研究了 $\text{Co}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Cr}_2\text{O}_4$ 尖晶石纳米粉体发现, CoCr_2O_4 掺杂 Na^+ 后在 650 nm 处存在吸收峰, 并在 350 和 650 nm 左右有强吸收峰, 显著提高了 CoCr_2O_4 对光催化还原 CO_2 制取甲酸的活性比。这些研究均提示一价离子 Na^+ 和高价离子均可掺杂 CoCr_2O_4 , 并且都会不同程度地影响其光吸收特性和光催化作用, 但一价离子掺杂是否较高价离子有更大的影响则没有涉及。Chen 等^[7]研究了 Li、Zr 掺杂对 CoCr_2O_4 光催化性能的影响, 发现离子掺杂改变了催化剂的电子结构, 均增强其还原性, 从而提高了光催化性质, 但 $\text{Co}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{Cr}_2\text{O}_4$ 的光催化活性最强。不过该研究并未对此现象和机理作深入探讨。Yang 等^[8]采用第一性原理计算方法研究了掺杂化合物 $\text{Co}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 电子结构及光学性质, 从理论上揭示 Na 替换 Co 的四面体掺杂比替换 Cr 的八面体掺杂结构稳定, 对其电子结构和光学性能改变显著, 但研究并未涉及一价离子掺杂 CoCr_2O_4 后影响光学性能的一般规律的探讨。

为此, 本研究采用第一性原理计算方法, 系统探讨了 Li、Na、K 和 Rb 离子四面体掺杂对 CoCr_2O_4 电子结构和光学性质的影响, 从理论方面揭示了不同一价离子对两方面的影响规律, 为相关掺杂材料的合成和光学性质的应用提供理论指导。

1 模型构建及计算方法

1.1 模型的构建

铬酸钴(CoCr_2O_4)是由 CoO 和 Cr_2O_3 两种氧化物组成的正尖晶石结构(Co^{2+} 位于氧四面体空隙, Cr^{3+} 位于氧八面体空隙, 如图 1(b)所示), 属立方晶系, 面心立方点阵, 空间群为 $\text{Fd-}3\text{m}$, 点群为 $\text{O}_h^{7[1]}$ 。

如图 1(a)所示, CoCr_2O_4 的晶胞参数为 $a = b = c = 0.8333 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 一个晶胞中含有 56 个原子, 其中 Co^{2+} 占位为 $8a (0,0,0)$, Cr^{3+} 占位为 $16d (0.625, 0.625, 0.625)$, O 原子的原子占位为 $32e (0.388, 0.388, 0.388)$ 。本研究用 Re 离子替代图 1 所示晶胞中 8 个四面体空隙位置上的一个 Co^{2+} 离子(Co_6), 得到 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Re}_x\text{Cr}_2\text{O}_4 (\text{Re}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb})$ 的掺杂结构, 其中 $x=0.125 (x=n_{\text{Re}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Re}}))$, 然后对其进行结构优化, 并比较其结构及其稳定性。

1.2 计算方法

本研究的计算采用基于密度泛函理论(DFT)的量子力学计算程序 Castep 软件包完成^[9]。首先对 CoCr_2O_4 及其掺杂体系 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Re}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 的几何结构进行优化, 得到最低能量所对应的晶格结构参数。在能量计算中, 采用周期性边界条件, 电子的波函数通过平面波基矢展开, 采用模守恒赝势描述电子和离子的相互作用, 电子之间的交换关联函数采用广义梯度近似 GGA 的 PBE 描述^[10]。所有原子赝势采用超软(Ultrasoft)赝势^[11], 采用 BFGS(Broyden flecher goldfarb shanno)共轭梯度法进行电子弛豫, 在快速傅里叶变换(Fast Fourier Transform, FFT)网格上, 采用自洽迭代(SCF)方法进行计算。第一布里渊区的 k 点采样利用 Monkhorst 和 Pack 格式, 布里渊区 k 点取样的网格参数选为 $5 \times 5 \times 5$, FFT 网格参数为 $50 \times 50 \times 50$; 平面波截止能量取 $E_{\text{cut}}=410 \text{ eV}$ 。几何结构优化的自洽运算中, 自洽精度设置为每个原子的能量收敛至 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, 每个原子间的受力不超过 0.01 eV/nm , 应力张量均方根不大于 0.05 GPa 。能带结构和光学性质计算中, 空带数设为 16。能量计算都在倒易空间中进行, 在分析中采用如下局域轨道作为价轨道: O: $2s^2 2p^4$; Na: $2s^2 2p^6 3s^1$; Cr:

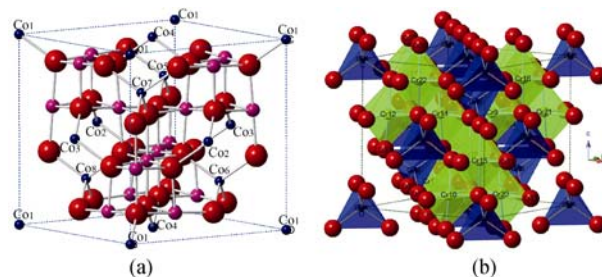


图 1 CoCr_2O_4 的晶体结构及多面体表示

Fig. 1 Crystal structure (a) and polyhedral view of CoCr_2O_4 (b). The grey is octahedron, blue is the tetrahedron, and blue spheres represent Co, red spheres represent O, and purple spheres represent Cr atoms.

$3s^23p^63d^54s^1$; Co: $3d^74s^2$ 。由于 Cr 和 Co 具有磁性, 计算中设置了电子自旋。在获得优化晶胞结构的基础上进一步计算电子结构, 研究其光学性质。

2 结果分析与讨论

2.1 掺杂对 CoCr_2O_4 晶体结构的影响

表 1 列出了 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Re}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x=0.125, \text{Re}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 的掺杂体系最稳定时的结构参数及能量。采用 PBE 泛函对纯 CoCr_2O_4 晶体进行结构优化后得到的晶格参数为: $a=b=c=0.84465\text{ nm}$, 这与 Xue 等^[6]的实验结果接近。而对于掺杂体系, 结构 c/a 的值都约等于 1, 表明掺杂离子后材料的晶格畸变不大, 除 Li 掺杂之外晶格常数不同程度增大, 相对而言, 掺杂 Rb 离子后, 晶格常数 a 变化最大, 但体系能量最低, 最稳定。虽然一价离子替换四面体中心的 Co 离子使体系的能量略有升高, 但体系的能量仍然非常低, 表明掺杂容易进行。

表 1 CoCr_2O_4 掺杂前后晶格常数及能量的变化
Table 1 Change of lattice constants and energies of pure CoCr_2O_4 and doping systems

Spccies	Lattice/nm $a=b=c$	Difference $\Delta V/\%$	Energy $10^4/\text{eV}$	Space group
Pure	0.84465	0.0	-6.1828	FD-3M (227)
Li	0.84306	-0.5638	-5.9550	CS-3(8)
Na	0.84644	0.6365	-6.0664	CS-3(8)
K	0.84983	1.8510	-6.0138	CS-3(8)
Rb	0.85318	3.0643	-6.1441	CS-3(8)

表 2 为掺杂对化学键的影响, 可以看出掺杂后体系主要化学键的布居、自旋和键长也发生了改变。其中以掺杂离子和以 Co 为中心的氧四面体增大, 在 Li 和 Na 掺杂的晶胞中, 以 Cr 为中心的氧八面体减小, 在 K 和 Rb 掺杂时氧八面体略微增大。晶格常数以及键长的变化导致掺杂体系空间群的变化, 掺杂后的晶体空间群由 FD-3M 空间群变为 CS-3, 对称性降低。

2.2 掺杂对 CoCr_2O_4 电子结构的影响

为了深入了解不同一价离子对 CoCr_2O_4 电子结构的影响机理, 本研究计算了不同离子掺杂下各个原子的分立态密度(PDOS)(图 2)。

表 2 CoCr_2O_4 掺杂前后化学键的变化
Table 2 Change of bond of pure CoCr_2O_4 and doping systems

