

LuI<sub>3</sub> 闪烁晶体的第一性原理研究\*邓娇娇 刘波<sup>†</sup> 顾牡

(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)

(2012 年 9 月 29 日收到; 2012 年 11 月 8 日收到修改稿)

采用基于第一性原理的赝势和平面波方法计算了新型闪烁晶体基质材料 LuI<sub>3</sub> 的结构特性和电子特性. 计算结果表明: -4.4 eV 附近有一个宽度约为 0.2 eV 的窄带, 主要是 Lu 的 4f 态; -3.55—0 eV 之间的态组成了价带, 这主要是 I 的 5p 态; 2.44—12.35 eV 之间的态组成了 LuI<sub>3</sub> 的导带, 这主要来源于 Lu 的 5d 态, 其中还含有少量的 Lu 的 6s 态的贡献. 在 -3.46 eV 处, Lu 的 6s 态、4f 态和 I 的 5p 态同时出现了尖峰, 说明相邻的 Lu 原子的 6s 态、4f 态与 I 原子的 5p 态之间的相互作用强, 出现了杂化峰. 估算出 LuI<sub>3</sub> 晶体的理论光产额约为 100000 ph/MeV, 主要得益于 LuI<sub>3</sub> 合适的带隙和能带结构.

关键词: LuI<sub>3</sub>, 第一性原理, 电子结构

PACS: 31.15.A—, 71.20.Ps

DOI: 10.7498/aps.62.063101

## 1 引言

闪烁体是一种辐射探测用功能材料, 通过吸收高能粒子或射线, 并把吸收的能量转化为可见光, 从而实现对粒子和射线的探测. 由于具备高光产额、快衰减等特性, 掺杂 Ce<sup>3+</sup> 离子的钨基闪烁体备受关注<sup>[1,2]</sup>, 有些晶体已经较为成熟, 例如 Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup><sup>[3,4]</sup>. 近年来一种新的钨基闪烁体 LuI<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup> 也逐渐进入人们的视野, 该材料密度为 5.6 g/cm<sup>3</sup>, 具有很高的光产额 (最高的报道可达 76000 ph/MeV), 是 Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce 的两倍, 在  $\gamma$  射线激发下产生峰值位于 474 nm 的发射, 具有 23—31 ns 的快衰减, 662 keV  $\gamma$  射线激发下的能量分辨率为 11%<sup>[5,6]</sup>. 其发光来源于 Ce<sup>3+</sup> 的 5d 到 4f 的宇称允许跃迁, 光产额决定于该掺杂离子的跃迁概率和基质的性质. 目前制备 LuI<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup> 单晶的方法主要是坩埚下降法 (Bridgman)<sup>[5–7]</sup>, 这是一个有望长出大尺寸单晶的生长方法. 由于 LuI<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup> 具有强烈的潮解特性, 生长出的晶体必须采用合适的封装方法才可以测试和应用. 尽管目前高质量、大尺寸的晶体生长还存在一定难度, 但其高的光产额和

快的衰减时间使得该材料有望在闪烁探测领域发挥重要作用, 例如高能物理与核物理实验、医学成像、无损检测、核辐射检测和地球物理勘探等.

对于该新型闪烁体基质材料的研究还刚刚起步, 对其基本物理性质的认识还远远不够, 这制约了对其闪烁特性的优化和提高. 第一性原理基于材料的构成元素和结构, 通过理论计算得出材料的各项物理性质, 在闪烁材料中有重要应用<sup>[8–10]</sup>. 本文采用第一性原理研究 LuI<sub>3</sub> 的结构、电子性质和理论光产额, 期待这些结果对于认识其发光机理, 提高闪烁特性有一定的帮助.

## 2 计算方法

LuI<sub>3</sub> 晶体属于 BiI<sub>3</sub> 型结构, 空间群 *R*-3 (编号: 148). 晶格参数实验值为  $a = (7.39 \pm 0.01) \text{ \AA}$ ,  $c = (20.71 \pm 0.02) \text{ \AA}$ <sup>[11]</sup>. 密度 5.68 g/cm<sup>3</sup>, 有效原子数  $Z_{\text{eff}} = 60.21$ .

计算采用基于赝势和平面波方法的 ABINIT 程序包<sup>[12]</sup>. 将离子势用赝势替代, 电子波函数通过平面波基组展开. 赝势文件是重要的输入文件, 我们采用广义梯度近似 (GGA)<sup>[13]</sup> 和局域密度近似

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11179019, 11044011, 91022002)、上海市自然科学基金 (批准号: 11ZR1440500)、上海市教委科技创新项目 (批准号: 11ZZ29) 和中央高校基本科研业务费专项资金资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: lbo@tongji.edu.cn

(LDA)<sup>[14]</sup> 来描述电子与电子相互作用的交换关联势. 选取的赝势如表 1 所示.

