

M' 型 GdTaO₄ 电子结构的第一性原理研究*

顾 壮[†] 林 玲 刘 波 刘小林 黄世明 倪 晨

(同济大学物理系,上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室,上海 200092)

(2009 年 6 月 5 日收到;2009 年 8 月 17 日收到修改稿)

运用基于密度泛函理论的赝势平面波方法计算了 M' 型 GdTaO₄ 的电子结构. 结果表明: M' 型 GdTaO₄ 价带顶主要由 O-2p 电子构成, 导带底由 Ta-5d 的 e 轨道电子构成; 当 $U_{\text{eff}} = 8$ eV 时, 自旋向上和自旋向下的 Gd-4f 电子分别局域于价带顶以下 6.27 eV 和导带底以上 3.01 eV 处; 计算得到 M' 型 GdTaO₄ 的折射率为 2.24, 与应用半经验的 Gladstone-Dale 关系得到的结果符合得很好.

关键词: M' 型钽酸钆, 第一性原理计算, 能带, 态密度

PACC: 7850E, 3120A, 7125C, 7120H

1. 引 言

钽酸钆 (GdTaO₄) 晶体具有密度大 (8.84 g/cm³)、X 射线吸收能力强、辐照硬度高、化学性质稳定等特点, 该晶体经稀土掺杂可显现出良好的发光性能^[1-3], 因而是一种十分有效的 X 射线发光基质材料. 采用溶胶凝胶法, 我们已经成功制备出了高质量的 GdTaO₄:Eu³⁺ 薄膜, 并对其发光性质进行了研究^[4,5]. 为了分析有关的实验现象, 进一步改善材料的发光性能, 需要了解 GdTaO₄ 晶体的电子结构, 然而目前有关 GdTaO₄ 晶体电子结构的报道十分缺乏. 为此本文采用第一性原理计算对 GdTaO₄ 晶体的电子结构进行了研究.

钨系钽酸盐 (MTaO₄) 晶体可以由 M₂O₃ 和 Ta₂O₅ 在特定的温度下混合烧制而成. 由于烧结温度和钨系离子 M³⁺ 半径大小的不同, 将形成不同的晶相结构. GdTaO₄ 晶体主要可形成两种单斜结构: 第一种群号为 P2/a (M' 型), 每个晶胞中含有两个 GdTaO₄ 分子, 如图 1(a), 其中 O 有两种格位, 分别表示为 O1 和 O2^[6], Ta 离子位于 6 个 O 离子所构成的畸变八面体中, 形成 TaO₆ 基团, 如图 1(b) 所示, 这些基团相互连接, 这样 Gd 原子就位于 8 个 O 原子形成的不同的 Ta—O 环境中如图 1(c) 所示^[7]; 第二种群号为 I2/a (M 型), 每个晶胞中含有四个 GdTaO₄ 分子^[8,9]. 我们制备出的 GdTaO₄:Eu³⁺ 薄膜为 M' 型晶相^[4], 该结构在室温下稳定, 且发光性能优于 M 型^[10], 因此本文的研究主要针对 M' 型 GdTaO₄ 晶体展开.

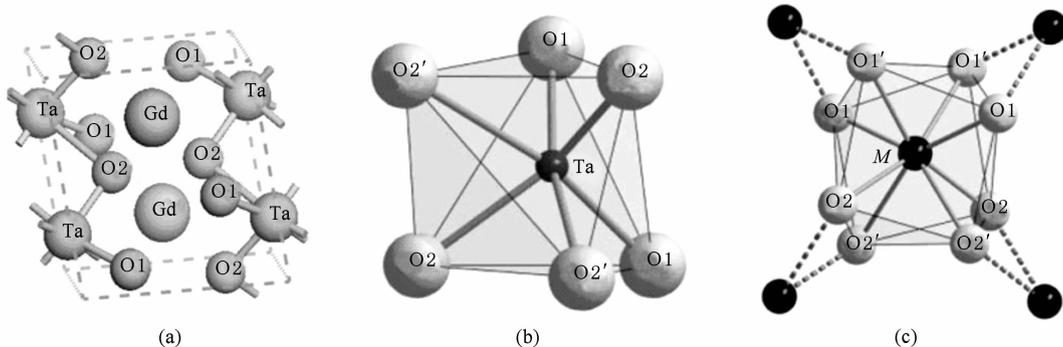


图 1 M' 型 GdTaO₄ 的晶体结构 (a) M' 型 GdTaO₄ 晶体结构, (b) TaO₆ 基团, (c) MO₈ 基团

* 国家自然科学基金 (批准号: 50672068, 10875085) 资助的课题.

