

高压下MgMoO₄晶体结构与光学性质的第一性原理研究

刘钰莹, 孙宇奇, 马洪磊, 秦天茹*

牡丹江师范学院, 黑龙江省超硬材料重点实验室, 黑龙江 牡丹江

收稿日期: 2024年1月26日; 录用日期: 2024年3月14日; 发布日期: 2024年3月21日

摘要

本文基于第一性原理计算的方法, 利用密度泛函理论中的广义梯度近似, 分别对MgMoO₄晶体的两种结构(β -MgMoO₄和 γ -MgMoO₄)进行了优化, 得到能量最低的稳定构型, 在此基础上计算了不同压力下的电子结构和光学性质。研究发现, MgMoO₄的带隙随压力的增加而减小, 压致相变的同时, 能带结构发生了从直接带隙到间接带隙的转变。相变后, γ -MgMoO₄的极化能力变强, 有利于电子空穴对的分离, 说明压力有助于改善材料的光催化活性。吸收光谱主要为紫外吸收, 高能区吸收峰的强度随压力的增加而增大, 有较高的吸收系数。压致相变后的反射峰强度明显增加, 压力增大了MgMoO₄的反射率。根据本文电子结构和光学性能的计算, 表明MgMoO₄在电子和光电子器件、紫外发光方面具有潜在的应用价值。

关键词

高压, 电子结构, 光学性质, 结构相变, 第一性原理计算

Study on First-Principles of Crystal Structure and Optical Properties of MgMoO₄ under High Pressure

Yuying Liu, Yuqi Sun, Honglei Ma, Tianru Qin*

Heilongjiang Province Key Laboratory of Superhard Materials, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang Heilongjiang

Received: Jan. 26th, 2024; accepted: Mar. 14th, 2024; published: Mar. 21st, 2024

*通讯作者。

文章引用: 刘钰莹, 孙宇奇, 马洪磊, 秦天茹. 高压下MgMoO₄晶体结构与光学性质的第一性原理研究[J]. 材料科学, 2024, 14(3): 239-249. DOI: 10.12677/ms.2024.143028

Abstract

In this paper, based on the first-principles calculation method, the generalized gradient approximation density functional theory was used to optimize the two kinds of geometrical structure of MgMoO_4 ($\beta\text{-MgMoO}_4$ and $\gamma\text{-MgMoO}_4$), and the lowest-energy stable configurations were obtained. On this basis, the electronic structure and optical properties of MgMoO_4 under different pressures were calculated. The study found that the band gap of MgMoO_4 decreases with the increase of pressure, and the transition from direct band gap to indirect band gap occurs during the pressure-induced phase transition. After the phase transition, the polarization ability of $\gamma\text{-MgMoO}_4$ becomes stronger, which is conducive to the separation of electron-hole pairs, indicating that the pressure is conducive to the improvement of the photo-catalytic activity of the material. The absorption spectrum is mainly ultraviolet absorption, and the absorption peak intensity in the high-energy region increases with the increase of pressure with a high absorption coefficient. The intensity of reflection peak increased obviously after pressure transition, and the pressure increases the reflectivity. According to the examination of the electronic structure and optical properties in this paper, MgMoO_4 has potential application value in electronic and optoelectronic devices and ultraviolet luminescence.

Keywords

High Pressure, Electronic Structure, Optical Properties, Phase Transition, First-Principles Calculation

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着现代显示技术的不断发展, 高效节能的自激活发光材料已成为新型发光材料研究的焦点。新型发光材料主要包括磷酸盐、砷酸盐、硼酸盐、钨酸盐、硅酸盐、钼酸盐等体系[1] [2] [3] [4] [5]。自激活荧光粉具有高热化学稳定性、光致发光特性和高荧光量子效率, 使其在家庭照明、发光器件、光电器件和颜料等领域具有广阔的应用前景[6] [7] [8]。

自然界中具有丰富的钼元素, 金属钼酸盐由于具有优异的氧化还原性能、适中的带隙值、较短的离子扩散路径、抗腐蚀性等受到研究人员的广泛关注。在金属钼酸盐中, 白钨矿钼酸盐尤其值得注意, 它的化学式为 MMoO_4 , 其中 M 代表二价阳离子(Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cd^{2+} 等)。在这种结构中, 二价金属 M 离子和钼离子分别与 8 个氧原子和 4 个氧原子进行配位。白钨矿钼酸盐除了在荧光粉、光催化领域的应用外, 在传感器、光纤传导、闪烁体、磁体、储能器件等领域也有应用。

在钼酸盐中, MgMoO_4 由于其作为可调谐固体激光晶体的潜在应用而受到关注[9]。常压条件下, MgMoO_4 具有两种结构, 一个是三斜晶系[10], 对应 $\alpha\text{-MgMoO}_4(P\bar{1})$; 另一个是单斜晶系[11], 对应 $\beta\text{-MgMoO}_4(C2/m)$, 这两种结构中 Mo 都是四面体配位。在 MoO_4^{2-} 中, 基态 Mo^{6+} 的外层轨道被电子填满 (s^2p^2), 当其被一定能量的光子激发时, O^{2-} 中 $2p$ 轨道的电子受激发后, 向 Mo^{6+} 的 $4d$ 轨道跃迁, 随即又回到基态, 经跃迁辐射发出光子。钼酸盐在近紫外(220~350 nm)区域具有 Mo-O 宽且强的电荷转移带。因此, 关于钼酸盐基材料的光学改性研究备受关注。

大部分的研究通过对样品的表面形貌设计、晶粒尺寸控制以及离子掺杂来调控钼酸盐晶体的光学性

质。Spasski 等[12]报道了不同生长条件下 MgMoO_4 晶体的发光特性并对 $\text{MgMoO}_4:\text{Yb}^{3+}$ 的发光特性进行了研究, 研究表明, Yb^{3+} 掺杂 MgMoO_4 导致在红外区出现杂质发光带。对于掺杂 Cr^{3+} [9] [13]、 Yb^{3+} [12] [14]、 Nd^{3+} [15]、 Eu^{3+} [16] [17]、 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} [18]、 Eu^{3+} 和 Bi^{3+} [19] 的 MgMoO_4 晶体, 也有一些光谱性质的数据, 研究表明, 与 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{0.05Eu}^{3+}$ 荧光粉相比, $\text{Mg}_{0.80}\text{MoO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.20}$ 荧光粉在 400 nm 附近表现出更强的激发带, 并且在 394 nm 光激发下由于 Eu^{3+} f-f 跃迁而增强了红光发射[17]。