Spccies	Bond	Population	Spin	Length/nm
Pure	O-Cr	0.28	-0.01	0.20176
	O-Co	0.36	-0.01	0.19940
Li	O-Li	0.0225	0.0075	0.20390
	O-Cr	0.2922	-0.0117	0.20129
	O-Co	0.3429	-0.0185	0.20000
Na	O-Na	0.0775	0.01	0.21740
	O-Cr	0.2952	-0.0031	0.20150
	O-Co	0.3461	-0.0076	0.20034
K	O-K	-0.2075	0.005	0.22993
	O-Cr	0.2974	-0.0117	0.20186
	O-Co	0.3503	-0.0165	0.20082
Rb	O-Rb	-0.0975	0.0025	0.23739
	O-Cr	0.2991	-0.0109	0.20215
	O-Co	0.35	-0.0171	0.20118

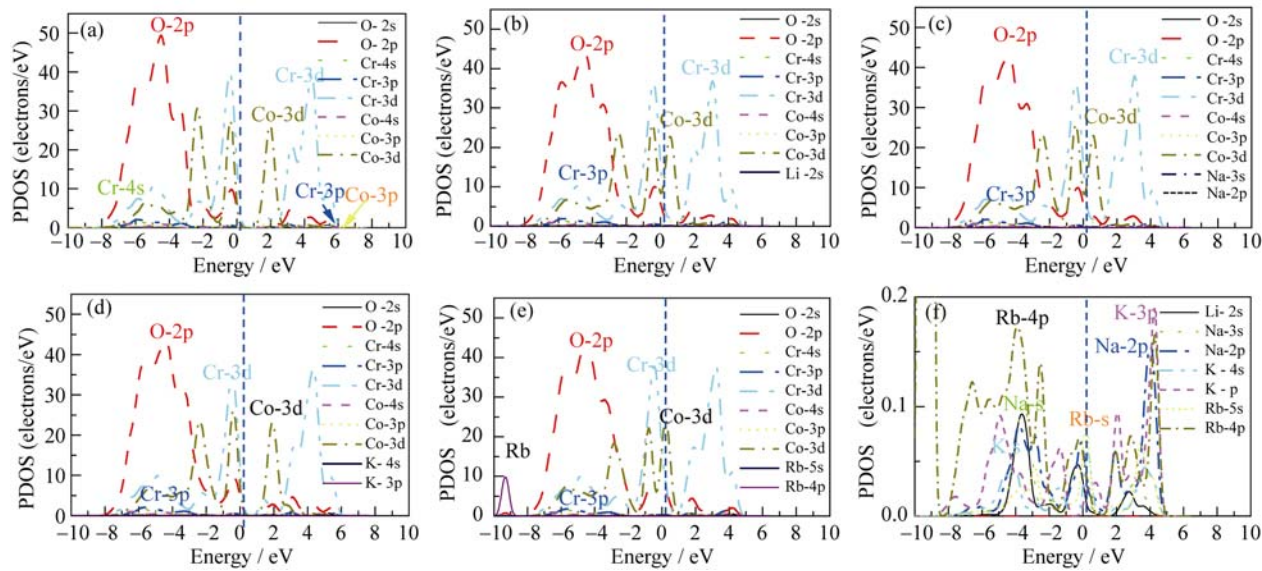


图 2 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Re}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 的分立态密度(PDOS)
Fig. 2 Partial density of states (PDOS) of different doping $\text{Co}_{(1-x)}\text{Re}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ system
(a) Pure; (b) Li doped; (c) Na doped; (d) K doped; (e) Rb doped; (f) Doping of various Re at low PDOS

从图 2(a)可以看出, 从-8.0 到-1.52 eV, O-2p 的 PDOS 密度最大, 说明纯 CoCr_2O_4 价带的底部主要由 O-2p 态轨道构成, 从-1.52 eV 直到费米能级处, 态密度由大到小依次为 Cr-3d、Co-3d 和 O-2p 轨道, 说明纯 CoCr_2O_4 的价带带顶主要由 Cr-3d、Co-3d 和 O-2p 态电子轨道组成, 导带则主要由 O-2p、Co-3d 和 Cr-3d 轨道共同控制。O-2p、Co-3p、Cr-3d、Cr-3p 和 Co-3d 轨道对导带底都有贡献, 但主要贡献来源于 Co-3d 轨道。