[†] E-mail: mgu@tongji.edu.cn

表 1 M'型 GdTaO₄ 的晶格常数及原子位置^[7,11]

原子	$a = 5.356 \text{ \AA} (5.3552 \text{ \AA}^*)$	$b = 5.506 \text{ \AA} (5.5176 \text{ \AA}^*)$		$c = 5.168 \text{ \AA} (5.1696 \text{ \AA}^*)$		$\beta = 96.69^\circ (96.664^\circ^*)$	
	Wyckoff 位置	x/a	y/b	z/c			
Gd	2e	0.25	0.7651	0.76551	0.5		
Ta	2f	0.25	0.3086	0.30855	0		
O1	4g	0.1031	0.1058*	0.0862	0.0855*	0.2539	0.2585*
O2	4g	0.4943	0.4988*	0.4363	0.4344*	0.2708	0.2702*

其中 * 表示数据来自文献[7]

2. 计算方法

基于赝势平面波方法,采用 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 程序包^[12]对 M'型 GdTaO₄ 的电子结构等性质进行了第一性原理计算. 在构造投影扩展平面波 (PAW) 势^[13]时,选取 Gd 的 $5s^25p^64f^75d^16s^2$, Ta 的 $5d^36s^2$ 和 O 的 $2s^22p^4$ 电子为价电子;交换关联势选取 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 提出的基于广义梯度近似 (GGA) 的 PBE 势^[14];平面波基集的截断能设为 520 eV;自洽迭代过程采用 Monkhorst-pack 的方法生成以 Γ 点为中心的 $6 \times 6 \times 6$ k 点网格,通过几何优化使得每个原子上的剩余力小于 0.01 eV/\AA .

由于 Gd 原子的 4f 壳层含有半满的 7 个电子,因此应当将 GdTaO₄ 作为强关联材料进行处理,目前较普遍且有效的是采用考虑在位 Coulomb 能的密度泛函理论 (DFT + U)^[15,16] 的方法:将电子分成两个子系统,用 L(S)DA/GGA 处理 s 和 p 电子,对 d 和 f 电子在 Hamilton 中考虑在位 Coulomb 能 U 的作用. U 值代表的物理意义是把一个 d 或 f 电子放到另一同种原子相同轨道上体系前后的能量差.

为了正确地计算 GdTaO₄ 的基态性质,必须在平均场近似下考虑 Gd-4f 电子的在位 Coulomb 能 U . U 作为一个半经验参数,需要磁矩、带隙、体模量, Gd-4f 电子占据态与非占据态的能量差等实验值的比对验证^[17,18],但是 GdTaO₄ 相关的实验数据十分匮乏,增加了确定 U 值的难度. 然而,另一方面镧系离子的 4f 电子受到 $5s^25p^6$ 壳层的屏蔽^[19],因此周围晶体场对其的作用相当有限,它们的诸多性质(如:磁矩,光谱等)往往表现出单原子或离子的特性^[19]. 由此,通过比照其他含 Gd 化合物中 4f 电子的性质可为推测 GdTaO₄ 中的 U 值提供参考.

本文选择 Dudarev 提出的有效在位 Coulomb 能 $U_{\text{eff}} = U - J$ 方法^[20]进行计算,采用交换参数 $J = 1$

eV,通过研究不同 U_{eff} 值 (0—8 eV) 对 GdTaO₄ 带隙, Gd-4f 电子非占据态与占据态能量差的影响,推测 U_{eff} 的大小,并以此计算了 M'型 GdTaO₄ 的电子结构.

