

·环境矿物学·

## 同步辐射软 X 射线吸收谱与发射谱测定天然 针铁矿能带结构

丁 聪, 李 艳, 李 岩, 鲁安怀

(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

**摘 要:** 天然半导体矿物由于成分、缺陷复杂, 传统测试方法如紫外可见漫反射等难以准确测定其禁带宽度。本文以针铁矿为例, 通过第一性原理计算得到纯针铁矿及掺 Al 针铁矿的电子结构。计算结果显示, 纯针铁矿导带底与价带顶均由 Fe 3d 与 O 2p 轨道组成, 而当含杂质 Al 时, Al 2p 与 O 2p 发生杂化参与了价带组成。在此基础上, 利用同步辐射 X 射线氧的 K 边吸收谱与发射谱对纯针铁矿及天然针铁矿的能带结构进行了测定。结果表明, 天然含 Al 的针铁矿禁带宽度为 2.30 eV, 小于纯针铁矿(2.57 eV)。本研究提供了一种测定天然氧化物矿物禁带宽度的新方法, 为深入研究天然半导体可见光催化活性产生机制提供了理论依据。

**关键词:** 半导体矿物; 针铁矿; 同步辐射; 吸收谱; 发射谱; 光催化

中图分类号: P578.4<sup>+</sup>97; O72

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)02-0349-06

### Electronic structure of natural goethite probed by soft X-ray emission and absorption spectroscopy

DING Cong, LI Yan, LI Yan and LU An-huai

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, MOE, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** In this study, the authors investigated the electronic structures of natural goethite FeOOH by first principle theory and synchrotron soft X-ray emission and absorption spectroscopy. The results show that the band gap of natural goethite FeOOH is 2.30 eV, smaller than the band gap of pure goethite FeOOH (2.57 eV). Due to the complex compositions and plenty of defects, the band structure of natural minerals is hard to measure by traditional methods, such as UV-Vis. The results supply a new way for determining the band structure of natural semiconductor minerals and also provide a basis for better understanding of photocatalytic mechanism of them under visible light.

**Key words:** semiconductor mineral; goethite; synchrotron; adsorption and emission spectroscopy; photocatalysis

**Fund support:** National Basic Research Program of China (2014CB846001); Key Project of the National Natural Science Foundation of China (41230103); National Natural Science Foundation of China (41272003, 41522201)

收稿日期: 2015-09-16; 接受日期: 2015-12-16

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2014CB846001); 国家自然科学基金重点项目(41230103); 国家自然科学基金项目(41272003, 41522201)

作者简介: 丁 聪(1990-), 男, 硕士研究生, 材料及环境矿物学专业, E-mail: severus\_730@163.com; 通讯作者: 李 艳(1982-), E-mail: liyan-pku@pku.edu.cn

拓宽半导体材料的光谱响应范围,提高其对于太阳能的利用率一直是光催化领域追求的研究目标(Choi *et al.*, 1994; Yamashita *et al.*, 2003; Nakamura *et al.*, 2004)。已有研究发现,天然半导体矿物样品如闪锌矿(李艳等, 2007)、金红石(鲁安怀等, 2004)等,由于成分、缺陷复杂,特别是存在大量的类质同像替代离子,从而表现出良好的可见光催化活性。天然半导体矿物在自然界中具有相当规模的储量,且成本低,在环保领域具有巨大的应用前景。然而,正是由于其成分和缺陷结构的复杂性,传统测试方法难以准确测定其禁带宽度。例如紫外可见漫反射法,其产生的图谱一般会显示出宽的吸收肩带,且杂质所造成的吸收可能会掩盖样品的本征吸收,从而影响禁带宽度的确定。