Li 掺杂后的费米能级移动不大, 价带电子结构几乎没变, 而导带电子态密度发生左移(图 2(b,f))。此外, 掺杂后的费米能级附近电子态密度强度明显增强, 这是因为 Li 的价电子数少于 Co, 替位掺杂后的体系变成了 p 型半导体。同时, Li 原子的替位掺杂后, 在费米面附近发生 Li-1s 与紧邻的 O-2p 能级重叠, 并与 Co-3d 和 Cr-3d 发生杂化效应。Na 掺杂体系的电子态密度分布与 Li 掺杂十分相似(图 2(c,f))。

K 掺杂对体系中 Cr、Co 和 O 的电子态密度都产生了明显的影响(图 2(d,f))。价带 O-2p 轨道不但强度发生了变化而且能级也发生了不同程度的移动, O-2p 轨道的主峰由原来的-4.51 移动到-4.38 eV、价带顶-0.32 eV 的峰下移动到-0.36 eV, 处于导带的 O-2p 轨道最强峰由未掺杂时的 3.20 eV 变为 3.08 eV。价带中 Cr-3d 态密度峰分别由原来的-5.83、-4.88、-2.23 和-0.40 eV 变为-5.74、-4.87、-2.26 和-0.48 eV, 使价带的 Cr-3d 态更加局域化; 导带的 Cr-3d 态密度峰分别由原来的 5.44、4.40、3.23 和 1.92 eV 变为 5.36、4.33、3.25 和 1.42 eV, 导带底下移; 价带的 Co-3d 轨道的三个峰变化不大, 而位于导带底附近的 Co-3d 轨道的最强峰随着 K 的掺杂由 1.96 eV 降低到 1.92 eV。

体系掺杂 Rb 以后, 对 Cr、Co 和 O 的电子态密度也产生了一定的影响(图 2(e,f))。价带 O-2p 轨道原来分别位于-5.86、-4.51、-3.38 和-0.32 eV 的四个峰变为-5.69、-4.59 和-0.59 eV 处的三个峰, 导带的 O-2p 轨道最强峰由 3.20 eV 降低为 3.17 eV。价带 Cr-3d 态密度峰分别由原来的-5.83、-4.88、-2.23 和-0.40 eV 变为-4.83、-2.59、-0.48 eV 处的三个峰; 同时, 价带的 Cr-3d 态更加局域化, 导带 Cr-3d 态密度的四个峰分别由原来的 5.44、4.40、3.23 和 1.92 eV 变为 4.19、3.21 和 1.90 eV 处的三个峰, 导带带底下移; 掺杂 Rb 导致位于价带顶附近的 Co-3d 轨道由-0.44 eV 下移到-0.75 eV 处, 而位于导带底附近的 Co-3d 轨道的最强峰随着 Rb 的掺杂由 1.96 eV 降低到 0.23 eV 处, 极大地降低了带隙的宽度。

由图 2(b-f)可以看出: Li-2s、Na-3s、K-4s 和

Rb-5s 态的电子占据数接近零, 这说明掺杂结构内部电子间有强烈的带内跃迁效应。另外, 通常在入射光子的激发下, 掺杂结构 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Re}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 的电子跃迁主要发生在费米面附近。在 Re 离子掺杂的 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Re}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 体系中, 费米面附近的能级主要由 O-2p、Co-3d 和 Cr-3d 态电子占据。因此在掺杂体系中费米能级附近的 O-2p、Co-3d 和 Cr-3d 轨道电子组态对材料光学性质有重要影响。