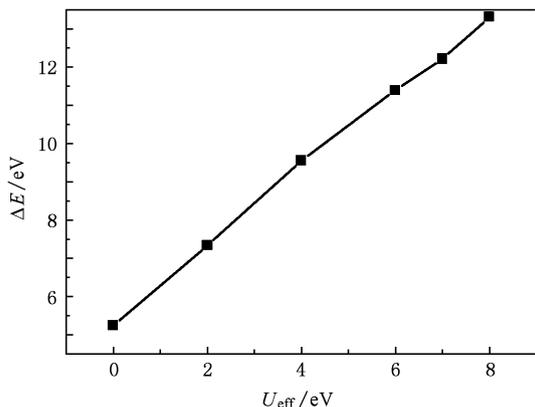
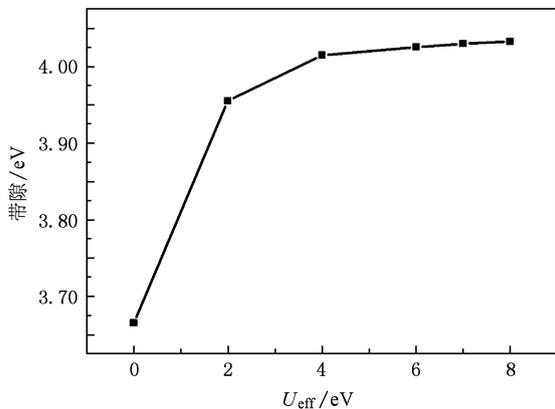
3. 结果和讨论

3.1. 有效在位 Coulomb 能 U_{eff}

就 Gd-4f 电子非占据态与占据态的能量差而言,实验发现:Gd 金属单质为 12 eV^[16], GdN 为 13 eV^[21], GdBi 为 13.4 eV, GdSb 为 13.3 eV, GdAs 为 13.1 eV, GdP 为 13.2 eV^[22]. Pido 等采用 Dorenbos 模型算得在 Lu₂Si₂O₅ 中 Gd³⁺ 的 4f 电子非占据态与占据态的能量差为 12.8 eV^[23]. 根据已有的结果,材料中 Gd-4f 电子非占据态与占据态的能量差通常在 12—13.5 eV 之间. 由于 Gd³⁺ 的 4f 电子在 $5s^25p^6$ 电子的屏蔽下,基本不参与成键,不同材料中的差别不是很大.

当 $U_{\text{eff}} = 0 \text{ eV}$ 时, Gd 的非占据 4f 轨道处在 TaO₄ 基团的光学禁带中;随着 U_{eff} 值的增加,自旋向下的电子能量上移,自旋向上的电子能量下移, Gd-4f 电子非占据态与占据态的劈裂增大,能量差的变化基本满足线性关系(如图 2),这与 Gd 金属单质中的情况一致^[17]. 当 $U_{\text{eff}} = 6 \text{ eV}$ 时,其能量差为 11.39 eV, $U_{\text{eff}} = 8 \text{ eV}$ 时,能量差为 13.31 eV.

从带隙方面来看,钽酸盐的光学吸收带源自 O-2p 到 Ta-5d 的电荷转移跃迁^[2,24,25],其吸收峰位于 220 nm (5.64 eV)^[26]. 若 U_{eff} 过小, Gd-4f 能带将位于禁带之内,与实验不符^[24]. 图 3 为计算所得 U_{eff} 对禁带宽度的影响,随着 U_{eff} 值的增大,禁带宽度将逐渐增大,当 $U_{\text{eff}} \geq 6 \text{ eV}$ 时,禁带宽度不再发生变化,约为 4.03 eV. 这时价带顶主要由 O-2p 电子构成,导带底主要由 Ta-5d 构成,与实验结果相符^[24,25]. 计算得到的带隙宽度与实验结果相比存在一定的偏差,这主要源自于密度泛函理论算得的强关联体系禁