金属氧化物电子结构模拟计算结果显示,其导带底及价带顶均多由金属元素的 3d、4s 或 4p 轨道与氧的 2p 轨道杂化组成。近年来已有利用同步辐射氧的 K 边吸收谱-发射谱进行合成样品能带结构测定的报道。Sherman 等(2005)利用此方法测定并得到了合成针铁矿、赤铁矿、纤铁矿、软锰矿、锰钾矿及水钠锰矿的禁带宽度,结果与以往文献实验值吻合很好。Huang 等(2011)在不同条件下制得了一系列 ZnO 薄膜,并使用吸收谱-发射谱测定了它们的能带结构,发现禁带宽度会随条件不同而变化,并且氧的未占据态密度也发生了改变。Kurmaev 等(2008)将此方法应用于一系列强关联体系过渡金属氧化物,如 MnO、NiO、CoO,得到的禁带宽度和能带结构与实验值和理论值都吻合得很好。然而,由于天然样品成分复杂且所含杂质较多,目前的实验研究多集中于组成较简单且均一的合成样品,尚未有利用此方法进行天然样品能带结构测试的报道。

利用同步辐射吸收谱-发射谱测定金属氧化物矿物的能带结构,需基于对矿物电子结构已知的基础上。在计算矿物学领域,第一性原理计算已广泛应用于模拟计算半导体的电子结构。吴婧等(2012)理论计算模拟了天然金红石的电子结构,结果显示杂质 Fe、V 会抬升价带,同时在禁带中靠近导带底处引入杂质能级,从而减小其禁带宽度。丁聪等(2015)理论计算了天然闪锌矿的电子结构,认为 Fe、Cd 造成了闪锌矿禁带宽度降低,且 Fe 在禁带中引入了两个杂质能级,同时随着 Fe 浓度的增加,杂质能级也会增大。这些研究都说明第一性原理计算能够很好地模拟天然半导体矿物的能带结构,为实验

提供理论支持。

本文以针铁矿为例,依据第一性原理理论计算结果,获得其电子结构组成,进一步利用同步辐射 X 射线吸收谱测定得到其价带信息,发射谱测得其导带信息,进而结合得到天然针铁矿的能带结构及带隙。此方法有望为天然半导体矿物样品能带结构的测定提供新方法。

## 1 实验方法

实验所用的天然针铁矿来源于红壤胶膜。从地表土壤样品中分离出胶膜,再从胶膜中逐级分离出铁锰矿物,将矿物样品清洗、干燥、碾磨、过筛,得到固体粉末样品。标准针铁矿通过将 pH=12~13 的硝酸铁溶液在 70℃ 下加热 60 h 得到。标准和天然样品均经过研磨过 340 目筛,得到的颗粒粒径小于 40  $\mu\text{m}$ 。

矿物的 X 射线衍射(XRD)分析在上海同步辐射光源 BL14B1 线站进行。测试中 X 射线波长 0.123 98 nm,扫描范围 0°~60°,扫描步长 2°/min,获得的数据用 origin 分析。

环境扫描电镜(ESEM-EDX)原位观察在北京大学物理学院场发射环境扫描电子显微镜 Quanta200FEG 上进行。测试采用低真空模式,工作电压 15 kV,真空压强 110 Pa。

高分辨透射电镜-能谱(HRTEM-EDX)测试在北京大学物理学院的场发射高分辨透射电子显微镜(TECNAI F20)上进行,所得数据用 Digital Micrograph version 3.6.5 (Gatan Ltd.)软件进行处理和计算。将样品粉末用无水乙醇超声 3 遍,每次 10 min,完成后滴于铜网上进行测试。

氧的 K 边吸收谱及发射谱在加拿大光源(Canadian Light Source, CLS)的 10ID-2 线站测得。狭缝宽为 25 mm。吸收谱分辨率为 0.4 eV,发射谱分辨率 0.6 eV。实验在真空度小于  $10^{-9}$  torr 的环境下进行。吸收谱的测定模式为全电子产额(total electron yield, TEY)。