2.3 掺杂对 CoCr_2O_4 的光学性质的影响

2.3.1 复介电常数

图 3 为纯 CoCr_2O_4 及掺杂 CoCr_2O_4 体系的介电函数的实部和虚部与光子能量的关系曲线。由图 3(a)可知, 纯 CoCr_2O_4 的静态介电常数 $\epsilon_1(0)$ 为 5.14, 光子能量在 8.0~14.97 eV 范围内 $\epsilon_1(\omega) < 0$ 。根据波矢方程^[12] $\omega_2\epsilon = c^2(k \cdot k)$ 可知: 当 $\epsilon_1(\omega) < 0$ 时意味着波矢 k 为虚数, 表明在该能量范围内光不能透过。因此, 在光子能量小于 8.0 eV 和大于 14.97 eV 的范围内是透光的。此外, 掺杂前后体系的介电函数随光子能量的变化趋势是一致的, $\epsilon_1(\omega)$ 都有两个峰, 区别在于掺杂以后第一峰强度明显增大。从纯 CoCr_2O_4 的 6.31 按掺 Li、Na、K 和 Rb 的次序分别增加为: 6.30、10.82、9.82 和 14.96, 对应的光子能量由 2.4 eV 依次减小为 0.73、0.69、0.77 和 0.85 eV; 第二峰的强度

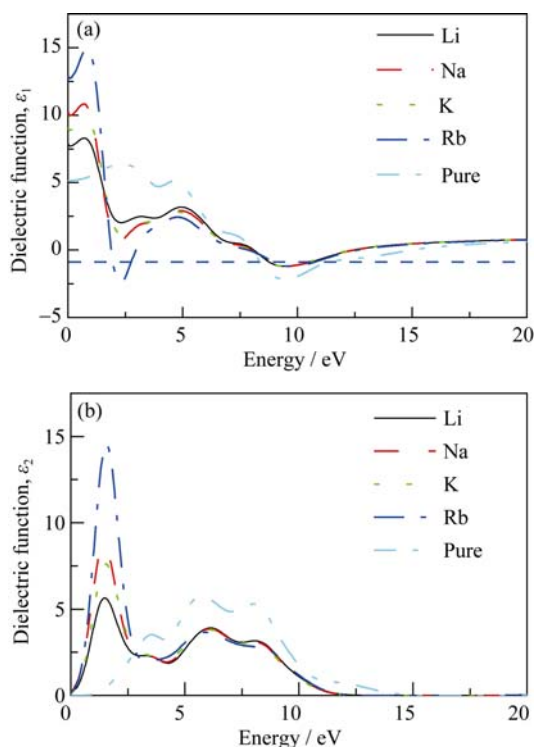


图 3 纯 CoCr_2O_4 及掺杂 CoCr_2O_4 的介电常数曲线
Fig. 3 Dielectric function curves of pure CoCr_2O_4 and doped CoCr_2O_4
(a) The real parts $\epsilon_1(\omega)$; (b) The imaginary parts $\epsilon_2(\omega)$

减小, 峰的位置由 4.65 eV 依次增加为 4.93、4.89、4.81 和 4.81 eV。其中掺杂 Rb 以后体系在 1.89~2.97 eV 之间出现不透光区; 掺杂导致静态介电常数的增加, $\varepsilon_1(0)$ 从 5.14 依次增加为 7.85、10.21、9.04 和 12.87。比较各掺杂情况下的 $\varepsilon_1(\omega)$, 发现掺杂引起了 $\varepsilon_1(0)$ 的增加, 峰的强度增大并且向低能方向移动, 同时也改变了晶体的透光性。

掺杂前后介电函数的虚部 ε_2 曲线都有三个介电峰, 纯 CoCr_2O_4 的主峰为第二峰, 而掺杂以后的主峰都变为第一峰, Li 掺杂使峰的强度略微减小, 其他掺杂都使峰的强度增加; 各种掺杂都导致第二、三峰的强度减小, 但峰位置几乎没有变化; 第一峰对应的光子能量明显减小, 由纯 CoCr_2O_4 的 3.57 eV 依次减小为 1.49、1.45、1.53 和 1.57 eV。

各掺杂都引起了介电峰向低能方向移动, 说明掺杂离子降低了电子跃迁所需的能量, 提高了电子的迁移率, 这一结果与电子态密度图相一致。

2.3.2 复光电导率

光电导率是在光照的情况下吸收光子导致体系实现载流子跃迁形成电流, 是半导体各种光电子应用的物理基础。光电导效应中光子必须有足够的能量以克服材料的带隙。图 4 为纯 CoCr_2O_4 及掺杂结构的光电导率谱, 从图 4 中可以看出, 光电导率的实部与介电函数的虚部是相对应的。