除此之外, 温度和压力也是调控材料结构和性能的有效手段。高温拉曼研究表明, 单斜相在 293 K 到 640 K 范围内是稳定的。然而, 在较高的温度下, 晶体经历了两次结构相变, 在 640 K 时从单斜相转变为非公度相, 在 770 K 时从非公度相转变为六方相[20]。高压下, 原子间的间距会发生变化, 晶体结构也会随之发生改变。单晶 X 射线衍射和高压拉曼的结果都已表明, $\beta\text{-MgMoO}_4$ 在 1.5 GPa 以上发生了等结构相变($C2/m \rightarrow C2/m$), 成为 $\gamma\text{-MgMoO}_4$ 。压致相变是由两个 MoO_4 四面体的旋转驱动的, 伴随着 Mo 的配位从 4 个氧原子增加到 6 个氧原子, Mo 离子从四面体到八面体的配位变化[21] [22]。晶体结构的改变必然会对其性质产生影响。压力对于 $\beta\text{-MgMoO}_4$ 的光学性质, 如复介电性质、吸收谱、反射谱会有什么影响有待进一步的研究。本文采用压力作为物性调控的手段, 探究不同压力下 MgMoO_4 的光学性质, 对其进行第一性原理的计算, 为以钼酸盐为基础的发光器件改性和应用提供思路 and 理论参考。

2. 模型与计算方法

2.1. 理论模型

在 MgMoO_4 晶体的计算中, $\beta\text{-MgMoO}_4$ 结构的空间群为: $C2/m$, 晶格参数为: $a = b = 6.867553 \text{ \AA}$, $c = 7.030000 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 101.68849^\circ$, $\gamma = 84.6237^\circ$ 。 $\gamma\text{-MgMoO}_4$ 结构的空间群为: $C2/m$, 晶格参数为: $a = b = 6.537456 \text{ \AA}$, $c = 7.611 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 107.26796^\circ$, $\gamma = 84.94078^\circ$ 。表 1 为 0 GPa 的 $\beta\text{-MgMoO}_4$ 和相变后 1.95 GPa 的 $\gamma\text{-MgMoO}_4$ 结构优化前晶体结构的信息。图 1 是根据文献报道的结构信息建立的晶体结构图。在晶体的计算中, $\beta\text{-MgMoO}_4$ 结构和 $\gamma\text{-MgMoO}_4$ 结构均采用原胞模型(各含 24 个原子)。

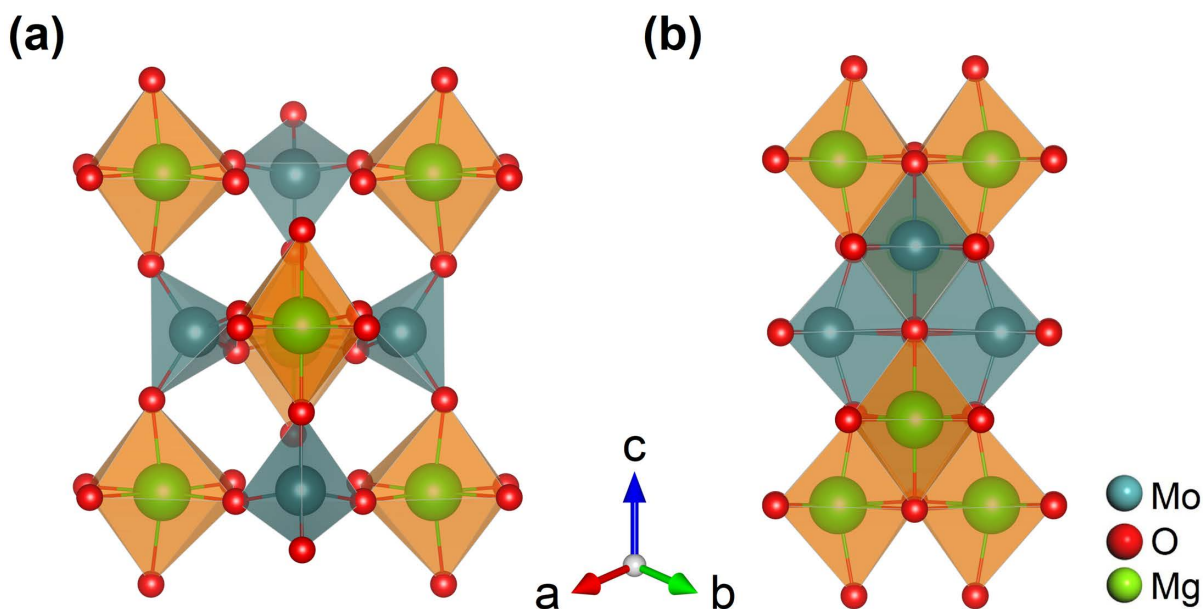


Figure 1. (a) Crystal structure of $\beta\text{-MgMoO}_4$ at 0 GPa; (b) Crystal structure of $\gamma\text{-MgMoO}_4$ at 1.95 GPa

图 1. (a) 0 GPa 的 $\beta\text{-MgMoO}_4$ 晶体结构; (b) 1.95 GPa 的 $\gamma\text{-MgMoO}_4$ 的晶体结构

Table 1. Crystal structure information of β -MgMoO₄ and γ -MgMoO₄ [21] [23]**表 1.** β -MgMoO₄ 和 γ -MgMoO₄ 的晶体结构信息[21] [23]