理论模拟工作采用 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)软件进行(Kresse and Furthmüller, 1996)。纯针铁矿属于斜方晶系,空间群  $Pbnm$ ,  $Z=4$ 。根据前人的计算结果,将针铁矿的磁型设置为反铁磁型,磁矩方向为 + - + - (Martin *et al.*, 2009)。同时根据体系结合能最小化原理,对此结构模型进行了优化,交换关联势采用广义梯度近

似(GGA)来描述,采用 PAW-PBE 赝势描述价电子和离子实的作用,平面波展开的截断能为 500 eV。用 Monkhorst-pack 法对于布里渊区(Brillouin zone)积分,K 网格的大小为  $4 \times 4 \times 4$ 。自洽循环的能量收敛精度为  $10^{-4}$  eV,作用在每个原子上的力收敛精度  $< 0.01$  eV/Å。由于针铁矿为过渡金属氧化物,3d 电子之间具有强关联作用,在计算中会造成理论值偏小,故在计算中引入 Hubbard 参数 U,从而改善禁带宽度,使计算更加准确。本文对 Fe 设置 U 值为 6 eV,J 值为 0.9 eV(Fuente *et al.*, 2013)。计算掺 Al 针铁矿电子结构时,将单个晶胞中的 1 个 Fe 替换为 Al,掺杂量为 25%,如图 1 所示(*c* 轴垂直于纸面向外)。进行结构优化之后计算能带结构,数值设置与上文相同。

## 2 结果与讨论

图 2 为天然针铁矿样品的同步辐射 XRD 衍射图。根据 JCPDF 029-0713,确定针铁矿的衍射三强峰 0.418、0.245、0.180 nm 分别对应于(101)、(111)、(212)晶面,说明天然针铁矿样品均为针铁矿相。

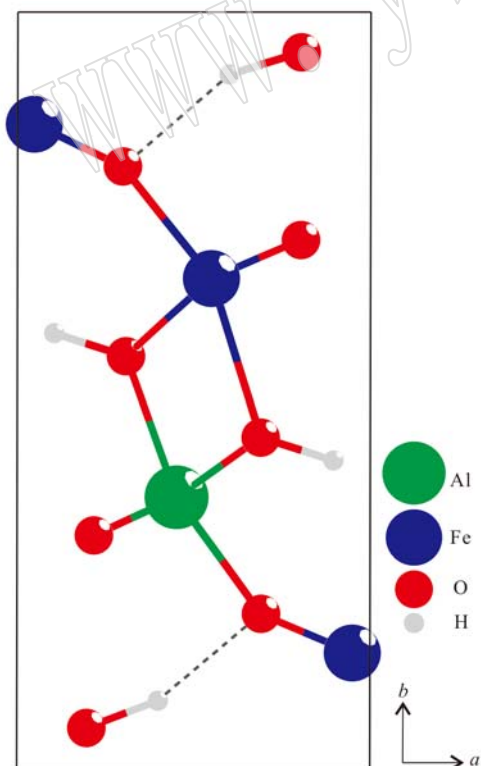


图 1 掺 Al 针铁矿的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of Al-doped goethite

