

伽马 CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的电子结构和光学性质的第一性原理计算*

邓娇娇 刘波[†] 顾牡 刘小林 黄世明 倪晨

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

(2011年5月17日收到; 2011年6月10日收到修改稿)

基于第一性原理赝势平面波方法对伽马晶体 CuCl , CuBr , CuI 的体模量、体模量对压强的一阶偏导数、电子结构、折射率等光学性质进行了计算. 计算结果表明, 广义梯度近似 (GGA) 下 CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 晶体的晶格常数与体模量的计算值与实验相差较小. 与局域密度近似 (LDA) 相比, GGA 更适用于 CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 晶体的计算. 这三者的价带都来源于 Cu 的 3d 态, 导带部分主要来自 Cu 和卤素的 s 电子贡献, 很少部分来自卤素的 p 电子贡献. 计算得到 CuCl , CuBr , CuI 的折射率分别为 1.887, 2.015, 2.199, 与应用 Gladstone-Dale 半经验关系得到的结果符合得很好.

关键词: 电子结构, 光学性质, 第一性原理计算, CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

PACS: 61.82.Ms, 31.15.A-, 71.20.-b

1 引言

CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 晶体具有较大的密度, 分别为 4.14 g/cm^3 , 4.98 g/cm^3 , 5.63 g/cm^3 . 作为半导体材料, 具有较大的禁带宽度, 分别为 2.95 eV ^[1], 3.05 eV ^[2], 3.1 eV ^[3]; 由于 Cu 的 d 电子与卤族元素的 p 电子之间的强相互作用, CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 晶体具有相反的自旋轨道劈裂^[4], CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 晶体的这些特性激起了研究人员的兴趣. 其中, CuI 晶体是已知的响应最快的无机闪烁材料之一, 其发光衰减时间仅为 90 ps ^[5], 有望在未来的 γ 和 X 射线超高计数率测量中发挥重要作用, 因此成为新一代超快闪烁晶体研究的主要对象. 目前, 对 Cu 的卤化物的光学性质和光学机理的报道比较少, 2006 年, Amrani 等用全势线性缀加平面波方法计算了高压条件下的 CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 晶体的结构性质和光学性质^[6]. 本文采用基于第一性原理的赝势平面波方法计算了 CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的电子结构和光学性质. 计算结果与已有实验结果进行了比较, 验证

了计算结果的可靠性. 在对晶体光学性质的研究中, 我们通过计算得到了晶体的联合态密度进而得到其介电函数及折射率. 由于联合态密度直接与晶体的光学跃迁相关, 还可以得到晶体的吸收光谱, 这些都将是有助于研究发光材料的闪烁性能.

2 计算方法

本文采用基于赝势和平面波方法的 ABINIT 程序包进行计算^[7]. 将离子势用赝势替代, 电子波函数通过平面波基组展开. 采用广义梯度近似 (GGA)^[8] 和局域密度近似 (LDA)^[9] 来描述电子与电子相互作用的交换关联势. 赝势选为 Perdew-Burke-Ernzerhof 势函数^[10,11] 产生的 Fritz-Haber-Institute (FHI) 赝势^[12]. 计算中包含的 CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的价电子组态分别为: $\text{Cu}[3d^{10}4s^1]$, $\text{Cl}[3s^23p^5]$, $\text{Br}[4s^24p^5]$, $\text{I}[5s^25p^5]$. 根据收敛测试, 平面波的截断能选为 50 Ha , 收敛精度为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, 通过几何优化使得原子间的力

* 国家自然科学基金 (批准号: 11044011, 91022002)、上海市教委科研创新项目 (批准号: 11ZZ29) 和上海市自然科学基金 (批准号: 11ZR1440500) 资助的课题.

[†] E-mail: lbo@tongji.edu.cn

小于 1×10^{-4} eV/Å, 原子坐标和晶格常数的优化采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)^[13] 算法. 由 Monkhorst-Pack 方法生成 $6 \times 6 \times 6$ 的 k 点网格. 对于光学性质的计算采用了剪刀因子修正, 使计算的带隙值等于实验带隙值, 弥补由于 GGA 造成的带隙值偏小, 保证光学性质计算结果的准确性.

3 结果与讨论

3.1 几何优化

常温下 Cu 的卤化物 CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 晶体为闪锌矿结构, 空间群 $F\bar{4}3m$, 空间群号 216, 每个晶胞中含有 4 个 CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 分子, 共 8 个原子, 如图 1 所示.

