

金属离子掺杂的  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  的第一性原理研究\*林玲<sup>1)†</sup> 朱家杰<sup>2)</sup> 方弘<sup>3)</sup>

1) (中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

2) (同济大学物理系, 上海 200092)

3) (Department of Earth Sciences, Fitzwilliam College University of Cambridge, Cambridge CB4 3JL, United Kingdom)

(2013年2月26日收到; 2013年4月1日收到修改稿)

焦硅酸镨掺铈 (LPS:Ce) 具有突出的闪烁性能, 比如高光产额和快衰减, 但晶格中的氧空位会影响其闪烁性能. 本文通过第一性原理方法研究了 Li, Na, Mg 和 Ca 在 LPS 中的稳定性和对氧空位的影响. 结果表明: 在缺氧环境下, 这些离子倾向于占据间隙位, 从而可能抑制氧空位. 分析了杂质离子对 LPS 电子结构的影响.

**关键词:** 第一性原理, 焦硅酸镨, 杂质缺陷

**PACS:** 71.15.-m, 78.70.Ps, 91.60.Ed

**DOI:** 10.7498/aps.62.147101

## 1 引言

近年来新型闪烁体焦硅酸镨掺铈 (LPS:Ce) 凭借其优越的闪烁性能引起广泛的关注. 它可被广泛用于核物理, 高能物理和核医学等领域. 其光产额约为 26000 ph/MeV, 衰减时间约为 38 ns, 这些性能与结构相似的商用闪烁体 LSO:Ce 相近<sup>[1-3]</sup>. 人们通过对 LPS:Ce 的热释光的研究发现它的余辉较之 LSO:Ce 要弱很多<sup>[4,5]</sup>. 这是因为在 LSO 中有未与 Si 原子成键的 O 原子, 其空位形成能较低, 余辉就是由氧空位缓慢释放束缚的电子造成的<sup>[6]</sup>. 对于 LPS 而言, 所有 O 原子都与 Si 成键, 氧空位较难形成. 然而, Feng 等<sup>[7]</sup> 发现空气退火后 LPS:Ce 的发光强度有明显提高, 这表明氧空位会降低 LPS:Ce 的闪烁性能. 虽然空气退火可以减少氧空位, 但 Zhu 等<sup>[8]</sup> 通过第一性原理研究发现随着氧化化学势的升高, 晶格中 Ce 离子会逐步形成  $\text{CeO}_2$ , 从而对其闪烁性能造成一定的损害. 因此, 寻求其他消除氧空位的方法可以进一步提高 LPS:Ce 的闪烁性能.

文献 [9, 10] 发现 Ca 离子可以降低 LSO:Ce 的热释光并增强其发光, 这表明 Ca 离子有效地抑制

了氧空位和其他缺陷. 由于氧空位会显正电性, 如果在其周围格点上已经存在带正电的缺陷, 那么根据电荷平衡原理氧空位可能会被抑制<sup>[11]</sup>. 杂质离子在晶格中的位置将直接影响周围的电荷环境, 到目前为止还没有关于金属离子掺杂对 LPS 中氧空位的影响的报道. 我们通过第一性原理方法研究 Li, Na, Mg, Ca 离子在 LPS 晶格中的稳定性以及他们对氧空位的影响. 结果表明, 在缺氧的情况下, 这些离子都可以有效地抑制氧空位. 这些结果将对在实验上提高 LPS:Ce 闪烁性能提供指导.

## 2 计算方法

本文的计算是采用基于密度泛函理论的 VASP 软件包执行的, 体系的波函数采用扩大平面波方法 (PAW) 来展开<sup>[12,13]</sup>. 交换关联势选用的是由 Perdew, Burke 和 Ernzerhof (PBE) 提出的由广义梯度近似 (GGA)<sup>[14]</sup>. 超胞含有 88 个原子,  $k$  点网格选取的是  $2 \times 2 \times 2$ . 体系的价电子包括 Lu 的 6s, 5p 和 5d 电子, Si 的 3s 和 3p 电子, O 的 2s 和 2p 电子. 平面波截断能为 520 eV, 系统完全弛豫直到每个原子上的残余力小于 0.01 Å/eV 为止.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10974143) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: linling@fjirsm.ac.cn

缺陷形成能和电荷态以及原子化学势的关系为

$$\begin{aligned} \Delta H^f(D, q) \\ = \Delta E(D, q) + \sum_i n_i \mu_i + q(E_F + E_{\text{VBM}}), \end{aligned} \quad (1)$$

