

高压下 LaBr_3 电子结构与光学性质的 第一性原理

冒晓莉¹ 葛益娴¹ 马 涛² 张加宏¹

(¹南京信息工程大学江苏省气象探测与信息处理重点实验室, 江苏 南京 210044)

²中国科学院紫金山天文台, 江苏 南京 210008

摘要 在局域密度近似下, 采用第一性原理方法系统地研究了高压对 LaBr_3 晶体结构、电子结构与光学性质的影响。计算的晶格参数和体弹模量均与报道的实验结果吻合。能带结构计算表明, 无压强作用时 LaBr_3 为直隙绝缘体, 其价带和导带分别主要由 Br 4p 态和 La 5d 态电子构成; 施加压强后, 其逐渐转变为间接绝缘体, 且带隙随压强增大而线性减小。分析光学性质发现在可见光和红外区域 LaBr_3 的透射率均达到 80%, 表明其为理想透明闪烁材料。随着压强的增大, 介电函数虚部两个峰值较高的峰位、光学吸收边及透射边均发生红移, 且静态介电常数、折射率以及反射率均增大。研究表明, 高压有效调制了 LaBr_3 的电子结构和光学性质, 计算结果为 LaBr_3 光电材料的设计与应用提供了理论依据。

关键词 材料; LaBr_3 ; 第一性原理; 压强; 电子结构; 光学性质

中图分类号 O481.1; O521 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.0216002

First-Principle of the Electronic Structure and Optical Property of LaBr_3 Under High Pressure

Mao Xiaoli¹ Ge Yixian¹ Ma Tao² Zhang Jiahong¹

(¹Jiangsu Key Laboratory of Meteorological Observation and Information Processing, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210044, China)
²Purple Mountain Observatory, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, Jiangsu 210008, China)

Abstract Crystal structure and electronic and optical properties of LaBr_3 under high pressure are systematically investigated by first-principles method within the local-density approximation (LDA). The calculated lattice parameters and bulk modulus are in good agreement with the experimental data reported. The results of the band structure calculation show that LaBr_3 is a direct-band-gap insulator without pressure, and the top of the valence band is mainly composed of Br 4p states while the lower part of the conduction band is dominated by the La 5d states. Under high pressure, LaBr_3 gradually transforms into an indirect-band-gap insulator while the band gap presents a basically linear reduction trend with the increase of pressure. Analysis of the optical properties shows that the transmittance of LaBr_3 reaches 80% in the visible and infrared region, indicating that LaBr_3 is an ideal transparent material. With the increase of pressure, two higher peaks of the imaginary part of the dielectric function, the optical absorption edge and the optical transmittance edge are red-shifted. Furthermore, the static dielectric constant, the refractive index and the reflectivity of LaBr_3 increase gradually. In a word, the involved results show that the high pressure effectively modulates the electronic structure and optical properties of LaBr_3 , which can provide a theoretical basis for the design and application of LaBr_3 optoelectronic materials.

Key words materials; LaBr_3 ; first principles; pressure; electronic structure; optical property

OCIS codes 160.1890; 160.4670; 160.4760

收稿日期: 2012-08-28; **收到修改稿日期**: 2012-10-12

基金项目: 国家自然科学基金(11103089)、江苏省自然科学基金(BK2012460)、江苏省高校自然科学研究面上项目(12KJB510011)和江苏高校优势学科建设工程资助课题。

作者简介: 冒晓莉(1977—), 女, 硕士, 讲师, 主要从事光电材料性能表征和光电信号处理等方面的研究。

E-mail: mxl426@163.com

1 引言

基于光电转换原理,无机闪烁晶体作为优良的辐射探测材料已经被广泛应用于核物质和放射性监测、医疗成像、地质勘探、高能物理、天文物理以及港口安检等领域。近年来,为了进一步提高闪烁晶体的能量和时间分辨率以便在港口、边境和机场等重要场所准确快速地检测核裂变材料,国际上兴起了对卤化稀土类新型无机闪烁体材料的研究热潮。在这些卤化稀土材料中溴化镧(LaBr₃)因其具有光产额高、空间分辨能力强、能量分辨率好(对于 662 keV 伽玛射线的能量分辨率小于 3%)、衰减时间短(20 ns)、非线性响应小以及受温度变化影响小等优点,受到了人们的普遍关注^[1~9]。对伽玛射线极高的探测效率使得新型 LaBr₃ 探测器在伽玛测井、反恐、防核走私等领域快速分析核素含量成为可能。因此,深入研究 LaBr₃ 的物性尤其是光电特性具有重要的现实意义。