通过对 CuX 晶体的几何结构进行优化, 可以得到晶体的晶格常数、角度和原胞体积. 表 1 中列出了计算值与实验值, 晶胞参数的理论值与实验值符合较好. 比较发现 GGA 的计算结果偏大, LDA 的计算结果偏小; 并且 GGA 下的理论结果与实验值符合得更好.

表 1 $\text{CuCl}, \text{CuBr}, \text{CuI}$ 晶胞参数计算值与实验值的比较, 括号里的数字表示与实验值的相对误差

		GGA-FHI	LDA-FHI	Exp. ^[14]
CuCl	$a/\text{Å}$	3.874 (1.07%)	3.715 (3.08%)	3.833
CuBr	$b/\text{Å}$	4.081 (1.34%)	3.921 (2.63%)	4.027
CuI	$c/\text{Å}$	4.321 (0.93%)	4.159 (2.83%)	4.281

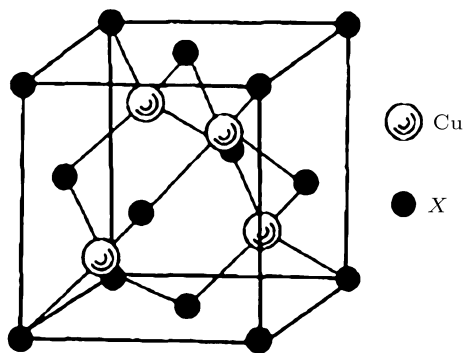


图 1 常温下 CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 晶体的结构示意图

3.2 体模量

我们分别计算了 $\text{CuCl}, \text{CuBr}, \text{CuI}$ 晶体的原胞体积与能量的关系, 并采用 3 阶 Birch-Murnaghan 状

态方程进行拟合:

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

其中, B_0 为体模量, B'_0 为体模量对压强的一阶导, V_0 为平衡体积, E_0 为平衡体积下的能量. 对计算结果进行拟合后 (图 2 对应 GGA 下的计算结果), 得到了晶体的平衡体积、体模量, 以及体模量对压强的一阶导数, 如表 2 所示.

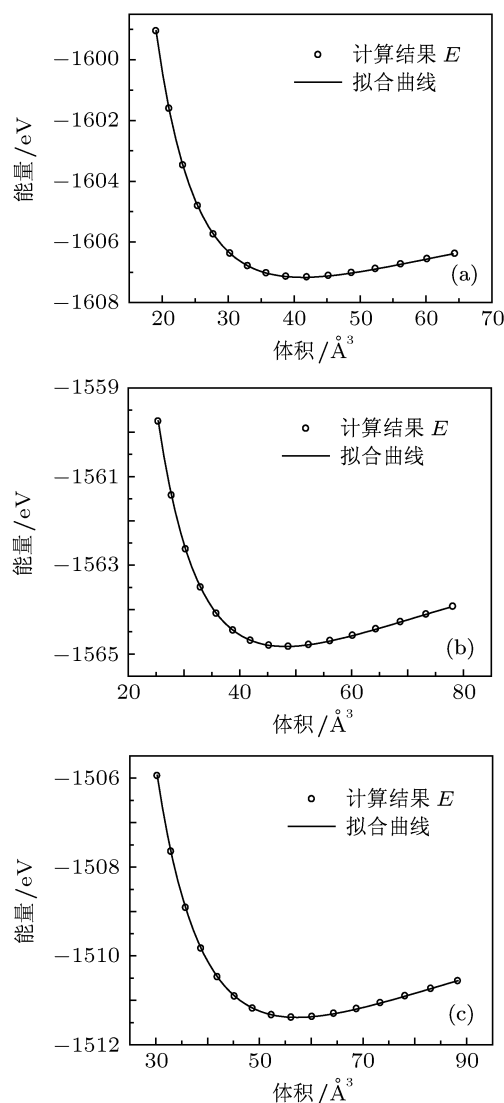


图 2 能量和体积的计算曲线 (a) CuCl ; (b) CuBr ; (c) CuI

计算结果表明:GGA 与 LDA 得到的体模量结果都偏大, 其中 LDA 的计算结果与实验相差较大; 随着卤素原子序数的增加, 体模量的值减小, 这是由于原子序数、半径及原子之间的距离均增加,

使得晶体“变软”. 从表 1 可以看到随着卤素原子序数的增加, 晶格常数也相应增加. 对于 B' , GGA 与 LDA 的结果差别不大, 与实验值比较均偏大.