	β -MgMoO ₄			γ -MgMoO ₄		
压力	0 GPa			1.95 GPa		
a = b (Å)	6.867553			6.537456		
c (Å)	7.030000			7.611		
$\alpha = \beta$ (°)	101.68849			107.26796		
γ (°)	84.6237			84.94078		
V (Å ³)	317.470182			296.619436		
	x	y	z	x	y	z
Mo1	-0.25340	0.25340	0.50000	0.28603	0.71397	0.50000
Mo2	-0.27120	-0.27120	0.09530	0.28543	1.28543	0.13990
Mg1	-0.82340	0.82340	-0.00000	0.30880	0.69120	0.00000
Mg2	0.19860	0.19860	0.35930	0.30930	1.30930	0.65550
O1	-0.11260	1.19000	0.30360	0.34670	0.64930	0.26070
O2	-1.52090	-0.21730	0.02250	0.01200	0.68140	0.42390
O3	-1.22310	-0.50850	0.61130	0.34730	1.34730	-0.06600
O4	0.13930	1.13930	0.03830	0.31810	1.01210	0.08230
O5	0.20030	0.20030	0.63180	0.34970	0.34970	0.41600

2.2. 计算方法

本论文采用 Materials Studio 材料模拟软件中 CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) 模块, 基于密度泛函理论, 关联泛函使用广义梯度近似 GGA 下的 PBE 泛函处理[24] [25] [26]。并由采用超软赝势 USP [24] 处理价电子与离子实之间相互作用势, 对晶胞模型进行结构优化时采用 BFGS [27] 算法。优化计算的具体精度参数设置如表 2 所示。

Table 2. Geometric optimization parameter setting of β -MgMoO₄ and γ -MgMoO₄**表 2.** β -MgMoO₄、 γ -MgMoO₄ 的几何优化参数设置

自洽场收敛精度	最大位移差	最大应力	原子间相互作用力的收敛精度
1×10^{-5} eV/atom	0.001 Å	0.05 GPa	0.03 eV/Å

先对 β -MgMoO₄、 γ -MgMoO₄ 进行截断能的测试, 在得到其收敛后, 再进行 k 点取值的设置。固定截断能取值 520 eV, 体系计算总能量在 k 点设置为 $6 \times 6 \times 6$ 。参与计算的价层电子轨道组态分别 Mg-2p⁶3s²、Mo-4s²4p⁶4d⁵5s¹、O-2s²2p⁴。

在利用 Materials Studio 中的 CASTEP 模块进行晶胞结构优化和光谱性质计算时需进行收敛性测试, 以确定优化和计算参数选择的合理性。CASTEP 模块本身会根据所选择的赝势、晶胞尺寸等提供预设的参数。本文在 0 GPa 下计算得到的 β -MgMoO₄ 带隙值是 3.745 eV, 与文献[21]在 0.87 GPa 下计算得到的数据 3.58 eV 接近, 这表明本文的计算结果是可靠的。

3. 计算结果与讨论

3.1. 能带结构、态密度

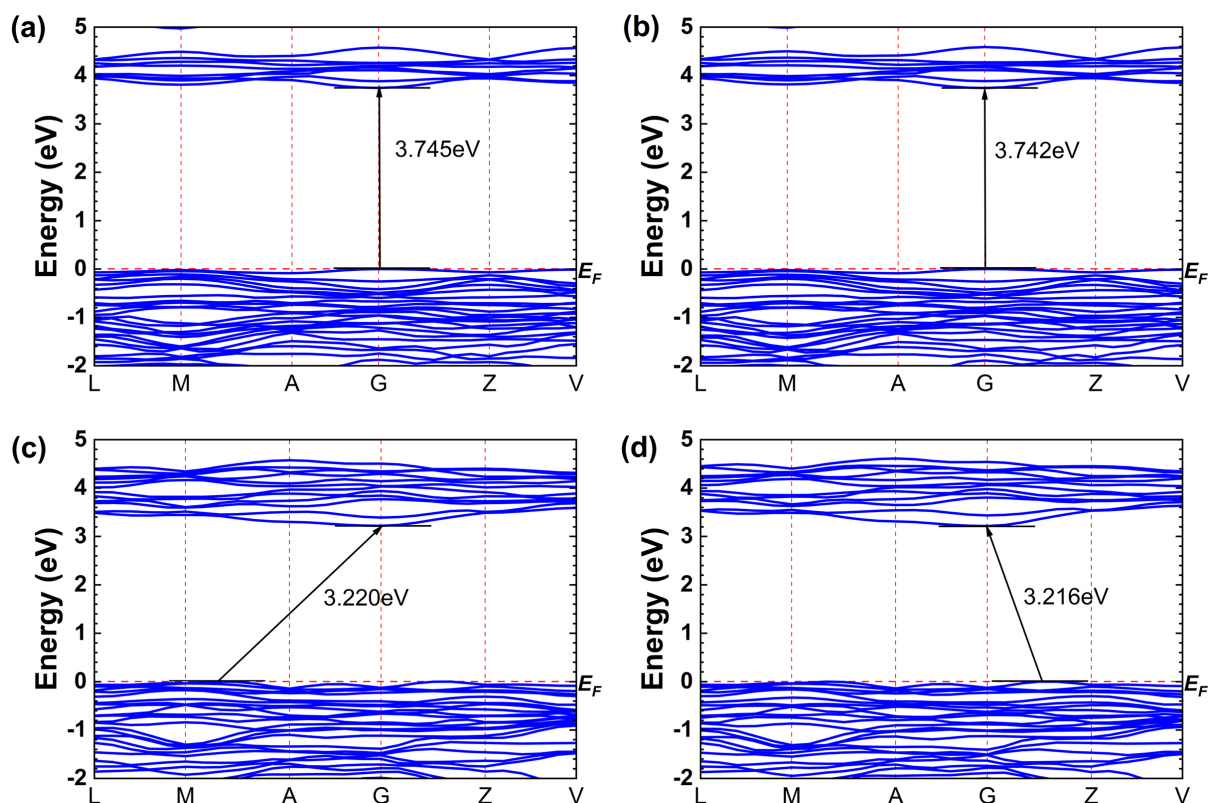


Figure 2. Band structure maps of MgMoO₄ under different pressures: (a) 0 GPa- β -MgMoO₄; (b) 1 GPa- β -MgMoO₄; (c) 2 GPa- γ -MgMoO₄; (d) 5 GPa- γ -MgMoO₄