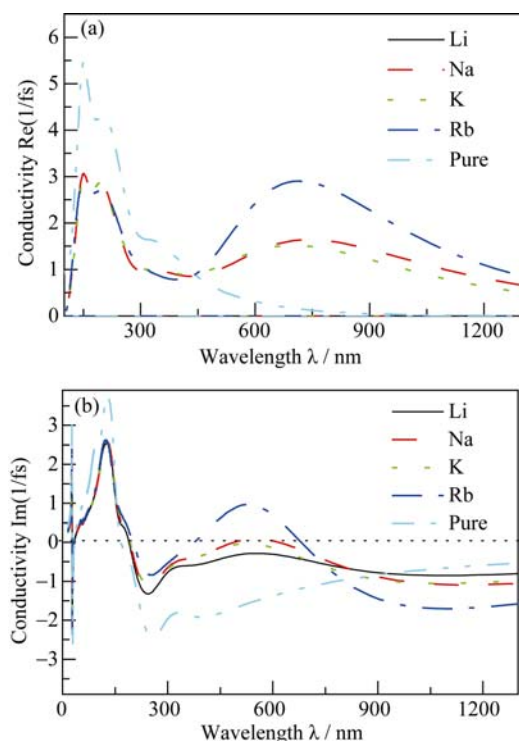


图 4 纯 CoCr_2O_4 及掺杂 CoCr_2O_4 的光电导率谱
Fig. 4 Optical conductivity spectra of pure CoCr_2O_4 and doped CoCr_2O_4
(a) The real parts; (b) The imaginary parts

由图 4(a)可知, 在 0~1200 nm 波长范围内, 纯 CoCr_2O_4 有较强的光电导率响应, 且光电流在 150 nm 左右最强, 并在 193 nm 处有一个峰值, 在整个可见光区光电导率的实部比较小而虚部都小于零, 表明光电流响应主要存在于紫外光区。掺杂 Li、Na、K 和 Rb 的 CoCr_2O_4 在 0~1200 nm 波长范围内也有较强的光电导响应, 光电导率除了都在 127 nm 和 193 nm 左右达到峰值外, 在可见光区的 717、734、700 和 717 nm 处出现电导峰, 峰的强度按 Li、K、Na、Rb 的次序逐渐增加, 光电导响应的区间由紫外光区延伸至可见光区, 且在可见光区有很强光电导响应, 与图 6 的光吸收曲线相对应。

光电导响应区间的延长说明掺杂材料光催化性能得到了提高, 这在 Xue 等^[6]的钠掺杂实验结果中得到了证明。

2.3.3 复折射率

图 5 所示为纯 CoCr_2O_4 及掺杂 CoCr_2O_4 的复折射率 $n(\omega)=n(\omega)+ik(\omega)$ 与光子能量的关系曲线, 其中 $n(\omega)$ 为折射率, $k(\omega)$ 为消光系数。

由于介电函数与复折射率的关系为: $\varepsilon_1(\omega)=n^2(\omega)-k^2(\omega)$, 由图 5 可知, 当光子能量 $h\omega=0$ 时, $k(\omega)=0$, 则对于纯 CoCr_2O_4 有 $n_0^2=\varepsilon_1(0)+k^2(0)=5.14$, 得 $n_0=2.267$, 即静态的折射率 n_0 为 2.267。当光子能量由零开始增加时, 折射率先随光子能量逐