其中  $\Delta E(D, q)$  为包含电荷态为  $q$  的缺陷  $D$  的超胞和完成超胞的能量差,  $n$  和  $\mu$  分别为缺少的原子数量及其化学势,  $E_F$  和  $E_{\text{VBM}}$  分别为费米能级和价带顶. 费米能级从价带顶变化到导带底. 由于密度泛函理论会低估绝缘体的带隙, 所以导带底被外推到禁带宽度和实验值 (7.8 eV) 一样. 当缺陷处于不同电荷态而具有相同形成能时的费米能级被称为缺陷转变能级, 也就是

$$\varepsilon\left(\frac{q}{q'}\right) = \frac{\Delta H^f(D, q, E_F = 0) - \Delta H^f(D, q', E_F = 0)}{q - q'}. \quad (2)$$

为了保证 LPS 晶格的存在以及不形成其他物质, 原子化学势必须小于相应块体的化学势 [8]:

$$2\mu_{\text{Lu}} + 2\mu_{\text{Si}} + 7\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{LPS}}^{\text{bulk}}, \quad (3)$$

$$\mu_{\text{Lu}} \leq \mu_{\text{Lu}}^{\text{bulk}}, \quad (4)$$

$$\mu_{\text{Si}} \leq \mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}}, \quad (5)$$

$$\mu_{\text{O}} \leq \mu_{\text{O}}^{\text{bulk}}, \quad (6)$$

$$2\mu_{\text{Lu}} + 3\mu_{\text{O}} \leq \mu_{\text{Lu}_2\text{O}_3}^{\text{bulk}}, \quad (7)$$

$$\mu_{\text{Si}} + 2\mu_{\text{O}} \leq \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{bulk}}, \quad (8)$$

$$2\mu_{\text{Lu}} + \mu_{\text{Si}} + 5\mu_{\text{O}} \leq \mu_{\text{LSO}}^{\text{bulk}}. \quad (9)$$

对于杂质离子, 我们以其氧化物作为参考, 其化学势需满足如下关系:

$$\mu_M \leq \mu_M^{\text{bulk}}, \quad (10)$$

$$x\mu_M + \mu_{\text{O}} \leq \mu_{\text{MO}}^{\text{bulk}}, \quad (11)$$

其中  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}$  和  $\text{Ca}$ , 对于前两者  $x = 2$ , 对于后两者  $x = 1$ .

### 3 结果与讨论

图 1 是 LPS 的晶体结构, Lu 原子和 6 个 O 原子配位, 而 Si 原子则和 4 个 O 原子配位. 优化后的晶格常数  $a = 5.57 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.77 \text{ \AA}$  和实验值  $a = 5.56 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.71 \text{ \AA}$  符合得很好, 这证明我们计算结果的可靠性 [8]. 杂质原子将替代 Lu 原子或者位于

间隙位. 当杂质原子处在间隙位时, 周围有 6 个 O 原子和它配位. 表 1 列出了杂质离子和配体的平均键长. Li, Na, Mg 和 Ca 的离子半径分别为 76, 102, 72 和 100 pm. 对于相同电荷态的杂质离子, 键长随着离子半径的增加而增加.

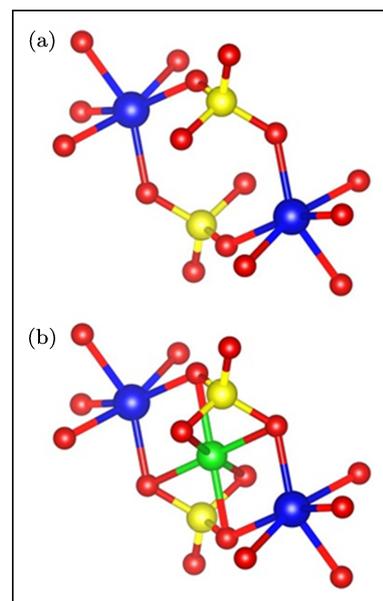


图 1 LPS 晶格示意图 (a) 完整晶格; (b) 包含间隙离子的缺陷晶格; 其中蓝、黄、红和绿色分别表示 Lu, Si, O 和杂质离子

表 1 杂质离子与周围氧离子的平均键长

|     | $R_{\text{Li-O}}/\text{\AA}$ | $R_{\text{Na-O}}/\text{\AA}$ | $R_{\text{Mg-O}}/\text{\AA}$ |
|-----|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 替代位 | 2.29                         | 2.37                         | 2.18                         |
| 间隙位 | 2.16                         | 2.28                         | 2.40                         |