图 2. 不同压力下 MgMoO₄ 的能带结构图: (a) 0 GPa- β -MgMoO₄; (b) 1 GPa- β -MgMoO₄; (c) 2 GPa- γ -MgMoO₄; (d) 5 GPa- γ -MgMoO₄

关于电子结构的讨论对理解样品晶体结构和光学性质之间的关系非常必要。MgMoO₄ 在不同压力下的能带结构如图 2 所示, 纵向红色的虚线代表布里渊区的点, 横向红色的虚线表示费米能级。图 2(a)和图 2(b) 为 β -MgMoO₄ 在 0 GPa 和 1 GPa 下的能带结构, 其能带属于直接带隙, 导带底和价带顶均位于布里渊区的 G 点。0 GPa 时的带隙值为 3.745 eV, 随着压力的增加, 1 GPa 时的带隙值减小为 3.742 eV。图 2(c)和图 2(d) 为 γ -MgMoO₄ 在 2 GPa、5 GPa 下的能带结构, 相变后的 γ -MgMoO₄ 属于间接带隙, 导带底位于布里渊区的 G 点, 价带顶分别位于布里渊区的 M 点和 A 点之间、G 点和 Z 点之间。费米能级同样位于价带顶处。2 GPa 下 γ -MgMoO₄ 带隙值为 3.220 eV, 5 GPa 时带隙值减小为 3.216 eV。比较不同压力下的能带结构, 压致相变的同时, 能带结构发生了从直接带隙到间接带隙的转变, 压力对带隙具有明显的可调控性。

为进一步分析 MgMoO₄ 的能带结构, 我们对其进行了态密度的计算, 结合态密度图和能带结构可以分析不同原子的不同轨道对导带和价带的贡献, 以及电子的局域性质和杂化特征。计算结果如图 3 所示, 钼酸盐价带的顶部由氧(O)的 2p 态和钼(Mo)的 4d 态组成, 导带部分主要由 Mo 的 4d 态以及少量 O 的 2p 态和 Mg 的 2p 态组成。此外, O 原子的 2p 轨道在费米能级附近表现出较强的局域性。MgMoO₄ 的能带间隙是由 MoO₄ 基元与 Mg²⁺ 共同决定的。八面体 MoO₄ 氧阴离子络合物被认为是主要构成元素, 它定义了低能区域的光学性质。高于费米能级部分的 TDOS 积分值将反映材料的硬度, TDOS 的值越小, 材料

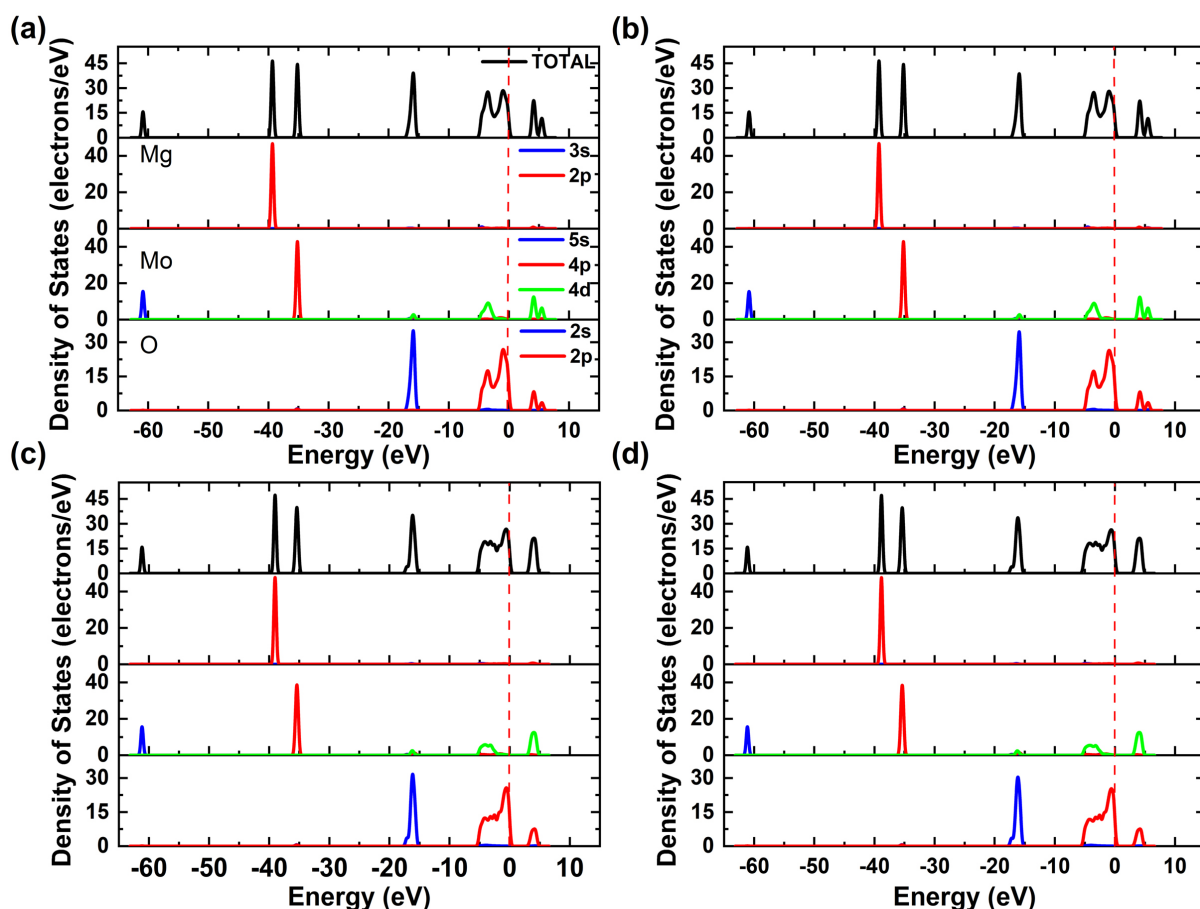


Figure 3. Total and partial density maps of states of β -MgMoO₄ at (a) 0 GPa and (b) 1 GPa and γ -MgMoO₄ at (c) 2 GPa and (d) 5 GPa