早期对 LaBr₃ 物性的研究主要集中在光电性质相关的实验方面。Asawa^[10]测量了 LaBr₃ 的晶格常数和一阶拉曼光谱;Sato^[11]测量了 LaBr₃ 薄膜的光学吸收谱和 X 射线光电子能谱;Kovács 等^[12]采用高温红外光谱研究了 LaBr₃ 的分子结构;Glodo 等^[2]研究了掺杂 Ce 对 LaBr₃ 发光强度和衰减时间的影响;而 Dorenbos 等^[4]则系统地研究了 Ce, Pr, Er, Eu 等在不同元素掺杂条件下 LaBr₃ 的能级位置、带隙、激发与发射光谱的变化情况。闪烁材料的光电性能主要由介电函数、折射率和吸收系数等表征,而这些光学参数由费米面附近的能带结构、载流子迁移率和浓度等因素决定,因此,计算和研究闪烁材料的电子结构是非常必要的。近年来关于 LaBr₃ 等卤化稀土材料光电性质的第一性原理研究已经受到了人们的高度重视^[13~19]。理论研究 LaBr₃ 的电子结构和光学性质不仅扩展了它的实际应用范围,同时对于阐明其有趣特性的物理起源也很有帮助。如 Li 等^[13]在无剪刀算符修正的情况下计算分析了 LaBr₃ 的电子能带结构和光学性质;Åberg 等^[19]利用自洽的 Gevers-Wonters(GW)方法精确地计算了 LaBr₃ 的电子结构和光学吸收系数;Canning 等^[15,16]系统地研究了 LaBr₃:Ce 等掺杂卤化稀土材料的基态和激发态的电荷密度分布和电子跃迁规律,并提出了判断它们是否具有优异闪烁发光特性的标准。这些理论研究结果为 LaBr₃ 光电特性实验研究提供了有益的参考。

调控带隙为进一步开发 LaBr₃ 光电性能从而制备优良光电器件提供了可能性。大量的实验和理论研究证明了掺杂和施加压强是两种简便而有效的调控材料带隙的常用方法。对于 LaBr₃ 而言,虽然通过掺杂手段调控其带隙和光电性质的研究在国内外已有较多报道,但是通过施加压强调控 LaBr₃ 光电性质的相关研究却鲜有报道。目前,只有关于残余应力对 CeBr₃ 发光性质有显著影响的文献报道^[20],未见高压对六方晶系结构 LaBr₃ 电子结构和光学性质影响的研究。鉴于第一性原理方法已经被广泛应用于各类材料的光电性质的研究中^[13,15~17,21~26],本文将利用基于密度泛函理论的第一性原理方法来研究静水压对 LaBr₃ 电子结构及光学性质的影响,并对其变化规律做出系统的分析概括,以期对实验上通过施加压强调控 LaBr₃ 材料的光电性质提供一些有益的理论依据。

2 计算模型及方法

2.1 计算模型

如图 1 所示,LaBr₃ 具有双分子六方晶系结构,其空间群为 P6₃/M,实验报道^[10]的晶格常数为 $a = b = 0.7951 \text{ nm}$, $c = 0.4501 \text{ nm}$;成键角度 $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$;La 和 Br 原子坐标分别为 $(1/3, 2/3, 0.25)$, $(0.385, 0.299, 0.25)$ 。以实验值作为初始构型值,进行几何结构优化,在此基础上进行电子结构和光学性质的计算和分析。其中施加的压强采用等效静水压强,其取值范围为 0~20 GPa,静水压强不会改变 LaBr₃ 的晶格对称性。