GGA 的晶格常数和体模量理论值与实验值符合得更好, 这是因为 Cu 与卤族元素之间主要形成离子键, LDA 会造成阳离子与阴离子过度成键, 使得计算结果与实验值偏离较多. GGA 部分考虑了体系的电荷密度随着距离的变化 (电荷密度对位置的一阶导), 因此更加符合 CuX 体系的实际情况, 得到的结果更为准确. 因此, 以后的计算都将采用 GGA.

表 2 CuCl, CuBr, CuI 晶体的体模量 B 以及体模量对压强的一阶偏导数 B' 的计算值与实验值比较

		GGA-FHI	LDA-FHI	Exp. [14–16]
CuCl	B/GPa	47	70.2	39.8
	B'	4.9	5	4
CuBr	B/GPa	41.2	60.9	36.6
	B'	5.1	5	4
CuI	B/GPa	37.7	54	31
	B'	5.1	5	4

3.3 电子结构

在几何优化的基础上, 我们分别计算了 CuCl, CuBr, CuI 晶体第一 Brillouin 区中高对称点及某些高对称方向上的能量值. CuCl, CuBr, CuI 晶体的能带结构分别如图 3 所示.

将价带顶设为 0 eV, 图中晶体的能带结构很相似. 从图中可以看出导带有类抛物线状的能带, 对应了来自 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; CuCl, CuBr, CuI 均为直接带隙材料, 价带最高点与导带最低点都在 G 点, 带隙值分别为 0.67 eV, 0.71 eV, 1.18 eV. 采用 GGA 计算得到的禁带宽度通常低于实验值, 这是由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, 属于强关联体系, 计算误差大. 为了保证光学性质计算结果与实验的可比性, 我们首先采用剪刀因子对带隙进行修正, 然后再进行光学性质的相关计算.

晶体的光产额可以通过公式 $LY = (10^6/\beta E_g)SQ^{[17]}$ 计算出来. 其中, LY 为光产额, E_g 为材料的能隙, β 为转换效率 (对于大多数半导

体和绝缘体材料, 转换效率 β 的值为 2—3), S 为能量传递效率, Q 为量子效率. 从公式中可以看出材料的能隙对光产额有影响, 能隙越大光产额越小. 材料的实际光产额是低于理论光产额的, 可以通过掺杂或者是减少非辐射跃迁的方法来提高材料的光产额.

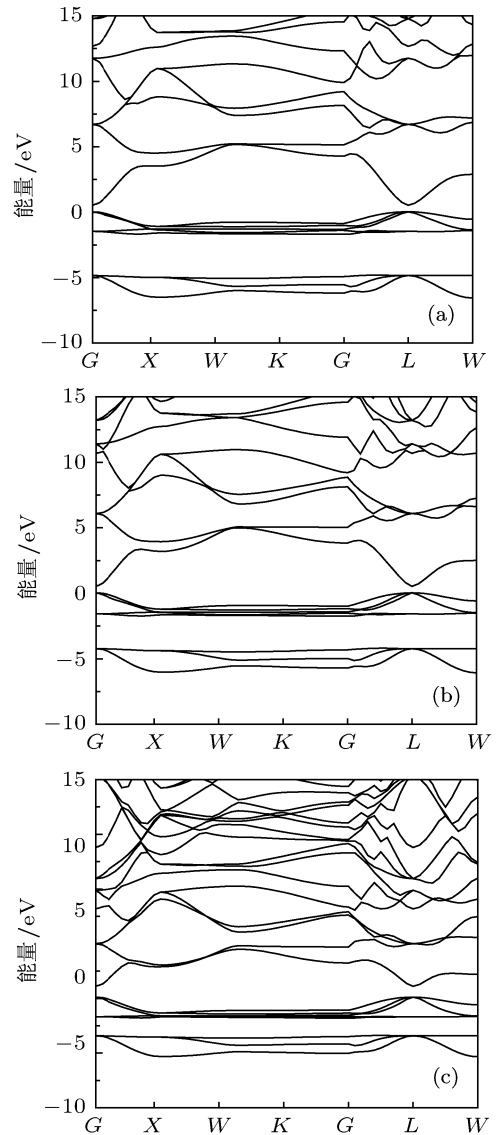


图 3 能带结构 (a) CuCl; (b) CuBr; (c) CuI

图 4(a)—(c) 分别显示了 CuCl, CuBr, CuI 的总态密度 (DOS) 和分波态密度. 将价带顶设为 0 eV, 从总态密度图可以看出, -5 eV 附近有一个宽度约为 2 eV 的窄带, 主要来自卤族元素 p 电子的贡献; -1.7 eV—0 eV 之间的态组成了价带 (VB), 三种晶体的价带顶主要为 Cu 的 d 窄带; 随着卤素原子序数的增加, 卤素原子在 Cu 的卤化物中吸引电子的能力减小, 即卤族元素 Cl, Br, I 的电负性依次减小,