图 3. β -MgMoO₄ 在 (a) 0 GPa 和 (b) 1 GPa, γ -MgMoO₄ 在 (c) 2 GPa、(d) 5 GPa 下的总态密度、分态密度图

的硬度就越高[28]。经过测算得到 β -MgMoO₄ 在 0、1 GPa, γ -MgMoO₄ 在 2、5 GPa 压力下的 TDOS 值分别为 22.420、22.158、21.225 和 21.188, 这意味着 MgMoO₄ 的硬度将随着压力的增加而增大。

3.2. 复介电函数

介电函数与半导体的能带结构及光学性质息息相关。半导体的宏观光学性质可由复介电函数来描述, 公式为:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1)$$

其中: ω 为光的频率, $\varepsilon_1(\omega)$ 为介电函数的实部, $\varepsilon_2(\omega)$ 为介电函数的虚部。

复介电函数能反映电子跃迁的微观变化, 实部表示半导体在外电场作用下的极化程度, 实部表征对电荷的束缚能力和电极化能力。图 4 为不同压力下 MgMoO₄ 的复介电函数。当入射光能量 $E = 0$ 时, 介电函数的实部上纵坐标所对应的值称为静态介电常数 $\varepsilon_1(0)$, 如图 4(c) 所示。相变前, 0 GPa 时 β -MgMoO₄ 静态介电常数为 2.735; 1 GPa 时 β -MgMoO₄ 静态介电常数为 2.746; 压致相变后, 2 GPa 时 γ -MgMoO₄ 静态介电常数为 3.197, 而 5 GPa 时 γ -MgMoO₄ 静态介电常数增加到 3.242。由此可见, MgMoO₄ 的静态介电常数随压力的增大而增大, 相变后, 5 GPa 时 γ -MgMoO₄ 体系的屏蔽性和对电子的束缚能力最大, 极化能力最强, 有利于电子空穴对的分离, 压力有助于改善材料的光催化活性。

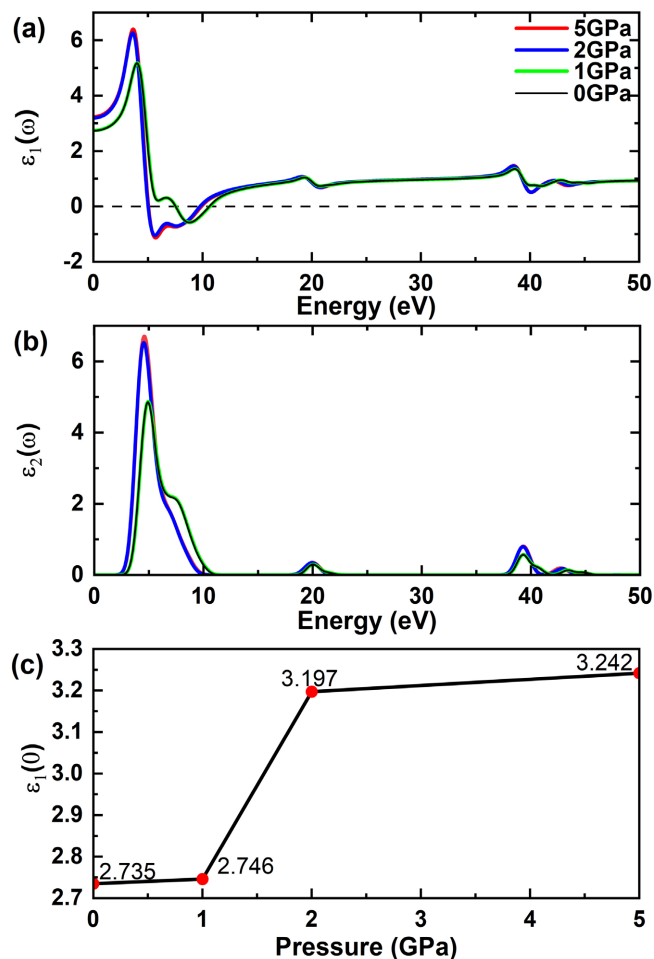


Figure 4. (a) Real parts $\epsilon_1(\omega)$, and (b) imaginary parts $\epsilon_2(\omega)$ of the complex dielectric function of MgMoO_4 under different pressures; (c) Change of static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ with pressure

图 4. 不同压力下 MgMoO_4 的复介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$ (a)、虚部 $\epsilon_2(\omega)$ (b); (c) 静态介电常数 $\epsilon_1(0)$ 随压力的变化

介电虚部与态密度分析对比, 可以发现介电峰的形成与价带和导带之间的电子跃迁有关。 MgMoO_4 的介电峰主要归因于 O-2p 轨道的电子向 Mo-4d 轨道的电子跃迁。由于压力引起的是等结构相变, $\beta\text{-MgMoO}_4$ 与 $\gamma\text{-MgMoO}_4$ 的电子跃迁过程相似, 介电峰形态比较接近。介电虚部表示形成电偶极子所需要消耗的能量, 反映的是电子受激跃迁的程度, 峰值代表光子能量。相变前, 0 GPa 时 $\beta\text{-MgMoO}_4$ 的光子能量为 4.852 eV, 1 GPa 时 $\beta\text{-MgMoO}_4$ 的光子能量为 4.869 eV; 压致相变后, 2 GPa 时 $\gamma\text{-MgMoO}_4$ 的光子能量为 6.525 eV, 5 GPa 时 $\gamma\text{-MgMoO}_4$ 的光子能量为 6.705 eV。 MgMoO_4 的光子能量随着压力的升高逐渐增大, 相变后 $\gamma\text{-MgMoO}_4$ 光子能量得到快速提升。计算结果表明, 介电函数的实部和虚部均随着压力的增加而增大, 由此可以推断, MgMoO_4 的电通密度在压力的作用下会增加; 材料的硬度也将随着压力的增加而增大, 这与本文分析 DOS 得到的结论完全一致[7]。