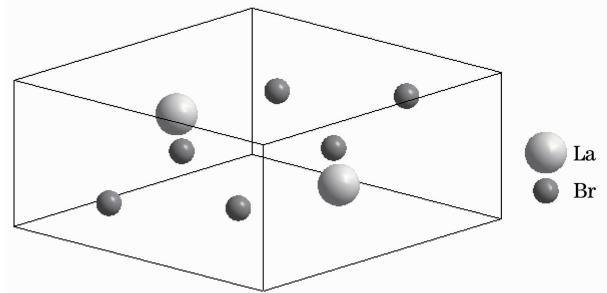


图 1 LaBr₃ 的晶胞结构

Fig. 1 Crystal cell structure of LaBr₃

2.2 计算方法

本文所有的计算工作均采用 CASTEP 软件包完成,它是基于密度泛函理论的平面波超软赝势第一性原理量子力学程序^[27]。在晶体周期性势场中,采用三维周期性边界条件,将多电子体系用平面波函数展开表示,为尽量减少平面波基个数,采用超软

赝势描述离子势与价电子之间的相互作用势,其中 La 和 Br 各原子的价电子组态分别为 $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ 和 $4s^2 4p^5$ 。在倒易空间中,平面波截止能为 350 eV,电子交换相关项采用局域密度近似(LDA)计算,能带计算中的倒格矢选取 $8 \times 8 \times 10$ 的格点,光学性质的计算倒格矢选取 $10 \times 10 \times 12$ 的格点。在对模型结构优化时采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shenno(BFGS)算法,收敛精度如下:原子平均能量为 5×10^{-6} eV,原子间的相互作用力为 0.1 eV/nm,最大内应力为 0.02 GPa,原子的最大位移为 5×10^{-5} nm。每次计算,程序将对 4 个参数同时进行优化,结构优化完成标志为 4 个参数均达到收敛标准。

3 计算结果与讨论

3.1 几何结构优化

在进行电子结构和光学性质计算之前,对

表 1 LaBr₃ 晶体参数和体弹模量实验值与理论值

Table 1 LaBr₃ lattice parameters, experimental and theoretical values of bulk modulus

	$a=b$ / nm	c / nm	V / nm ³	B / GPa
Experiment	0.7951 ^[10]	0.4501 ^[10]	0.2464 ^[10]	32.5 ^[8]
Other calculations	0.8082 ^[13]	0.4605 ^[13]	0.2588 ^[13]	25.6 ^[8]
GGA	0.8140	0.4566	0.2623	28.5
LDA	0.7830	0.4461	0.2369	34.6

3.2 静水压强对 LaBr₃ 晶格常数的影响

如图 2 所示,在无外界压强的情况下,几何结构优化后 LaBr₃ 的晶格常数为 $a=b=0.7830$ nm, $c=0.4461$ nm,该结果与实验测量值非常接近,其相对误差均小于 1.5%,这说明本文采用的计算方法及结果非常可靠。由图 2 还可以看出,随着施加压强的不断增加,晶格常数 a 与 b 在显著减小,而晶格常数 c 则呈现出缓慢增加的趋势,因而总体上体积 V 随着压强的增加而不断减小。产生该结果的原因在

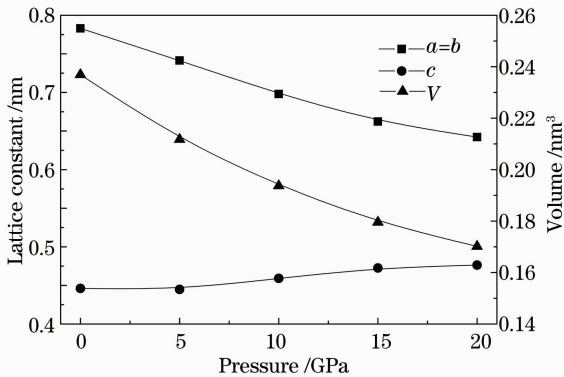


图 2 LaBr₃ 在不同压强下的晶格常数和晶胞体积

Fig. 2 Lattice constant and crystal cell volume of LaBr₃ under different pressures

LaBr₃ 晶体进行几何结构优化。优化后晶体参数的计算值如表 1 所示。与实验值相比^[10],采用广义梯度近似(GGA)计算的晶格常数 $a(b)$ 和 c 的相对误差分别为 2.4% 和 1.4%;文献[13]采用 WIEN2K 软件包在 GGA 近似下优化,其误差分别为 1.6% 和 2.3%。而本文采用 LDA 近似所得到的相对误差则分别为 1.5% 和 0.9%,这说明 LDA 近似下几何优化得到的理论晶格常数更接近于实验值。此外,体弹模量是晶体的一个重要的力学参数,文献[8]采用纳米压痕实验测得 LaBr₃ 的体弹模量为 32.5 GPa,其理论计算值为 25.6 GPa。采用 GGA 和 LDA 计算的理论值分别为 28.5 GPa 和 34.6 GPa,可见 LDA 计算值更接近实验值。因此,电子结构和光学性质均在 LDA 优化后的晶胞结构及其原子坐标下进行计算。