表 1 赝势的种类以及价电子

|     |     | Lu                                                                 | I                               |
|-----|-----|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| GGA | FHI | 4f <sup>14</sup> 5d6s <sup>2</sup>                                 | 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup> |
| LDA | TM  | 4f <sup>14</sup> 5d6s <sup>2</sup>                                 | 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup> |
|     | HGH | 4f <sup>14</sup> 5d6s <sup>2</sup>                                 | 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup> |
|     | FHI | 4f <sup>14</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d6s <sup>2</sup> | 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup> |

计算首先进行了赝势截止能量和布里渊区  $k$  点网格 (按照 Monkhorst-Pack 方法分割) 的收敛测试. 在自洽计算过程中, 使用共轭梯度算法, 当两次计算所得到的 LuI<sub>3</sub> 原胞总能量差值小于 1 meV/atom 时, 认为计算达到收敛要求. 收敛测试表明 LDA-TM, LDA-HGH, LDA-FHI, GGA-FHI 四种赝势的截止能量分别为 40, 60, 50 和 50 Ha, 网格  $k$  点  $6 \times 6 \times 6$  时满足收敛要求.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 几何优化

几何优化采用的是 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) 算法<sup>[15]</sup>. 几何优化后的晶胞处于能量最低状态, 收敛标准定为每个原子上的剩余力小于 0.01 eV/Å. 表 2 为 LuI<sub>3</sub> 优化后的结果.

表 2 不同赝势下晶格常数计算值与实验值比较

|                | LDA-TM | LDA-HGH | LDA-FHI | GGA-FHI | Exp.  |
|----------------|--------|---------|---------|---------|-------|
| $a/\text{\AA}$ | 7.47   | 7.25    | 7.54    | 7.62    | 7.39  |
| $c/\text{\AA}$ | 20.85  | 20.52   | 20.92   | 20.98   | 20.71 |

结果表明 LDA-TM 赝势能得到较好的结果, 几何优化得到的理论晶格常数与实验值的差别在 1% 以内. 在四种赝势中, LDA-TM 赝势的截止能量也较小, 且几何优化的结果与实验值最为吻合, 所以后面的计算都采用 LDA-TM 赝势.

#### 3.2 体模量

通过计算, 得到晶体原胞体积与能量的关系, 如图 1 所示.

对图 1 中计算的能量与体积关系, 采用 (1) 式所示的三阶 Birch-Murnaghan 状态方程进行拟合,

得到 LuI<sub>3</sub> 的体模量为 89.5 GPa, 体模量对压强的一阶导数为 4.6.

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}, \quad (1)$$

其中,  $B_0$  为体模量,  $B'_0$  为体模量对压强的一阶导数,  $V_0$  为平衡体积,  $E_0$  为平衡条件下的能量.

虽然没能在文献中查到体模量的实验值, 只能作为一种理论预测, 但一般而言, 熔点高的晶体体模量也高. CuI 晶体的体模量是 31 GPa<sup>[16]</sup>, LuI<sub>3</sub> 晶体 (熔点为 1050 °C) 体模量的计算值比 CuI 晶体 (熔点为 606 °C) 的大, 一方面是由于 LuI<sub>3</sub> 晶体的熔点高, 另一方面是因为镧原子的原子序数大, 使得晶体比较硬. 这也从侧面证明了计算的合理性.

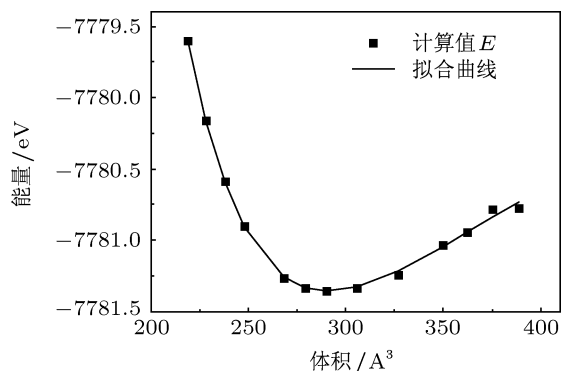


图 1 LuI<sub>3</sub> 能量和体积的计算曲线

#### 3.3 电子结构

采用几何优化的晶格参数, 计算了 LuI<sub>3</sub> 晶体在第一 Brillouin 区中高对称点及某些高对称方向上的能量值. 图 2 中的 LuI<sub>3</sub> 能带结构显示出了其具有典型离子晶体特征的平坦带结构. 我们将价带顶设为 0 eV, 从图中可以看出在导带以上 2—3 eV 的能量范围内有类抛物线状的能带, 这是来自 Lu 的 s 电子的贡献; 在价带顶附近有若干条能量非常局域的能带, 对应了 d 电子带. 价带顶位于  $\Gamma$  点, 导带底位于  $L$  点, 能带具有间接带隙结构. 带隙的计算值为 2.488 eV, 实验值为 4.3 eV<sup>[17]</sup>, 这样大的误差主要来源于计算中采用的交换关联势部分考虑了电子的交换作用, 对于大多数含有 s 或 p 电子的体系而言是一个较好的近似, 但对于含有 d, f 电子的体系, 电子间的关联作用很强, 计算误差大.