3.3. 吸收光谱

吸收系数反映了材料对不同频率光子的吸收能力。图 5 为不同压力下 MgMoO_4 的吸收谱, 每一个压力点的图谱均可分为三部分, 分别是 0~15 eV、15~25 eV 以及 35~47 eV。

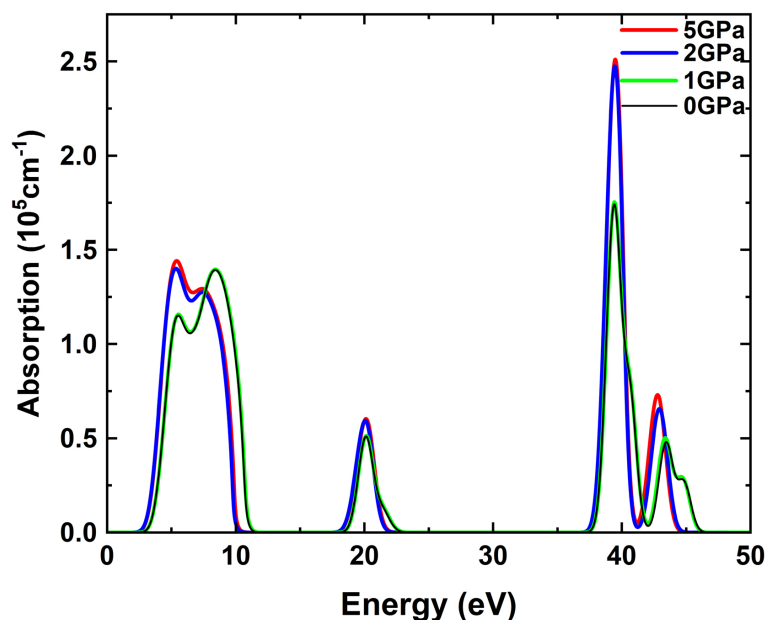


Figure 5. Absorption spectra of β -MgMoO₄ at 0 GPa and 1 GPa and γ -MgMoO₄ at 2 GPa and 5 GPa

图 5. β -MgMoO₄ 在 0 GPa、1 GPa、 γ -MgMoO₄ 在 2 GPa、5 GPa 下的吸收系数图

0 GPa 时, β -MgMoO₄ 在能量为 8.42 eV 时, 吸收光谱出现峰值 $1.39 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 吸收光谱的能量范围是 2.59~11.69 eV; 在能量为 20.13 eV 时, 吸收系数出现峰值 $0.51 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 吸收光谱的能量范围是 18.14~23.17 eV; 在能量为 39.40 eV 时, 吸收系数达到最大值 $1.74 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 在能量为 43.47 eV 时, 吸收系数出现峰值 $0.48 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 吸收光谱的能量范围是 37.23~46.57 eV。吸收边缘起始于 2.59 eV 的光能量处, 对应于价带顶到导带底的电子直接跃迁阈值。

1 GPa 时, β -MgMoO₄ 在能量为 8.42 eV 时, 吸收光谱出现峰值 $1.40 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 吸收光谱的能量范围是 2.60~11.77 eV; 在能量为 20.15 eV 时, 吸收系数出现峰值 $0.51 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 吸收光谱的能量范围是 18.15~23.25 eV; 在能量为 39.42 eV 时, 吸收系数达到最大值 $1.75 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 在能量为 43.38 eV 时, 吸收系数出现峰值 $0.50 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 吸收光谱的能量范围是 37.25~46.49 eV。吸收边缘起始于 2.59 eV 的光能量处, 对应于价带顶到导带底的电子直接跃迁阈值。

相变后, 2 GPa 时, γ -MgMoO₄ 在能量为 5.34 eV 时, 吸收系数出现第一个峰值 $1.40 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 吸收光谱的能量范围是 2.22~10.68 eV; 在能量为 20.06 eV 时, 吸收系数出现第二个峰值 $0.59 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 吸收光谱的能量范围是 17.71~22.26 eV; 在能量为 39.46 eV 时, 吸收系数达到最大值 $2.47 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 在能量为 42.92 eV 时, 吸收系数出现峰值 $0.66 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 吸收光谱的能量范围是 36.98~44.99 eV。吸收边缘起始于 2.22 eV 的光能量处, 同样对应于价带顶到导带底的电子直接跃迁阈值。

5 GPa 时, γ -MgMoO₄ 在能量为 5.41 eV 时, 吸收光谱出现峰值 $1.44 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 吸收光谱的能量范围是 2.22~10.82 eV; 在能量为 20.13 eV 时, 吸收系数出现峰值 $0.60 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 吸收光谱的能量范围是 17.72~22.37 eV; 在能量为 39.50 eV 时, 吸收系数达到最大值 $2.51 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 在能量为 42.77 eV 时, 吸收系数出现峰值 $0.73 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 吸收光谱的能量范围是 36.99~44.87 eV。吸收边缘起始于 2.22 eV 的光能量处, 对应于价带顶到导带底的电子直接跃迁阈值。

相变后的 γ -MgMoO₄ 相比于相变前的 β -MgMoO₄, 随着压力的增大, 吸收谱图在高压区发生了明显变化, 43 eV 附近的吸收峰随压力的增加向低能方向(43.47→43.38→42.92→42.77 eV), 即长波方向移动,