图 2 是杂质离子处在替代位和间隙位时的缺陷形成能. 在富氧环境中, 所有杂质离子处在间隙位的形成能要高于替代位的形成能, 这预示着替代位的缺陷浓度要远远高于间隙位的浓度. 由于杂质离子的电荷态低于 Lu 离子, 所以富氧环境有利于氧空位的形成. 实验上观察到当 Na 掺入 LSO 后会大大增加由氧空位引起的热释光峰, 这很有可能是由于 Na 处在替代位所造成的 [15]. 在缺氧环境中, 杂质离子的位置将依赖于费米面. 对于一价离子 Li 和 Na, 当费米面分别低于 2.3 和 2.0 eV 时, 间隙位的形成能低于替代位. 对于二价离子 Mg 和 Ca, 转变点的费米面分别为 1.0 和 1.5 eV. 所以当费米面靠近价带顶的时候, 间隙缺陷较容易形成. 当杂质离子处在间隙位时会形成正电中心, 从而可以抑制

附近氧空位的形成. 实验上, LPS 晶体一般由熔融法在无氧环境下制备, 所以缺氧环境是可以达到的.

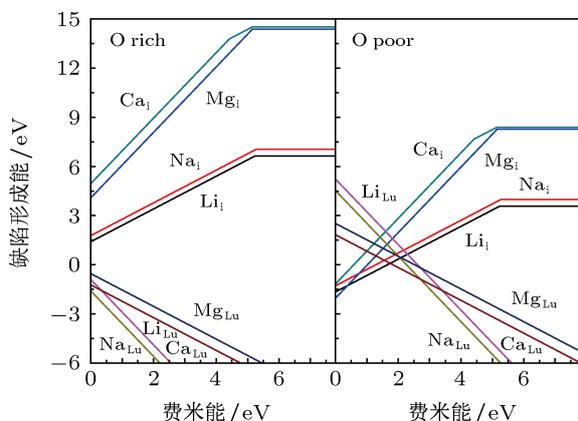


图 2 Li, Na, Mg 和 Ca 离子分别位于替代位和间隙位的缺陷形成能, 斜率代表缺陷的电荷态, 价带顶位于 0 点

图 3 是杂质离子位于间隙位时引入的缺陷转变能级. 杂质离子的  $\epsilon(+/0)$  转变能级位于导带以下 25—27 eV 之间的, Ca<sub>i</sub> 的另外一个转变能级  $\epsilon(2+/+)$  位于导带以下 3.4 eV. 由于这些施主能级离导带较远, 所以不会对 LPS 的电导率造成大的影响. 另外, 当杂质离子位于替代位时不会引入缺陷转变能级, 对于一价和二价离子, 替位缺陷分别显 -2 和 -1 价. 这说明 O 原子对 Lu 格位上的电子束缚能力较强.

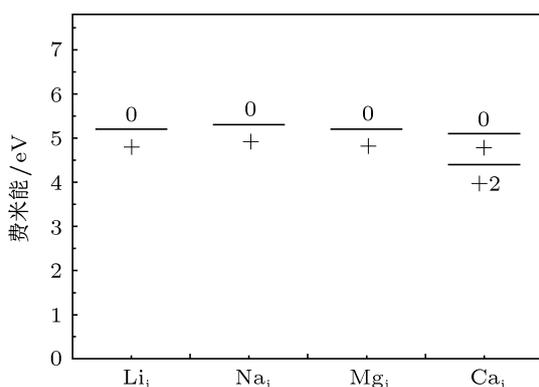


图 3 杂质离子位于间隙位引入的缺陷转变能级

图 4 是含有 Li 杂质的 LPS 的电子态密度. LPS 的价带和导带分别由 O-2p 和 Lu-3d 态构成, 这和之前 Zhu 等 [8] 的理论结果类似. LPS 的理论带隙为 4.7 eV, 低于实验值 7.8 eV. 这是由于密度泛函理论低估绝缘体的带隙造成的. Li<sub>Lu</sub> 在价带顶附近引入了未占据的类受主态, 而 Li<sub>i</sub> 在导带底附近引入了占据的类施主态. 这是由 Li<sub>Lu</sub> 和 Li<sub>i</sub> 束缚的空穴和电子引起的. 其他杂质缺陷具有和 Li 类似的电子态密度.