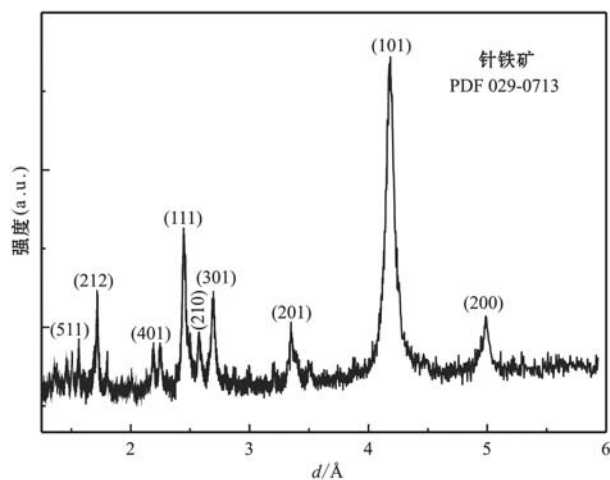


图 2 天然针铁矿的同步辐射 XRD 衍射图

Fig. 2 Synchrotron XRD pattern of natural goethite

图 3a 为天然针铁矿的 ESEM 图像,从中可以看出,呈柱状、针状的针铁矿单矿物多聚集成放射状集合体,长约 100 nm 到 2 μm 不等。能谱分析结果(图 3b)显示,天然针铁矿样品中含有 Al 元素,而 Al 是否进入针铁矿晶格需要利用 TEM-EDX 进一步验证。

图 4 为天然针铁矿单晶的 TEM 图像,右上角为白色方框区域的傅里叶变换图。经分析处理后,确定(140)面与(111)面的夹角为  $63^\circ$ ,鉴定为针铁矿物相,与 XRD 结果一致。天然针铁矿单晶(图 4 白色方框区域)的能谱分析结果(图 5)显示,天然针铁矿样品中含有 Al 杂质元素。其中 Cu 元素是由于使用了铜网产生的,不属于样品本身。结合上文中的天然针铁矿同步辐射 XRD、ESEM 和单晶 TEM 的结果,认为 Fe 被 Al 以类质同像的方式所替代。进一步的 TEM 能谱分析统计结果显示 Al 含量在 10% 到 25% 之间。为更好地了解 Al 对于针铁矿电子结构的影响,将模拟计算中的 Al 掺杂量设定为 25%。

图 6 为纯针铁矿及掺 Al 针铁矿的电子态密度图。纯针铁矿的禁带宽度为 2.64 eV,与实验值相吻合(Xu and Schoonen, 2000)。掺 Al 后的针铁矿禁带宽度减小为 2.55 eV,说明掺 Al 可以减小针铁矿整体的禁带宽度。

图 7a 为纯针铁矿电子分波态密度图。从图中可以看出,价带底部为  $O 1s$  轨道电子组成,峰形非常尖锐,说明电子的局域化强,几乎不参与成键。在价带顶部有  $O 2p$  电子与  $Fe 3d$  的电子态发生了重叠,

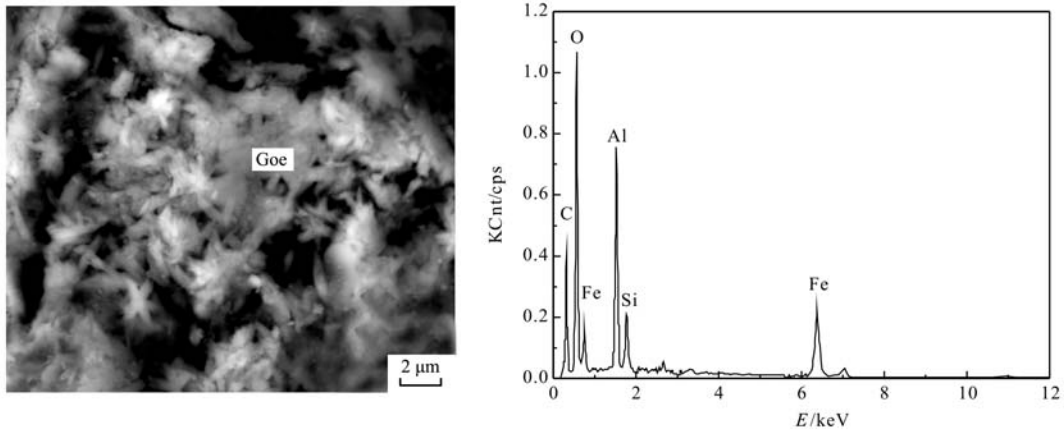


图 3 天然针铁矿的 ESEM 图像(a)和 EDX 图像(b)  
Fig. 3 ESEM image (a) and EDX image (b) of natural goethite