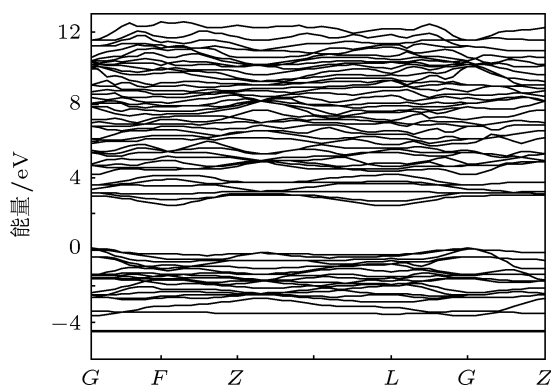
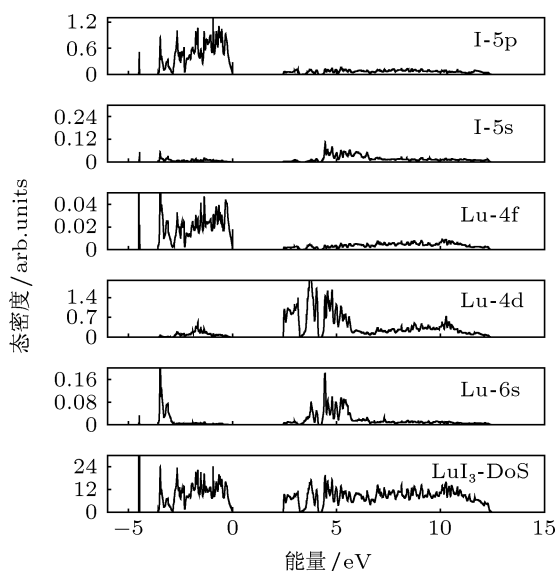
图2  $\text{LuI}_3$  的能带结构图3  $\text{LuI}_3$  总态密度和分态密度

图3是 $\text{LuI}_3$ 的总态密度和分态密度图. 将价带顶设为0 eV, 结合 $\text{LuI}_3$ 的总态密度图和各原子的分态密度图可以得出:  $-4.4$  eV附近有一个宽度约为0.2 eV的窄带, 主要是Lu的4f态;  $-3.55$ —0 eV之间的态组成了价带(VB), 这主要是I的5p态;  $2.44$ — $12.35$  eV之间的态组成了 $\text{LuI}_3$ 的导带, 这主要来源于Lu的5d态, 其中还含有少量的Lu

的6s态的贡献. 在 $-3.46$  eV处, Lu的6s态、4f态和I的5p态同时出现了尖峰, 说明相邻的Lu原子的6s态、4f态与I原子的5p态之间的相互作用强, 出现了杂化峰.

### 3.4 光产额

晶体的光产额可以通过公式  $LY = (10^6/\beta E_g)SQ$  确定<sup>[18]</sup>, 其中,  $LY$  为光产额,  $E_g$  为材料的能隙,  $\beta$  为转换效率 (对于大多数半导体和绝缘体材料, 转换效率  $\beta$  的值为2—3),  $S$  为能量传递效率,  $Q$  为发光中心的量子效率. 从公式中可以看出材料的能隙对光产额的影响很大, 能隙越小光产额越大. 但事实上作为有效的 $\text{Ce}^{3+}$ 发光的基质还必须使得 $\text{Ce}^{3+}$ 的5d态位于带隙中, 这就导致带隙也不能太小. 根据公式我们估算出 $\text{LuI}_3$ 晶体的理论光产额约为100000 ph/MeV ( $\beta$ 取2.5, 理想条件下 $S$ 与 $Q$ 均取为1), 这是一个相当高的数值, 主要得益于 $\text{LuI}_3$ 的带隙适中, 然而实验中测得晶体的光产额最高值为76000 ph/MeV, 低于理论光产额, 质量不高的晶体光产额可能更低. 因此采用结构调控的方法提高能量传递效率, 降低无辐射跃迁和缺陷中心的方法可能提高材料的光产额.