表现为 CuX ($X = \text{Cl, Br, I}$) 晶体中 Cu 的 s 电子态密度增加; d 电子对价带的贡献加强, d 能带重心向低能方向移动. 导带底主要为卤素元素的贡献. 还可以看到 Cu 的 d 电子与 Cl, Br, I 的 p 电子分别在分波态密度图的 -5 eV , -4.2 eV , -3.5 eV 附近同时出现了尖峰, 这说明 Cu 的 d 电子与卤素原子的 p 电子之间有强烈的相互作用.

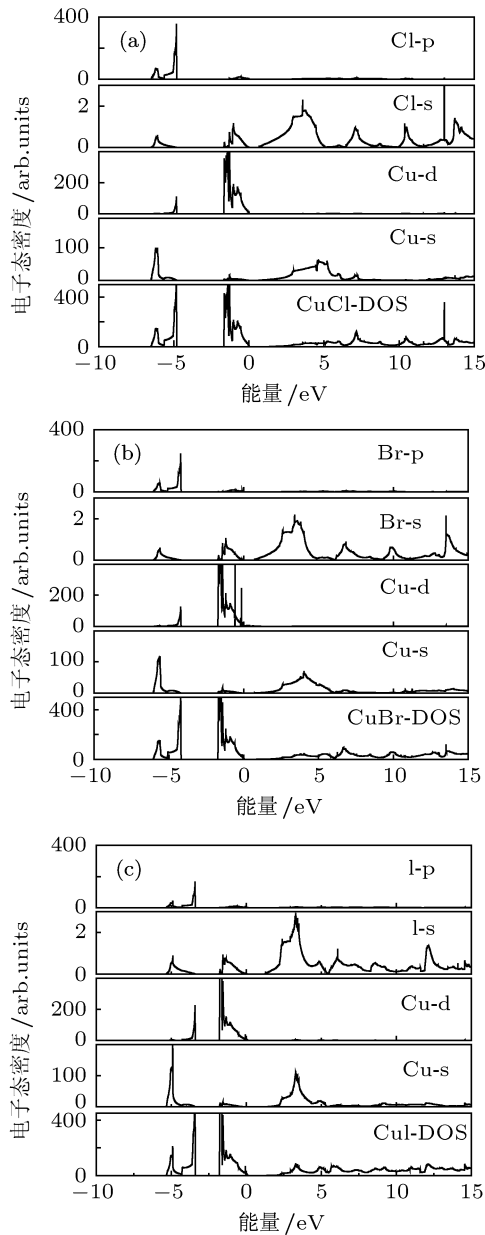


图4 总态密度和分波态密度 (a) CuCl; (b) CuBr; (c) CuI

3.4 折射率

运用计算得到的 CuCl, CuBr, CuI 的静态介电常数 ϵ , 并由折射率 n 与介电常数 ϵ 的关

系^[18,19] $n(\omega) = \sqrt{\frac{\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2}}$ (ϵ_1 为介电常数的实部, ϵ_2 为介电常数的虚部) 得到材料的折射率, 见表 3. 由于 CuCl, CuBr, CuI 的折射率是各向同性的, 所以在 x, y, z 三个方向没有差别, 只需计算一个方向上的折射率. 由于没有实验值, 我们把计算结果与应用半经验 Gladstone-Dale^[20,21] 关系得到的折射率进行了对比, 二者符合得很好, 这说明我们的计算是可靠的.

我们还发现随着卤素原子序数的增加, CuX ($X = \text{Cl, Br, I}$) 晶体的折射率依次减小. 这是由于随着阴离子序数的增加, 原子半径变大, 卤族元素 Cl, Br, I 的电负性依次减小, 阴离子对价电子的束缚能力下降, 使得外层电子更容易被极化, 导致折射率变大.