图2 U_{eff} 对 Gd-4f 电子非占据态与占据态能量差的影响图3 U_{eff} 对禁带宽度的影响

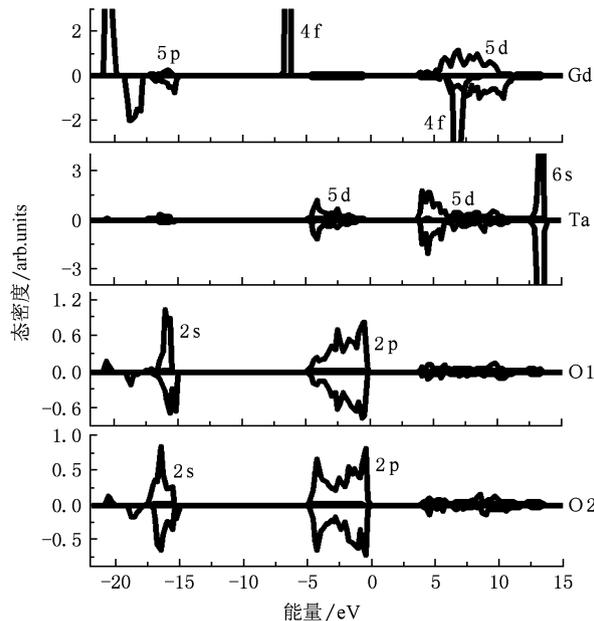
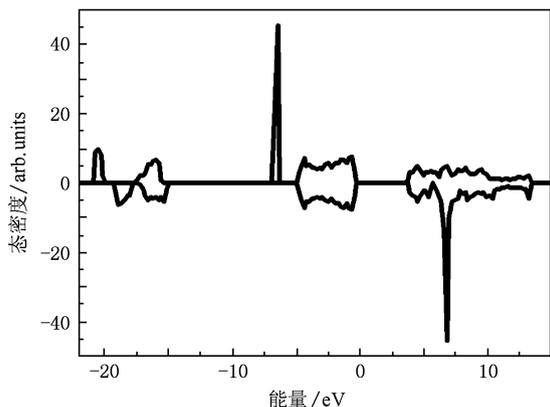
带宽度会普遍偏小^[27,28]所致。

综上所述,我们推测 U_{eff} 取值在 6.5—8.5 eV 之间. 鉴于 $U_{\text{eff}} = 8$ eV 时,几何优化的结果与实验值最为接近,以下取 $U_{\text{eff}} = 8$ eV 为例,对 M' 型 GdTao₄ 晶体的电子结构进行计算和分析.

3.2. 态密度

图4为M'型GdTao₄的总态密度和各原子的分态密度图.把价带顶设为0 eV,结合图4(b)的分波态密度图可以看出,图4(a)中的态密度大致可分成三个部分:从-22到-15 eV能区为芯带,主要由Gd-5p和O-2s电子构成;从-7到0 eV能区为价带,主要由O-2p电子构成,在价带低能端还有Gd的局域的4f电子;4—14 eV能区为导带,主要由Ta-5d和Gd-4f电子构成.

由分态密度图4(b)还可看出两种格位的O离子态密度分布差不多,这是因为O1和O2与其他离子有相似的间距,这个结果与InTao₄的O1和O2

图4 M'型GdTao₄晶体的态密度 (a)M'型GdTao₄总态密度,(b)M'型GdTao₄分波态密度

情况相同^[29].前文提到GdTao₄的光学吸收是O-2p至Ta-5d的电荷转移,O-2p的态密度比较扩展,一个电子从基态的成键轨道跃迁到激发态的反键轨道,发生了很大的电子重组^[30],因此实验上测得的TaO₄基团的电荷转移激发峰很宽.在GdTao₄:Eu³⁺材料中,Ta-O之间的电荷转移跃迁能量(220 nm)可以直接传递给Eu³⁺发光,也可以通过Gd³⁺再传递给Eu³⁺^[2].

为了进一步研究Ta-O之间的相互作用,分别画出了Ta-5d电子的 t_2 和 e 轨道以及O-2p电子的 σ 和 π 轨道的态密度图(见图5).设价带顶为0 eV,从图5中可以发现价带顶O-2p电子 π 轨道的贡献大于 σ 轨道的,导带底主要是Ta-5d的 e 轨道电子的贡献,导带顶主要由 t_2 轨道电子构成.

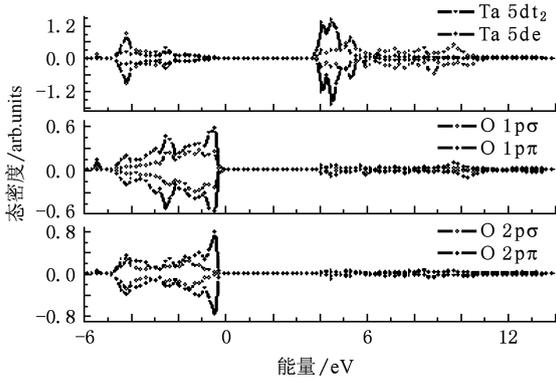


图5 Ta-5d 电子的 e 和 t_2 轨道以及 O-2p 电子的 σ 和 π 轨道态密度

3.3. 能带结构

取群号为 P2/a 单斜结构的第一 Brillouin 区中高对称点计算出各个点的能量值,做出 M' 型 GdTaO₄ 晶体的能带结构(如图 6). 设价带顶为能量零点,图 6(a)为自旋向上的能带,图 6(b)为自旋向下的能带. 图 6 中可以看出 GdTaO₄ 价带顶处在 Γ 点,导带底处在 $E-C$ 方向,能带具有间接带隙结构. 自旋向上的能带结构中,带隙的计算值为 3.99 eV,自旋向下的能带结构中,带隙的计算值为 4.07 eV,其平均值为 4.03 eV.