## 4 结论

本文基于第一性原理的赝势平面波方法, 分别采用LDA-TM, LDA-HGH, LDA-FHI, GGA-FHI四种赝势对 $\text{LuI}_3$ 晶胞进行了结构优化. 其中, LDA-TM赝势能得到较好的结果, 晶格常数的理论值与实验值符合得较好. 在LDA-TM赝势下计算了 $\text{LuI}_3$ 晶体的能带结构和态密度, 结果显示 $\text{LuI}_3$ 晶体属间接带隙材料, 价带主要来源于I的5p态, 导带主要来源于Lu的5d态, 很少部分来自Lu的6s态. 该材料有很高的理论光产额, 高质量晶体的获得对于其成为实用的闪烁晶体至关重要.

- [1] Canning A, Chaudhry A, Bouchko R, Grønbech-Jensen N 2011 *Phys. Rev. B* **83** 125115
- [2] Wang D W, Huang S H, You F T, Tao Y 2009 *Chin. Phys. C* **33** 1019
- [3] Liu B, Shi C S, Yin M, Fu Y B, Zhang G B, Ren G H 2006 *J. Lumin.* **117** 129
- [4] Liu B, Shi C S 2002 *Sci. Bull.* **47** 1 (in Chinese) [刘波, 施朝淑 2002 科学通报 **47** 1]
- [5] Birowosuto M D, Dorenbo P, Haas T J, Eijk C W E, Kramer K W,

Gudel H U 2006 *J. Lumin.* **118** 308

- [6] Glodo J, Shah K S, Klugerman M, Wong P, Higgins B, Dorenbo P 2005 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **537** 279
- [7] Shah K S, Glodo J, Klugerman M, Higgins W, Gupta T, Wong P, Moses W W, Derenzo S E, Weber M J, Dorenbo P 2004 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **51** 2302
- [8] Liu B, Gu M, Qi Z M, Liu X L, Huang S M, Ni C 2007 *Phys. Rev. B* **76** 064307

- [9] Deng J J, Liu B, Gu M, Liu X L, Huang S M, Ni C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 036105 (in Chinese) [邓娇娇, 刘波, 顾牡, 刘小林, 黄世明, 倪晨 2012 物理学报 **61** 036105]
- [10] Tong H Y, Gu M, Tang X F, Liang L, Yao M Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1545 [童宏勇, 顾牡, 汤学峰, 梁玲, 姚明珍 2000 物理学报 **49** 1545]
- [11] Asprey L B, Keenan T K, Kruse F H 1964 *Inorgan. Chem.* **3** 1137
- [12] Gonze X, Beuken J M, Caracas R, Detraux F, Fuchs M, Rignanese G M, Sindic L, Verstraete M, Zerah G, Jollet F, Torrent M, Roy A, Mikami M, Ghosez P, Raty J Y, Allan D C 2002 *Comput. Mater. Sci.* **25** 478
- [13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [14] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** 1133
- [15] Press W H, Flannery B P, Teukolsky S A, Vetterling W T 1986 *Numerical Recipes, the Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press) p308
- [16] Hoffman M, Hull S, Keen D A 1995 *Phys. Rev. B* **51** 12022
- [17] Vasil'ev A N, Iskandarova I M, Scherbinin A V, Markov I A, Bagatur'yants A A, Potapkin B V, Srivastava A M, Vartuli J S, Duclos S J 2009 *J. Lumin.* **129** 1555
- [18] Weber M J 2004 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **527** 9

# First-principles study of $\text{LuI}_3$ scintillator\*

Deng Jiao-Jiao   Liu Bo<sup>†</sup>   Gu Mu

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

(Received 29 September 2012; revised manuscript received 8 November 2012)

## Abstract

We use first-principles calculation with pseudo-potential and plane wave method to study the electronic structure of  $\text{LuI}_3$ . Exchange and correlation are treated in the local density approximation based on the density functional theory. The results show that the narrow bands with a width of about 0.2 eV near  $-4.4$  eV are dominated by the 4f bands of Lu. Valence bands are located between  $-3.55$  eV and 0 eV and mainly from p bands of I. Conduction bands are located between 2.44 eV and 12.35 eV and mainly from d bands of Lu, as well as from s bands of Lu. The peaks which appear at  $-3.46$  eV of the s states of Lu, f states of Lu and p states of I show the strong interaction between the Lu and I.

**Keywords:**  $\text{LuI}_3$ , first-principles, electronic structure

**PACS:** 31.15.A—, 71.20.Ps

**DOI:** 10.7498/aps.62.063101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11179019, 11044011, 91022002), the Shanghai Municipal Science and Technology Commission, China (Grant No. 11ZR1440500), the Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission, China (Grant No. 11ZZ29), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: lbo@tongji.edu.cn