表3 CuCl, CuBr, CuI 的静态介电常数 ϵ 和折射率 n 的计算值与半经验值的比较

	ϵ	n	半经验值
CuCl	3.562	1.887	1.853
CuBr	4.062	2.015	1.993
CuI	4.837	2.199	2.167

4 结论

本文基于第一性原理的赝势平面波方法, 通过计算和分析可以得到以下结论: 1) 我们分别采用了 GGA 和 LDA 对 CuCl, CuBr, CuI 的晶胞进行了结构优化, 晶格常数的理论值与实验值符合得较好, 其中, GGA 下的计算结果与实验相差较小; 2) 用 GGA 和 LDA 分别计算了 CuCl, CuBr, CuI 晶体的体模量 B 、体模量对压强的一阶偏导数 B' , 体模量 B 在 GGA 下与实验结果更加接近; 3) 在 GGA 下分别计算了 CuCl, CuBr, CuI 晶体的能带结构与态密度, 结果显示 CuX ($X = \text{Cl, Br, I}$) 晶体属直接带隙材料, 价带主要来源于 Cu 的 3d 态, 导带主要来自 Cu 和卤素的 s 电子贡献, 很少部分来自卤素的 p 电子贡献; 并且 Cu 的 d 电子与卤素原子的 p 电子之间有强烈的相互作用; 4) CuCl, CuBr, CuI 晶体的折射率分别为 1.887, 2.015, 2.199, 此结果与应用 Gladstone-Dale 关系得到的结果符合得较好.

- [1] Ves S, Glotzel D, Cardona M, Overhof H 1981 *Phys. Rev. B* **24** 3073
- [2] Gross J G, Lewonczuk S, Khan M A, Rengeissen J 1980 *Solid State Commun.* **36** 907
- [3] Lewonczuk S, Ringeissen J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 2344
- [4] Cardona M 1963 *Phys. Rev.* **129** 69
- [5] Derenzo S E, Moses W W 1992 *Proceedings of the Crystal 2000 International Workgroup on Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications* Chamonix, France, Sept 22–26, 1992 p125
- [6] Amrani B, Benmessabih T, Tahiri M, Chiboub I, Hiadsi S, Hamdache F 2006 *Physica B* **381** 179
- [7] Gonze X, Beuken J, Caracas R, Detraux F, Fuchs M, Rignanese G, Sindic L, Verstraete M, Zerah G, Jollet F 2002 *Comput. Mater. Sci.* **25** 478
- [8] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [9] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** 1133
- [10] Zhang Y K, Yang W T 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 890
- [11] Hammer B, Hansen L B, Norskov J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413
- [12] Fuchs M, Scheffler M 1999 *Comput. Phys. Commun.* **119** 67
- [13] Press W H, Flannery B P, Teukolsky S A, Vetterling W T 1986 *Numerical Recipes, the Art of Scientific Computing* (Cambridge: Cambridge University Press) p308
- [14] Hull S, Keen D A 1994 *Phys. Rev. B* **50** 5868
- [15] Hanson R C, Hallberg J R, Schwab C 1972 *Appl. Phys. Lett.* **21** 490
- [16] Hoffman M, Hull S, Keen D A 1995 *Phys. Rev. B* **51** 12022
- [17] Weber M J 2004 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **527** 9
- [18] 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]
- [19] Karazhanov S Z, Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvag H, Svensson B G 2007 *Phys. Rev. B* **75** 155104
- [20] Mandarino J A 1976 *Can. Mineral.* **14** 498
- [21] Mandarino J A 1979 *Can. Mineral.* **17** 71

First principles calculation of electronic structures and optical properties for γ -CuX ($X = \text{Cl, Br, I}$)*

Deng Jiao-Jiao Liu Bo[†] Gu Mu 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 17 May 2011; revised manuscript received 10 June 2011)

Abstract

We use first-principles calculation with pseudo-potential and plane wave method to study the bulk meduli, electronic structures and optical properties of copper halides CuX ($X = \text{Cl, Br, I}$). A comparison of the calculation results with the available experimental results show that it is more suitable using the generalized gradient approximation to study these properties than using the local density approximation. The results show that valence bands of CuX ($X = \text{Cl, Br, I}$) are dominated by the d bands of Cu. Conduction bands are mainly from s bands of Cu and halide atoms, as well as from p bands of halide atoms. The calculated refractive indices of CuX ($X = \text{Cl, Br, I}$) are 1.887, 2.015, and 2.199, respectively. These results are in good agreement with the those calculated from the Gladstone-Dale relationship.

Keywords: electronic structure, optical properties, first-principles calculation, CuX ($X = \text{Cl, Br, I}$)

PACS: 61.82.JMs, 31.15.A-, 71.20.-b

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11044011, 91022002), the Research and Innovation of Educational Committee in Shanghai, China (Grant No. 11ZZ29), and the Natural Science Foundation of Shanghai of China (Grant No. 11ZR1440500).

[†] E-mail: lbo@tongji.edu.cn