从图 6 中可以看出导带顶端有类抛物线状的能带,结合分波态密度图 4(b)可以得出这是来自 Ta-

6s 电子的贡献;两图中均有若干条能量非常局域的能带,图 6(a)中距价带顶以下 6.27 eV 处为自旋向上的 Gd-4f 电子,图 6(b)中距导带底以上 3.01 eV 处为自旋向下的 Gd-4f 电子,Gd-4f 自旋向上和向下的电子能量差为 13.31 eV.

3.4. 电荷密度

取 Ta 和 O1, O2 原子所在面做电荷密度图. 虽然 Gd 是在平行于这个面以上 0.47376 Å 的位置上,但是从价带底和导带顶的图中也能看到 Gd 的电荷密度,它的坐标为 $(-0.17945, 3.50750)$ Å; 设 Ta 原子的位置为坐标零点,则 O2 坐标为 $(-1.67238, 1.44316)$ Å, O1 为 $(1.03924, 1.57408)$ Å; 在 0.02—0.1 e 范围内取电荷密度间距为 0.02 e/Å³, 在范围为 0.1—6 e 内取间距为 0.1 e/Å³.

Gd-4f 电子在 5s5p 电子的屏蔽下,受晶体场影响较小,与其他电子的杂化较小. 图 7 中价带底能量范围为从 -7 到 -3 eV,有密集的 Gd-4f 电荷密度,与 O 原子几乎没有杂化作用;Ta-5d 的 t_2 轨道电子占主导地位,在与 O 原子的作用中,看不出明显的 σ 键和 π 键特征. 在从 -3 到 0 eV 的价带顶能量范围内,Ta-5d 电子与 O-2p 电子的作用中主要以 π 键为主导. 导带底能量范围为从 4 到 5 eV,Ta-5d 电子的 e 轨道电荷密度十分明显,O 的电荷密度明显减小. 在从 5 到 14 eV 能量范围的导带顶,基本看不到 Ta-5d 电子的电荷密度,Gd-4f 的电荷密度十分明显. 这些结果与态密度的结果一一对应.