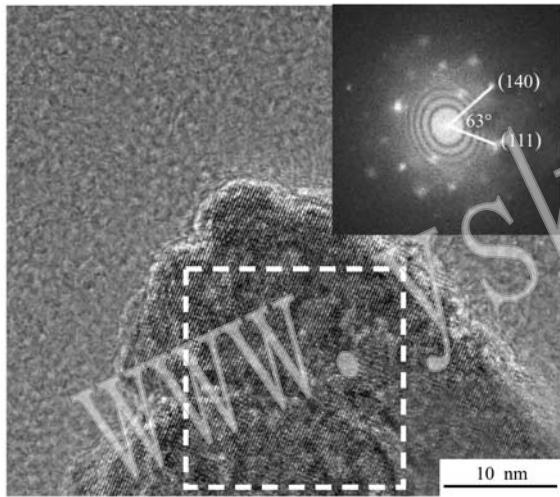


图 4 天然针铁矿单晶的 HRTEM 图像和傅里叶变换图  
(白色方框区域)

Fig. 4 HRTEM of natural goethite and fast Fourier transform (FFT) image of white square

说明它们之间发生了杂化成键。导带底部主要由 Fe 3d 电子态贡献,同时有 O 2p 的电子态参与。从图 7b 中可以看出,Al 2p 只参与了价带底部的构成,主要是与一部分 O 2p 轨道电子发生了成键。这说明掺 Al 针铁矿禁带宽度的减小主要是由于 Al 参与了价带底部组成,从而抬升了价带,造成了整体禁带宽度减小。

根据针铁矿电子态密度图,可得到其能带结构的示意图(图 8)。同步辐射软 X 射线吸收谱及发射谱常常用来测试元素的在矿物中局域结构、态密度信息等。其中,氧的 K 边吸收谱是由于电子从价带中的 O 1s 轨道跃迁至导带中未被占据 O 2p 轨道而

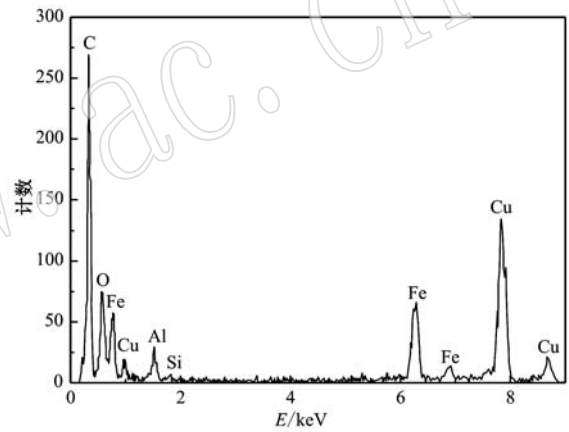


图 5 天然针铁矿 HRTEM-EDX 能谱图  
Fig. 5 HRTEM-EDX image of natural goethite

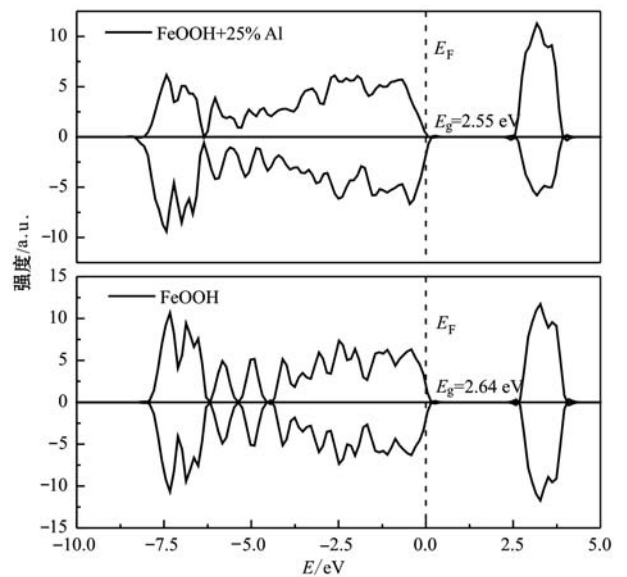


图 6 纯针铁矿及掺 Al 针铁矿电子态密度图  
Fig. 6 Total density of states (DOS) for pure and Al-doped goethite