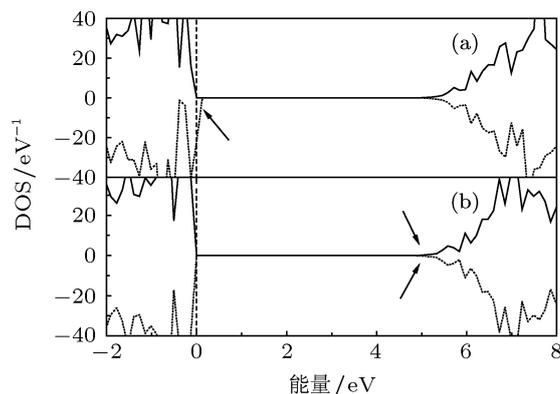


图 4 含有 Li 杂质的 LPS 的电子态密度图 (a) Li<sub>Lu</sub>; (b) Li<sub>i</sub>; 箭头表示缺陷引入的态密度

## 4 结论

本文基于密度泛函理论研究了 Li, Na, Mg 和 Ca 在 LPS 中的稳定性和电子结构. 结果表明在富氧环境下这些缺陷倾向于占据替代位, 从而可能增加氧空位. 在缺氧环境下, 它们在一定的费米面范围内倾向于占据间隙位, 从而可能抑制氧空位, 提高 LPS:Ce 的闪烁性能. 当杂质离子位于替代位时会引入类受主缺陷, 而当杂质离子位于间隙位时会引入类施主缺陷.

感谢同济大学物理系顾牡教授对本文工作提供的帮助和支持.

[1] Melcher C L, Schweitzer J S 1992 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **314** 212  
 [2] Sokolnicki J, Guzik M 2009 *Opt. Mat.* **31** 826  
 [3] van Eijk C W E 2002 *Phys. Med. Biol.* **47** R85  
 [4] Pídol L, Kahn-Harari A, Viana B, Ferrand B, Dorenbos P, de Haas J T M, van Eijk C W E, Virey E 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 2091  
 [5] Pídol L, Viana B, Kahn-Harari A, Ferrand B, Dorenbos P, van Eijk C

W E 2005 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **537** 256  
 [6] Liu B, Qi Z, Gu M, Liu X, Huang S, Ni C 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 436215  
 [7] Feng H, Ding D, Li H, Lu S, Pan S, Chen X, Ren G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 083109  
 [8] Zhu J, Gu M, Liu B, Liu X, Huang S, Ni C 2012 *J. Lumin.* **132** 164  
 [9] Yang K, Melcher C L, Rack P D, Eriksson L A 2009 *IEEE Trans. Nucl.*

- Sci. 56 2960
- [10] Cooke D W, Bennett B L, McClellan K J, Roper J M, Whittaker M T 2001 *J. Lumin.* **92** 83
- [11] Shen Q H, Gao Z W, Ding H Y, Zhang G H, Pan N, Wang X P 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 167105 (in Chinese) [沈庆鹤, 高志伟, 丁怀义, 张光辉, 潘楠, 王晓平 2012 物理学报 **61** 167105]
- [12] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [13] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [15] Gu M, Jia L, Liu X, Huang S, Liu B, Ni C 2010 *J. Alloy Compd.* **502** 190

## First-principles study on cation-doped $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ \*

Lin Ling<sup>1)†</sup> Zhu Jia-Jie<sup>2)</sup> Fang Hong<sup>3)</sup>

1) (*Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fujian 350002, China*)

2) (*Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

3) (*Department of Earth Sciences, Fitzwilliam College University of Cambridge, Cambridge CB4 3JL, the United Kingdom*)

(Received 26 February 2013; revised manuscript received 1 April 2013)

### Abstract

$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ : Ce (LPS: Ce) is a well-known scintillator due to its excellent scintillation properties such as high light yield and fast decay time. However, the oxygen vacancies would degrade its scintillation properties. In this paper, we perform first-principles investigation on the stabilities of Li, Na, Mg and Ca in LPS and their influences on the oxygen vacancy. We focus on the defect formation energies and densities of states. It is found that the dopants occupy interstitial sites under oxygen-poor limit. They can suppress oxygen vacancies due to the requirement of charge balance. We discuss the influence of dopants on the density of states of perfect LPS.

**Keywords:** first-principles, lutetium pyrosilicate, extrinsic defect

**PACS:** 71.15.-m, 78.70.Ps, 91.60.Ed

**DOI:** 10.7498/aps.62.147101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974143).

† Corresponding author. E-mail: linling@fjirsm.ac.cn