于在外界压强作用下 LaBr₃ 原子间的相互作用力发生了变化,并压缩晶体而使键长变短。晶格常数的变化必然会导致材料电子结构和光学性质发生变化。在结构优化的基础上,将具体地分析静水压强对 LaBr₃ 电子结构和光学性质的影响。

3.3 高压下 LaBr₃ 晶体的电子结构

图 3 和图 4 分别为 LaBr₃ 晶体中 La 原子和 Br 原子在外界静水压强作用下(0, 5, 10, 15, 20 GPa)态密度的分布情况。从图中可以看出,无压强作用时 LaBr₃ 的价带主要分为 3 个部分,其中低能区两个局域性很强的能带主要是由 La 的 5p 态和 Br 的 4s 态所贡献;价带顶附近弥散的态密度主要由 Br 的 4p 态电子产生。而导带底态密度则主要由 La 的 5d 态电子贡献,夹杂少量 Br 的 4s、4p 态电子;在较高的导带区,态密度由 La 的 5s、5p 态电子和 Br 的 4s 态电子相互重叠杂化而成。以上态密度的计算结果与文献[13, 19]的计算结果基本一致。

从图 3 可以看出,随着压强的不断增大,La 的态密度呈现出 3 方面的变化趋势:1) s、p、d 态均向低能量方向移动;2) 态密度峰值均明显下降;3) 态密度所在的能带区域变宽。这说明 La 原子 s、p、d 电

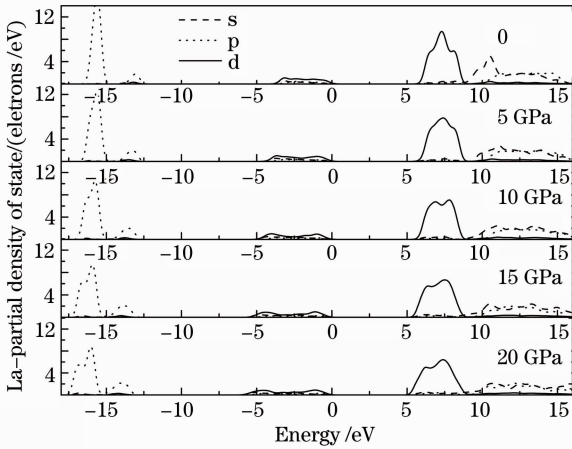


图 3 La 原子的 s、p 和 d 轨道电子在不同压强下的态密度

Fig. 3 Densities of states for s, p and d orbits of La atom under different pressures

子的局域性程度不断下降。图 4 中 Br 的态密度与 La 也有着类似的变化趋势。这种态密度的变化是 LaBr₃ 体系能带结构和带隙发生变化的具体体现。为了进一步分析高压对 LaBr₃ 电子结构的影响,图 5 给出了 LaBr₃ 在施加高压前后沿第一布里渊区对称点方向的能带结构。由图 5(a)可知无压强作用时,该材料的导带底和价带顶均在 G 点,此时剪刀算符下计算得到的直接带隙为 5.9 eV。采用 LDA 处理一些体系时交换关联能并不能完全描述真实的多电子相互作用能,并且通常会低估带隙,因而试图采用

LDA+U(在位库伦势)^[28]的方法来改善带隙,与文献[19]的结果类似,采用 LDA+U 方法基本上没有改变带隙。除低估带隙外,LDA 计算的能带结构(色散关系)总体上还是很准确的,因此通常采用剪刀近似算符^[19,29],将导带向更高的能量区域刚性平移以弥补 LDA 低估的带隙,具体的关于剪刀算符合理性和有效性的讨论可以参见文献[29]。本文中采用剪刀算符对带隙进行了修正,修正值 $\chi=2.475$ eV,该结果与实验结果相吻合^[4]。上述计算结果表明 LaBr₃ 是一种直接带隙的绝缘体材料。施加压强后,随着压强的不断增大,由图 5(b)~(e)可以看出,