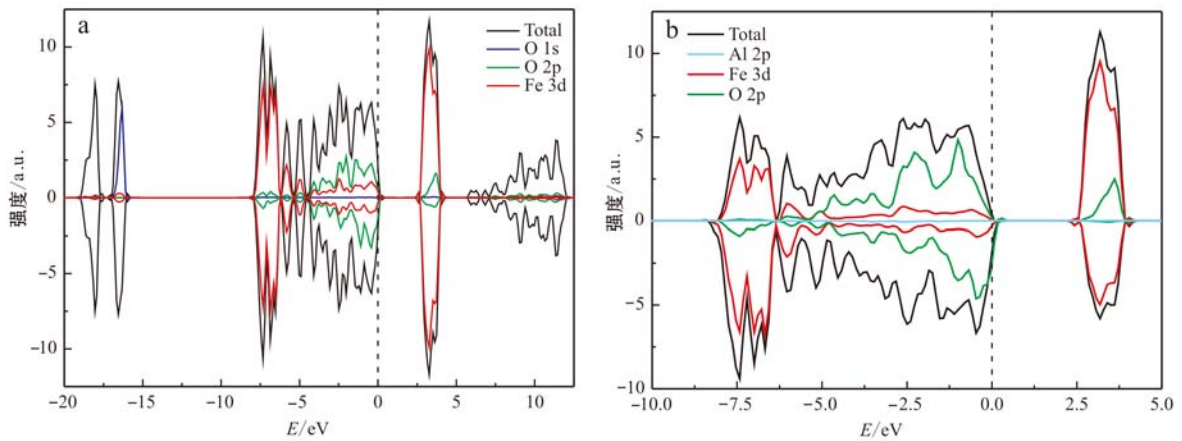


图 7 纯针铁矿电子分波态密度图(a)和掺 Al 针铁矿分波态密度图(b)  
Fig. 7 Projected density of states for pure goehit (a) and Al-doped goehite (b)

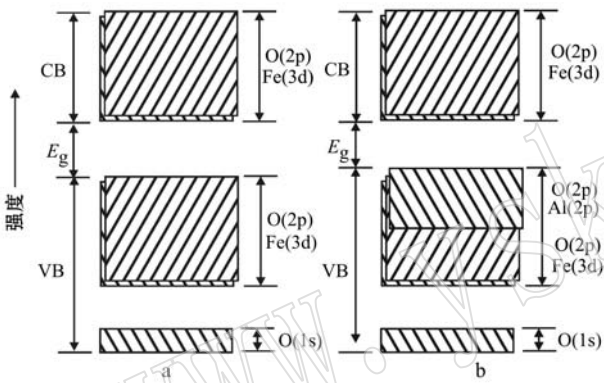


图 8 纯针铁矿(a)和掺 Al 针铁矿(b)的能带结构示意图  
Fig. 8 Band structure of pure goehite (a) and Al-doped goehite (b)

产生的。一般情况下,氧化物矿物中的 O 2p 轨道是全部被占满的,但在含 3d、4s 或 4p 态电子的金属 (M)氧化物中, M—O 键具有部分共价的特性,这样氧的 K 边吸收谱就可以显示出未被占据的 Fe 3d 轨道中 O 2p 的态密度。由于在测定吸收谱时 O 1s 轨道上的电子跃迁到了导带,故在 O 1s 中留下了空穴。氧的 K 边发射谱就是由电子从价带中被占据 O 2p 轨道落回到 O 1s 轨道中的空穴而产生的。通过计算吸收谱与发射谱之间的能量差异,就可以得到样品的禁带宽度。此方法不会受到成分复杂的限制,对天然半导体样品具有良好的适用性。