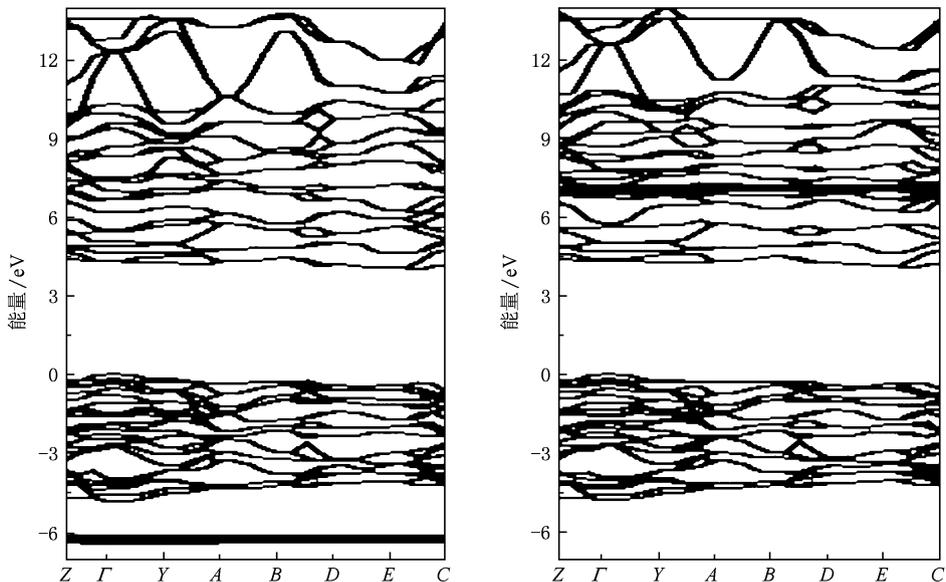


图6 M'型 GdTaO₄ 能带结构 (a)为自旋向上能带,(b)为自旋向下能带

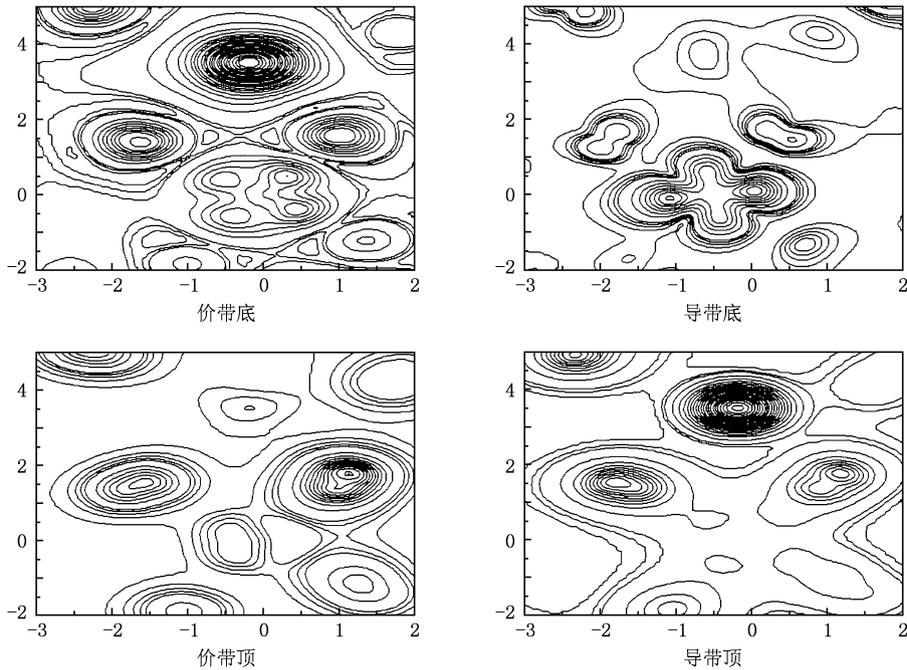


图7 Ta-O1-O2 面电荷密度

3.5. 折射率

利用 Sternheimer 理论^[31],我们还计算出 M' 型 GdT₂O₇ 的静态介电常数 ϵ . 并由折射率 n 与介电常数 ϵ 的关系^[32,33] 得到材料的折射率 (表 2). 虽然 M' 型 GdT₂O₇ 的折射率是各向异性的,由于 x , y , z 三个方向差别不大,取它们的平均值 2.24 作为折射率的计算值,该值与应用半经验 Gladstone-Dale 关系得到的折射率 ($n = 2.22$) 符合得很好^[34],说明我们的计算是可靠的.

表 2 M' 型 GdT₂O₇ 静态介电常数 ϵ 和折射率 n

物理量	数值
ϵ_{xx}	4.750
n_{xx}	2.179
ϵ_{yy}	4.902
n_{yy}	2.214
ϵ_{zz}	5.363
n_{zz}	2.316
$(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})/3$	5.005
$(n_{xx} + n_{yy} + n_{zz})/3$	2.236

4. 结 论

通过上述计算和分析可以得到以下结论:1) M' 型 GdT₂O₇ 价带顶主要由 O-2p 电子构成,导带底由 Ta-5d 的 e 轨道电子构成;晶体中 Gd-4f 电子非占据态与占据态的能量差随 U_{eff} 增加线性递增,当 $U_{\text{eff}} \geq 6$ eV,禁带宽度将不再发生变化,约为 4.03 eV;2) 由于受 5s 和 5p 电子的屏蔽,晶体场对 Gd-4f 电子的影响很小,当 $U_{\text{eff}} = 8$ eV 时,自旋向上和自旋向下的 Gd-4f 电子将分别局域于价带顶以下 6.27 eV 和导带底以上 3.01 eV 处;3) M' 型 GdT₂O₇ 的折射率为 2.24,此结果与应用 Gladstone-Dale 关系得到的结果符合.

这一结果较为清晰地揭示了 M' 型 GdT₂O₇ 晶体的电子结构,对于深入探讨稀土掺杂 M' 型 GdT₂O₇ 晶体的能量传递过程和发光机制,不断改善材料的发光性能具有积极意义.