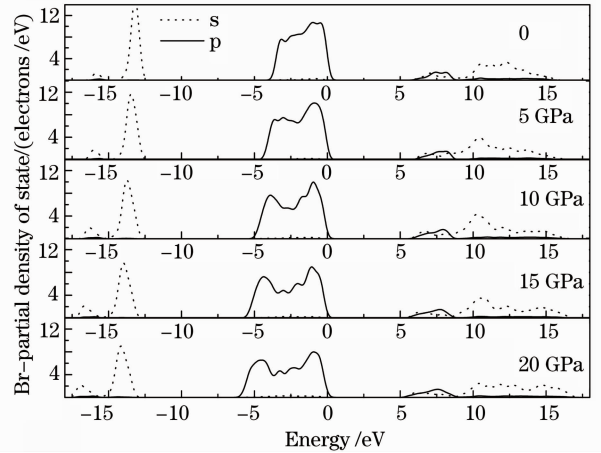


图 4 Br 原子 s 和 p 轨道电子在不同压强下的态密度
Fig. 4 Densities of states for s and p orbits of Br atom under different pressures

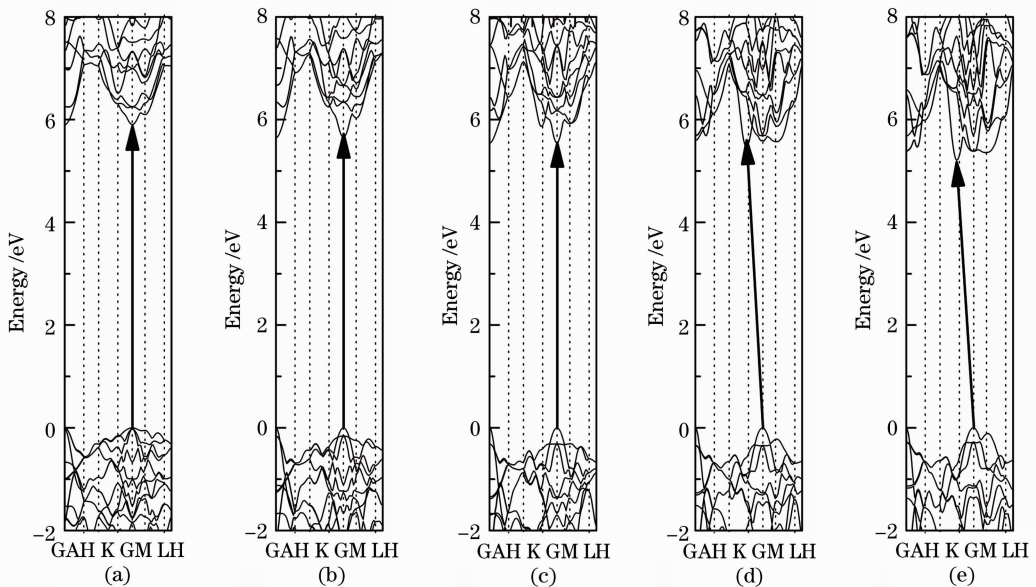


图 5 不同压强下 LaBr₃ 的能带结构。(a) 0; (b) 5 GPa; (c) 10 GPa; (d) 15 GPa; (e) 20 GPa

Fig. 5 Energy band structure of LaBr₃ under different pressures. (a) 0; (b) 5 GPa; (c) 10 GPa; (d) 15 GPa; (e) 20 GPa

LaBr₃ 由直接带隙绝缘体逐渐转变成间接带隙绝缘体。在此转变过程中,价带顶始终处于 G 点,而导带底则由 G 点转移到 K 点。同时,不难发现能带间隙随着压强 P 的增大而不断减小,具体变化规律如图 6 所示,带隙 E_g 与压强基本上呈线性关系。