图 9 为天然及标准针铁矿样品的氧 K 边 X 射线吸收谱及发射谱图。在吸收谱中能量峰对应于 O 1s→Fe 3d,这是由于 Fe—O 杂化成键,Fe 3d 具有 O 2p 的能量态。从谱图中可以看出晶体场理论中的

Fe 3d 轨道分裂,两个峰由能量低到高分为  $t_{2g}$  和  $e_g$  能量态。在更高能量处(532.7 eV)还有一小峰,这是针铁矿 OH 键中的 O 1s 能量态(Sherman, 2005)。同时天然样品的吸收峰高度有所降低,说明导带中未占据的能量态密度减小。发射谱中的峰对应于价带中的 O 2p→O 1s。

禁带宽度是最高占据态与最低占据态,即价带顶与导带底之间的距离。为保证结果的一致性,取吸收谱和发射谱半高峰处的能量值作为相对的导带价带能量(Sherman, 2005),数值见表 1。结果显示,标准针铁矿样品的禁带宽度为 2.57 eV,与文献值相

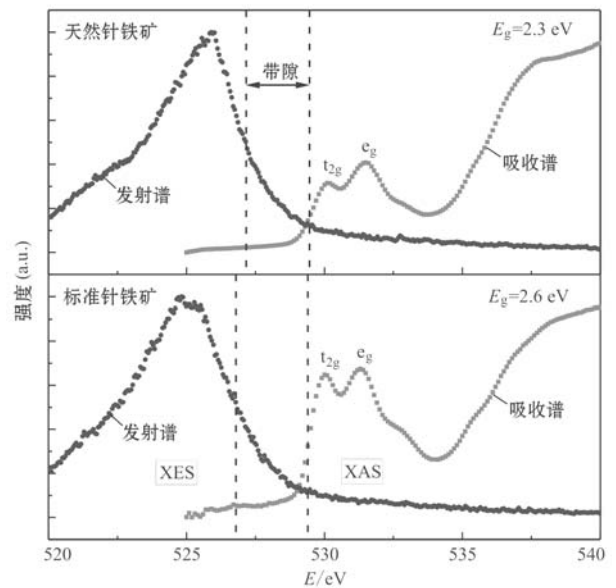


图 9 天然及标准针铁矿样品氧 K 边的 X 射线吸收谱及发射谱  
Fig. 9 O K-edge XAS and XES of natural and standard goehite

一致,表明了此方法的准确性(Xu and Schoonen, 2000)。天然针铁矿的禁带宽度为 2.30 eV,相比于标准样品减小了 0.27 eV,这与前文中掺 Al 会减小针铁矿禁带宽度的计算结果相一致。同时从导带价带的相对能量位置可以看出,天然针铁矿与标准针铁矿的导带能量基本相同,带隙的差异主要是由于价带能量的差异。天然针铁矿的价带能量要高于标准针铁矿,从而导致了带隙的减小。这些结论均与前文中的理论计算结果相吻合,说明了此方法的准确性及其对于天然氧化物矿物的良好适用性。

表 1 天然及标准针铁矿的相对导带价能量与禁带宽度  
Table 1 Band gaps and relative energy of conduction and valence band