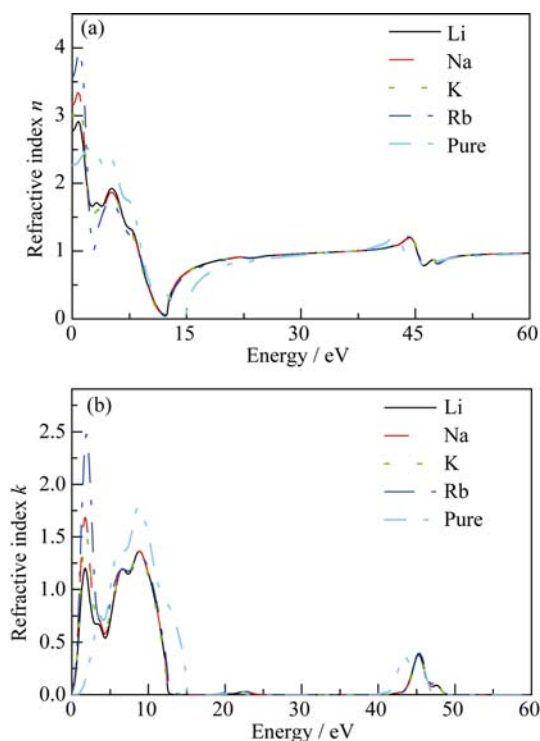


图 5 纯 CoCr_2O_4 及掺杂 CoCr_2O_4 的复折射率
Fig. 5 The codex refractive index of pure CoCr_2O_4 and doped CoCr_2O_4
(a) Refractive index n ; (b) Extinction coefficient k

渐增加, 分别在 2.65 和 4.85 eV 处达到峰值 2.544 和 2.420, 从 4.85 eV 开始, 随光子能量的增加, 折射率逐渐减小, 在 14.85 eV 减小为 0, 此后, 又随光子能量的增加缓慢增大。当光子能量大于 15.37 eV 时, $k(\omega) \rightarrow 0$, 此时 $\varepsilon_1(\omega) \approx n^2(\omega)$, 且随着 $n^2(\omega)$ 的增大, $\varepsilon_1(\omega)$ 呈上升趋势。当 $n(\omega)$ 趋向 0 时, $\varepsilon_1(\omega) = -k^2(\omega)$, $n^2(\omega) < k^2(\omega)$, 且在 8.05~15.00 eV 之间, $n(\omega) < k(\omega)$, 故 $\varepsilon_1(\omega) < 0$ (见图 3a)。掺杂 Li、K、Na 和 Rb 后的静态折射率分别为 7.85、10.21、9.04 和 12.87, 在低能区的第一个介电峰分别在 0.81、0.81、0.85 和 0.97 eV 处, 与纯 CoCr_2O_4 相比明显降低, 第二个介电峰分别出现在 5.17、5.17、5.09 和 5.05 eV, 都在大约 12.41 eV 处趋于 0。此后, 变化趋势与纯 CoCr_2O_4 的相同。

2.3.4 吸收系数

吸收系数表示光波在介质中单位传播距离与光强度衰减的百分比。图 6 是纯 CoCr_2O_4 及掺杂 CoCr_2O_4 的光吸收曲线。

从图 6 可以看出, 在 0~15.55 nm 之间纯 CoCr_2O_4 的光吸收系数为 0, 15.55 nm 之后逐渐有吸收峰的出现, 分别在 27.07 和 136.43 nm 出现两个较强的吸收峰, 500 nm 之后很少有能量吸收, 说明纯 CoCr_2O_4 主要在紫外光区发生响应, 这与实验报道一致^[6]。掺杂 CoCr_2O_4 在 15.92 nm 左右以下光吸收系数都为 0, 掺杂 CoCr_2O_4 与纯 CoCr_2O_4 在紫外区的光吸收曲线非常相似, 在 15~400 nm 之间都有两个吸收峰, 对应的波长分别为 27.38 和 135.24 nm 左右, 27.38 nm 处的峰值大约增加 42.5%, 而 135.24 nm 处的平均减小 26.35%; 在可见光区, 纯 CoCr_2O_4 的吸收系数随波长的增加逐渐减小, 而掺杂 CoCr_2O_4 的光吸收曲线都出现了较强的吸收峰, 按照掺杂 Li、Na、K 和 Rb 的次序, 峰的位置分别在 604.96、604.96、582.36 和 571.50 nm 处, 强度按照 Li、K、Na 和 Rb 的次序依次增强。说明掺杂后的 CoCr_2O_4 对光的吸收波长发生了红移, 不仅对紫外光有较强