产生红移的现象。高能区的吸收系数随着压力的增加而增大,相变后的最大吸收系数大幅增加。 β -MgMoO₄的吸收系数由0 GPa下的 $1.74 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 增大到1 GPa下的 $1.75 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, γ -MgMoO₄的吸收系数由2 GPa下的 $2.47 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 增大到5 GPa下的 $2.51 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。MgMoO₄吸收光谱主要在3.5~7.3 eV、37~45 eV内,为紫外吸收,有较高的吸收系数,且可以通过压力进行调节。因此,我们认为这种材料在电子和光电子器件、紫外发光方面具有潜在的应用价值。

3.4. 反射率

图6为不同压力下MgMoO₄的反射率随光子能量变化的关系。从图中可以看出,相变前,在0 GPa、1 GPa的压力下, β -MgMoO₄的静态反射率分别为0.0607、0.0612;压致相变后,在2 GPa、5 GPa的压力下, γ -MgMoO₄的静态反射率分别为0.0799、0.0817。对比可见,压力作用下导致静态反射率出现了明显的增加。这意味着高压相变使MgMoO₄体系在光子能量为0 eV时的透射减弱,对红外光的反射提升。

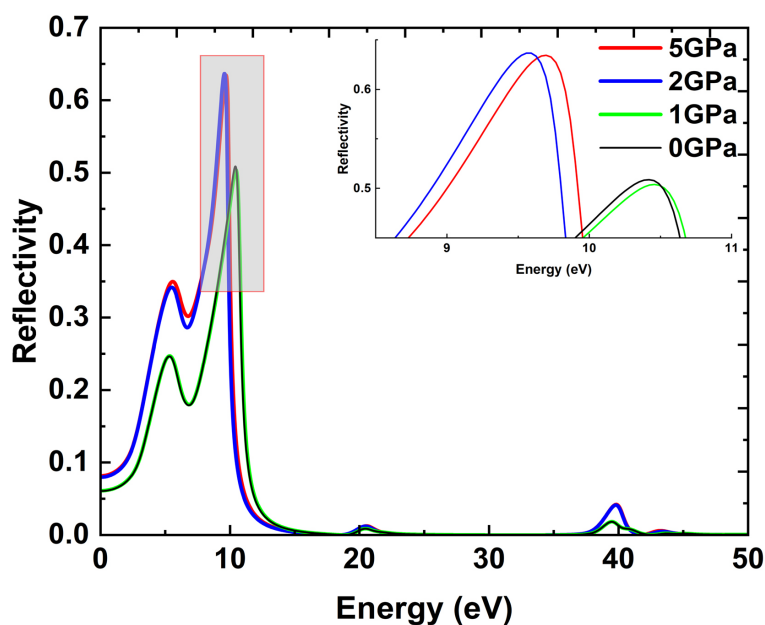


Figure 6. Reflectivity spectra of β -MgMoO₄ at 0 GPa and 1 GPa and γ -MgMoO₄ at 2 GPa and 5 GPa

图6. β -MgMoO₄在0 GPa、1 GPa、 γ -MgMoO₄在2 GPa、5 GPa下的反射率谱图

在低能区,每一个反射谱在10 eV附近均展示出一个突出的峰。对于 β -MgMoO₄,随着压力0 GPa增加至1 GPa,该峰位从10.419 eV向高能方向移动到10.457 eV,对应的反射率从0.509减小到0.504。对于 γ -MgMoO₄,随着压力2 GPa增加至5 GPa,该峰位从9.557 eV向高能方向移动到9.697 eV,对应的反射率从0.637减小到0.635。

在0~14 eV内,MgMoO₄以反射为主。反射光谱在低能区的范围基本上包含了可见光(1.57~3.18 eV)及以下的红外区域和紫外光(3.18~14 eV)的区域。对比不同压力下的反射光谱,压致相变后的反射峰强度明显增加,这意味着压力可以增大MgMoO₄对可见、红外和紫外光的反射率,据此可以推断出MgMoO₄在高压下是一种具有很好前景的涂层材料。

4. 结论

本文采用第一性原理,计算了不同压力下MgMoO₄的晶体结构和光学性质,包括复介电函数、光吸

收谱以及反射率, 得出以下结论: 1) 压致相变导致能带带隙减小的同时, 也伴随着从直接带隙到间接带隙的转变。2) γ - MgMoO_4 的屏蔽性、对电子的束缚能力和极化能力在压力作用下显著增强, 这有利于电子空穴对的分离, 意味着压力可有助于改善材料的光催化活性。3) 光吸收结果表明, 该样品的吸收系数可以通过压力进行调节。4) 在 7~14 eV, MgMoO_4 以反射为主, 表明该样品也是一种很有前景的涂层材料。本文的理论研究成果将对实验人员为以 MgMoO_4 为基础的发光器件优化、改性和应用提供了思路和理论参考。

基金项目

黑龙江省基本科研业务经费(1451MSYYB006, 1453YB010); 黑龙江省自然科学基金(LH2021A021, LH2023A014); 牡丹江师范学院国家级课题培育项目(GP2022003); 大学生创新创业训练计划项目(202010233005)。