样品名称	相对能量/eV		禁带宽度/eV
	价带	导带	
天然针铁矿	527.46	529.46	2.30
标准针铁矿	526.83	529.40	2.57

### 3 结论

(1) 理论计算结果显示针铁矿掺 Al 后,价带由于 Al 与 O 成键被抬升,导致整体禁带宽度减小。

(2) 同步辐射氧的 K 边 X 射线吸收谱与发射谱的测定结果显示,天然针铁矿的禁带宽度为 2.30 eV,小于标准针铁矿的 2.57 eV。

(3) 同步辐射软 X 射线吸收谱及发射谱相较于传统方法更加准确,十分适合成分复杂的天然半导体矿物能带结构的测定。

**致谢** 感谢加拿大光源 10ID-2(REIXS)站的 David muir 和陈宁老师对于本实验同步辐射部分的指导,感谢上海光源 08U 线站的张丽娟老师及北京光源 4B7B 线站的王嘉鸥老师对于本研究给予的大力支持与帮助。

### References

Choi W Y, Termin A and Hoffmann M R. 1994. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 98(61): 13 669~13 679.

Ding Cong, Li Yan and Lu Anhuai. 2015. The electronic structures of Fe- and Cd- doped sphalerite ZnS from first principles calculations [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 34(3): 382~386(in Chinese with English abstract).

Fuente S A, Belelli P G and Castellani N J. 2013. LDA + U and GGA +

U studies of Al-rich and bulk goethite ( $\alpha$ -FeOOH)[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 137: 1 012~1 020.

Huang W H, Sun S J, Chiou J W, *et al.* 2011. Electronic structure of Al-doped ZnO transparent conductive thin films studied by x-ray absorption and emission spectroscopies [J]. *Journal of Applied Physics*, 110: 103 705.

Kresse G and Furthmuller J. 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 54(16): 11 169~11 186.

Kurmaev E Z, Wilks R G and Moewes A. 2008. Oxygen x-ray emission and absorption spectra as a probe of the electronic structure of strongly correlated oxides[J]. *Physical Review B*, 77: 165 127.

Li Yan, Lu Anhuai and Wang Changqiu. 2007. Visible light-induced photoreductive activity of natural Fe-bearing Sphalerite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(6): 481~486 (in Chinese with English abstract).

Lu Anhuai, Guo Yanjun and Liu Juan. 2004. Natural rutile: A photocatalysis to degrade organic pollutants [J]. *Chinese Science Bulletin*, 49(22): 2 350~2 352(in Chinese).

Martin G J, Cutting R S, Vaughan D J, *et al.* 2009. Bulk and key surface structure of hematite, magnetite, and goethite: A density functional theory study[J]. *American Mineralogist*, 94: 1 341~1 350.

Nakamura R, Tanaka T and Nakato Y. 2004. Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO<sub>2</sub> film electrodes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(30): 10 617~10 620.

Sherman D M. 2005. Electronic structures of iron(III) and manganese(IV) (hydr)oxide minerals: Thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(13): 3 249~3 255.

Wu Jing, Wu Xiang, Zhu Feng, *et al.* 2012. The electronic structures of Fe- and V-doped rutile TiO<sub>2</sub> from first principles calculations[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 31(3): 441~446(in Chinese with English abstract).

Xu Y and Schoonen M A A. 2000. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals[J]. *American Mineralogist*, 85: 543~556.

Yamashita H, Harada M, Misaka J, *et al.* 2003. Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted TiO<sub>2</sub> catalysts: Fe ion-implanted TiO<sub>2</sub> [J]. *Catalysis Today*, 84(3~4): 191~196.

### 附中文参考文献

丁 聪, 李 艳, 鲁安怀. 2015. 掺杂 Fe、Cd 闪锌矿电子结构的第一性原理计算[J]. *岩石矿物学杂志*, 34(3): 382~386.

李 艳, 鲁安怀, 王长秋. 2007. 天然含铁闪锌矿的可见光催化还原活性研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 26(6): 481~486.

鲁安怀, 郭延军, 刘 娟. 2004. 天然含铁金红石: 一种用于降解卤代有机污染物的光催化剂[J]. *科学通报*, 49(22): 2 350~2 352.

吴 婧, 巫 翔, 朱 峰, 等. 2012. 掺 Fe 和 V 的金红石电子结构的第一性原理计算研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 31(3): 441~446.