[1] Liu G K, Bernard J 2005 *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials* (Beijing:Tsinghua University Press) p504

[2] Liu B, Han K, Liu X L, Gu M, Huang S M, Ni C, Qi A M, Zhang G B 2007 *Solid State Commun.* **144** 484

- [3] Li B, Gu Z N 2000 *J. Mater. Sci.* **35** 1139
- [4] Gu M, Xiao L H, Liu X L, Zhang R, Liu B J, Xu X 2006 *J. Alloys Compd.* **426** 390
- [5] Liu X L, Xu X, Gu M, Xiao L H, Han K, Zhang R 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 4344
- [6] Keller C 1962 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **318** 89
- [7] Ingo H, Falk L, Tanja N, Steffen F M, Helge M B, Thomas S 2005 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631** 2377
- [8] Wolten G M 1967 *Acta Crystallogr.* **23** 938
- [9] Kern W 1978 *Radio Corp. Am. Rev.* **39** 278
- [10] Brixner L H, Chen H Y 1983 *J. Electrochem. Soc.* **130** 2435
- [11] Trunov V K, Kinzhibalo L N, Efremov V A, Krongauz V G 1981 *Donklady Akademii Nauk SSR* **260** 103
- [12] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [13] Kresse G, Joubert J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [15] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I 1997 *J. Phys. Condens. Matt.* **9** 767
- [16] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [17] Melissa P, Jurgen H, Martijn M 2006 *J. Phys. Condens. Matt.* **18** 7021
- [18] Zhang J H, Liu G, Gu F, Liu L J, Liu M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2928 (in Chinese) [张加宏、刘 甦、顾 芳、杨丽娟、刘 楣 2006 物理学报 **55** 2928]
- [19] Efthimos K 2007 *Atomic and Electronic Structure of Solids* (Beijing: World Book Publishing Company) p241
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Antonov V N, Harmon B N, Yaresko A N, Shpak A P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 184422
- [22] Hajime Y, Tadashi F, Takayuki M, Yoshiki T, Shin I, Shigemass S, Li D X, Takashi S 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1000
- [23] Pidal L, Viana B, Galtayries A, Dorenbos P 2005 *Phys. Rev. B* **72** 125110
- [24] Blasse G, Bril A 1970 *J. Lumin.* **3** 109
- [25] Blasse G, Brixner L H 1990 *Chem. Phys. Lett.* **173** 409
- [26] Blasse G, Dirksen G J 1994 *J. Alloys Compd.* **209** 1
- [27] Hyuniu C, Kijeong K, Yong S C, Eunjeong I, Youngmin C, Jin O B, Sang J M 2004 *Chem. Phys. Lett.* **398** 449
- [28] Xu X F, Shao X H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1908 (in Chinese) [徐新发、邵晓红 2009 物理学报 **58** 1908]
- [29] Shigenori M, Kenji O, Hiroyuki N, Masao A, Kenkichiro K 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 2417
- [30] Blasse C, Grabmaier B C 1994 *Luminescent Materials* (Germany: Springer-Verlag Berdelberg) p53
- [31] Gajos M, Hummer K, Kresse G, Furmuller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045112
- [32] Zhang J H, Ding J W, Lu Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1901 (in Chinese) [张计划、丁建文、卢章辉 2009 物理学报 **58** 1901]
- [33] Karazhanov S Z, Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvag H, Svensson B G 2007 *Phys. Rev. B* **75** 155104
- [34] Mandarino J A 1976 *Can. Mineral.* **14** 498

Fist-principle calculation for electronic structure of M' -GdTaO₄ *

Gu Mu[†] Lin Ling Liu Bo Liu Xiao-Lin Huang Shi-Ming Ni Chen

(Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(Received 5 June 2009; revised manuscript received 17 August 2009)

Abstract

The electronic structure of M' type GdTaO₄ is studied by first-principle pseudopotential calculation within the frame of density-functional theory. The calculated band structure of M' -GdTaO₄ revealed that the top of the valence band is dominated by O-2p and the bottom of the conduction band is dominated by e orbits of Ta-5d. The spin-up and spin-down electrons of Gd-4f are located at 6.27 eV below the top of the valence band and at 3.01 eV above the bottom of the conduction band when on-site Coulomb interaction $U_{\text{eff}} = 8$ eV is applied. The calculated refraction index of M' -GdTaO₄ is 2.24 which is in good agreement with the result obtained from the Gladstone-Dale relation.

Keywords: M' type GdTaO₄, first-principle calculation, band structure, density of states

PACC: 7850E, 3120A, 7125C, 7120H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50672068, 10875085).

[†] E-mail: mgu@tongji.edu.cn