参考文献

- [1] Yang, P., Lü, M., Xü, D., *et al.* (2001) Synthesis and Photoluminescence Characteristics of Doped ZnS Nanoparticles. *Applied Physics A*, **73**, 455-458. <https://doi.org/10.1007/s003390100733>
- [2] Lin, Y.H., *et al.* (2003) Luminescence of Eu^{2+} and Dy^{3+} Activated $\text{R}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ -Based (R = Ca, Sr, Ba) Phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, **348**, 76-79. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00796-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00796-X)
- [3] Lin, Y., Tang, Z., *et al.* (2001) Preparation and Properties of Photoluminescent Rare Earth Doped $\text{SrO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass. *Materials Science Engineering B*, **86**, 79-82. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(01\)00661-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(01)00661-4)
- [4] 李成宇, 王淑彬, 于英宁, 等. Eu^{2+} , Dy^{3+} 共掺杂硼铝锶长余辉玻璃陶瓷[J]. 发光学报, 2002(3): 233-237.
- [5] Lin, Y., Zhang, Z., Tang, Z., *et al.* (2001) The Characterization and Mechanism of Long Afterglow in Alkaline Earth Aluminates Phosphors Co-Doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 . *Materials Chemistry and Physics*, **70**, 156-159. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00500-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00500-9)
- [6] Mao, Y.Q., Wei, J.G., Zou, Y., *et al.* (2020) Controllable Synthesis, Characterization and Photoluminescence Properties of Flower-Like BaMoO_4 Hierarchical Architectures. *CrystEngComm*, **22**, 3115-3121. <https://doi.org/10.1039/D0CE00371A>
- [7] Buryi, M., Laguta, V., Nagorny, S., *et al.* (2020) Luminescence and Charge Trapping Features of ArchPbMoO₄ Lead Molybdate Crystals Grown from Archaeological Lead. *Journal of Luminescence*, **224**, Article ID: 117305. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117305>
- [8] Shi, H., Qi, L., Ma, J., *et al.* (2003) Polymer-Directed Synthesis of Penniform BaWO_4 Nanostructures in Reverse Micelles. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 3450-3451. <https://doi.org/10.1021/ja029958f>
- [9] Li, L., Huang, Y., Zhang, L., *et al.* (2012) Growth, Mechanical, Thermal and Spectral Properties of $\text{Cr}^{3+}:\text{MgMoO}_4$ Crystal. *PLOS ONE*, **7**, e30327. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0030327>
- [10] Abrahams, S.C. and Reddy, J.M. (2004) Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates I Paramagnetic α - MnMoO_4 . *The Journal of Chemical Physics*, **43**, 2533-2543. <https://doi.org/10.1063/1.1697153>
- [11] Cord, P.P., Courtine, P., Pannetier, G., *et al.* (1972) Spectres de vibration des chromates et des molybdates des métaux divalents de la première série de transition. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **28**, 1601-1613. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(72\)80131-4](https://doi.org/10.1016/0584-8539(72)80131-4)
- [12] Spasskii, D.A., Kolobanov, V.N., Mikhaïlin, V.V., *et al.* (2009) Luminescence Peculiarities and Optical Properties of MgMoO_4 and $\text{MgMoO}_4:\text{Yb}$ Crystals. *Optics and Spectroscopy*, **106**, 556-563. <https://doi.org/10.1134/S0030400X09040171>
- [13] Cavalli, E., Belletti, A. and Brik, M.G. (2008) Optical Spectra and Energy Levels of the Cr^{3+} Ions in MWO_4 (M = Mg, Zn, Cd) and MgMoO_4 Crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69**, 29-34. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.07.101>
- [14] Gao, H., Zhang, X.B., Chen, W.T., *et al.* (2017) Optical Spectroscopic Properties of Yb^{3+} -Doped MgMoO_4 Crystal Grown by the TSSG Method. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, **36**, 631-639.
- [15] Subbotin, K.A., Didenko, Y.S., Popov, P.A., *et al.* (2022) Growth, Thermal Conductivity and Spectroscopic Properties of $\text{Nd}:\text{MgMoO}_4$ Laser Crystal. 2022 *International Conference Laser Optics (ICLO)*, Saint Petersburg, 20-24 June 2022, 1. <https://doi.org/10.1109/ICLO54117.2022.9840162>

- [16] Du, P. and Yu, J.S. (2015) Photoluminescence and Cathode Luminescence Properties of Eu^{3+} Ions Activated AMoO_4 ($A = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) Phosphors. *Materials Research Bulletin*, **70**, 553-558. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.05.022>
- [17] Zhou, L.-Y., Wei, J.-S., Yi, L.-H., *et al.* (2009) A Promising Red Phosphor $\text{MgMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ for White Light Emitting Diodes. *Materials Research Bulletin*, **44**, 1411-1414. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.11.019>
- [18] Kim, J.D. and Cho, S. (2016) Optical Properties of $\text{MgMoO}_4:\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ Phosphors Prepared with Different Eu^{3+} Molar Ratios. *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, **29**, 186-191. <https://doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.3.186>
- [19] Ran, W., Wang, L., Yang, M., *et al.* (2017) Enhanced Energy Transfer from Bi^{3+} to Eu^{3+} Ions Relying on the Criss-Cross Cluster Structure in MgMoO_4 Phosphor. *Journal of Luminescence*, **192**, 141-147. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.06.039>
- [20] Luz-Lima, C., Batista, J.C., *et al.* (2013) Temperature-Dependent Raman Spectroscopy Studies of Phase Transformations in the K_2WO_4 and the MgMoO_4 Crystals. *Vibrational Spectroscopy*, **65**, 58-65. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.11.016>
- [21] Ruiz-Fuertes, J., Friedrich, A., Garg, N., *et al.* (2022) Crystal Structure Solution of a High-Pressure Polymorph of Scintillating MgMoO_4 and Its Electronic Structure. *Physical Review B*, **106**, Article ID: 064101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.064101>
- [22] Coelho, M.N., Freire, P.T.C., Maczka, M., *et al.* (2013) High-Pressure Raman Scattering of MgMoO_4 . *Vibrational Spectroscopy*, **68**, 34-39. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2013.05.007>
- [23] Gemmi, M., Placa, M.G.I.L., Galanis, A.S., *et al.* (2015) Fast Electron Diffraction Tomography. *Journal of Applied Crystallography*, **48**, 718-727. <https://doi.org/10.1107/S1600576715004604>
- [24] Vanderbilt, D. (1990) Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Physical Review B, Condensed Matter*, **41**, 7892-7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>
- [25] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [26] Baerends, E.J. (2000) Perspective on "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". *Theoretical Chemistry Accounts*, **103**, 265-269. <https://doi.org/10.1007/s002140050031>
- [27] Fischer, T.H. and Almlof, J. (1992) General Methods for Geometry and Wave Function Optimization. *Journal of Physical Chemistry*, **96**, 9768-9774. <https://doi.org/10.1021/j100203a036>
- [28] Anonymous (2020) The Influence of Vacancy Defects on Elastic and Electronic Properties of TaSi (5/3) Desilicides from a First-Principles Calculations. *Ceramics International*, **46**, 10992-10999. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.115>