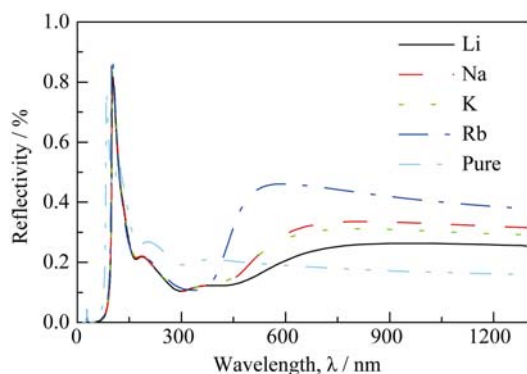


图 6 纯 CoCr_2O_4 及掺杂 CoCr_2O_4 的光吸收曲线

Fig. 6 Optical absorption curves of pure and doped CoCr_2O_4

的吸收, 而且对可见光以及红外光也具有较强的吸收。相比于纯 CoCr_2O_4 , 掺杂后 CoCr_2O_4 极大地增强了光响应区间, 提高了光催化效率。

3 结论

用 Li、Na、K 和 Rb 替代氧四面体中的 Co, 使晶格发生畸变, 但掺杂体系的能量仍然较低, 相对稳定。相对于 Li、Na 和 K 的掺杂, Rb 最易于掺杂, 掺杂后的体系晶体结构变化最小; 掺杂后原子价电子结构发生了变化, 禁带宽度减小, 出现了杂质能级, 降低了价带电子跃迁所需的光子能量, 表明了掺杂后的体系电子的光吸收跃迁能力增强; 各种一价离子掺杂使 CoCr_2O_4 的吸收波长发生了红移, 以 Rb 掺杂最为明显, 不仅对紫外光有较强的吸收, 而且对可见光以及红外光也有较强的吸收, 极大地增强了光响应区间, 表明了 CoCr_2O_4 掺杂后具有较高的光催化效率。

参考文献:

- [1] SICKAFUS K E, WILLS J M, GRIMES N W. Structure of spinel. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(12): 3279–3292.
- [2] SUZUKI Y, VAN DOVER R B, GYORGY E M, *et al.* Structure and magnetic properties of epitaxial spinel ferrite thin films. *Applied physics letters*, 1996, **68**(5): 714–716.
- [3] KAMENSKYI D, ENGELKAMP H, FISCHER T, *et al.* Observation of an intersublattice exchange magnon in CoCr_2O_4 and analysis of magnetic ordering. *Physical Review B*, 2013, **87**(13): 134423–1–3.
- [4] HU DONG-SHENG, HAN AI-JUN, YE MING-QUAN, *et al.* Preparation and spectroscopy analysis of spinel $\text{CoCr}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ by low-temperature combustion synthesis. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(3): 285–289.
- [5] BUSHAA A A, SHKURATOVA V Y, KAMENTSEVA K E, *et al.* Preparation and X-ray diffraction, dielectric, and Mössbauer characterization of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ Solid Solutions. *Inorganic Materials*, 2013, **49**(3): 301–307.
- [6] XUE LI-MEI, CHEN BIN, ZHANG FENG-HUA. Prepared and photocatalytic properties of Na-doped CoCr_2O_4 spinel. *Journal of Heilongjiang Institute of Science & Technology*, 2012, **22**(3): 256–258.
- [7] CHEN J, SHI W, ZHANG X, *et al.* Roles of Li^+ and Zr^{4+} cations in the catalytic performances of $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Zr}$; $x=0-0.2$) for methane combustion. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(19): 8491–8497.
- [8] YANG ZHI-HUAI, ZHANG YUN-PENG, ZHANG MEI-GUANG, *et al.* Effect of electronic structure and optical properties of spinel structure $\text{Co}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ with Na^+ . *Acta Optica Sinica*, 2014, **34**(11): 1102001.
- [9] SEGALL M D, PHILIP J D L, PROBERT M J, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, **14**(11): 2717–2744.
- [10] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(18): 3865–3868.
- [11] VANDE RBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 1990, **41**(11): 7892–7895.
- [12] HUANG KUN, HAN RU-QI. Solid-state Physics. Beijing: Higher Eduion Press (in chinese), 1988: 442–444.