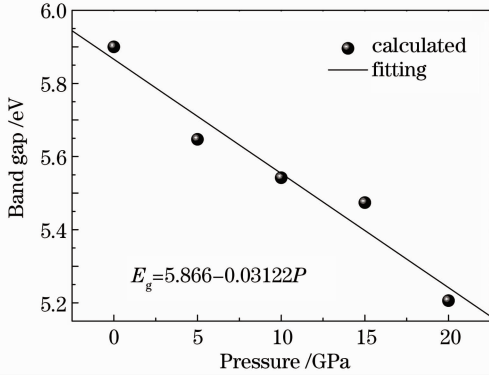


图 6 LaBr₃ 带隙随压强的变化

Fig. 6 Band gap LaBr₃ varies with different pressures

3.4 高压下 LaBr₃ 晶体的光学性质

固体中的光子和电子之间的相互作用导致占据态和非占据态之间的跃迁,从而决定固体材料的宏观光学性质^[27]。在线性响应范围内,固体宏观光学响应由介电函数 $\epsilon(\omega)$ 来表征。 $\epsilon(\omega)$ 描述了晶格系统对电磁辐射的线性响应特征,决定了电磁辐射在介质中的传播行为,反映了能带结构和其他光谱信息。 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$,其中虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 可以通过占

据态和非占据态的动量矩阵元得到,而它的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 可以利用 Kramers-Kronig 色散关系由虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 求得。其他光学常数包括吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、折射率 $n(\omega)$ 、反射率 $R(\omega)$ 和能量损失函数 $L(\omega)$ 均可由介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 推导出。

对于 LaBr₃ 晶体,为消除计算方法本身带来的系统误差,在计算光学性质的整个过程中,统一采用剪刀算符(修正因子 $\chi = 2.475$ eV)^[19, 29],修正后的带隙与实验结果 5.9 eV^[4]一致。图 7 为不同压强条件下 LaBr₃ 材料复介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 与虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 分别随能量变化的曲线图。由图 7(a)中实线可以看出,无外加压强时实部 $\epsilon_1(\omega)$ 与纵轴的交点即静态介电常数 $\epsilon_1(0) = 3.96$ 。由图 7(b)中实线可以看出, $\epsilon_2(\omega)$ 有 3 个明显的峰值,峰位分别在 8.28、12.85、22.87 eV 能量处。结合上述态密度和电子能带结构的分析可知,第一个峰主要来源于价带 Br 4p 态到导带 La 5d 态间的跃迁,第二个和第三个峰分别是由价带 Br 4s 态和 La 5d 态到导带的跃迁引起的。当施加压强后,由图 7(a)可以看出,随着压强不断增大,静态介电常数明显增大,20 GPa 时达到 5.78。由图 7(b)可知,第三个峰位基本不变,而第一个和第二个峰强度变大,且峰位均向低能量方向移动(红移)。产生这种现象的原因在于:随着压强的增大,带隙变小,从价带到导带的跃迁所需能量随之变小,故峰位发生红移。

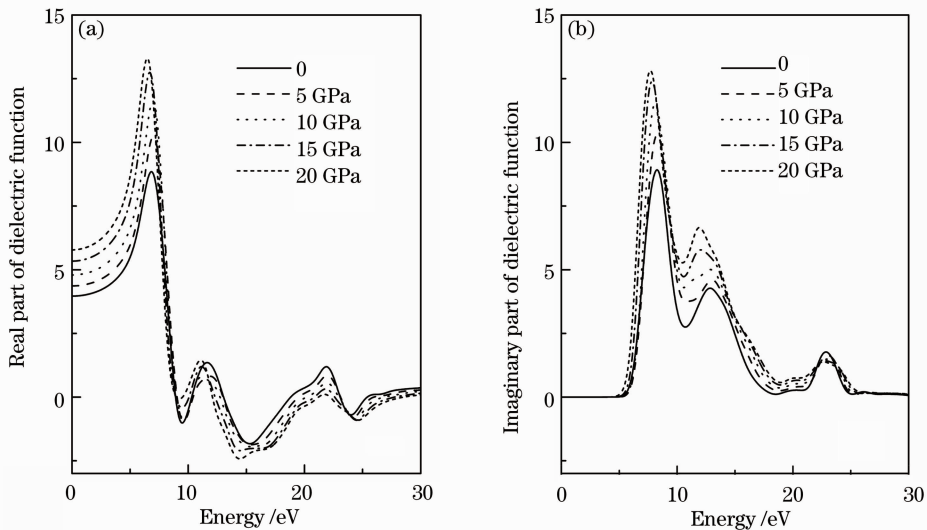


图 7 LaBr₃ 在不同压强下的复介电函数。(a)实部;(b)虚部

Fig. 7 Complex dielectric functions of LaBr₃ under different pressures. (a) Real part; (b) imaginary part

图 8 为不同压强条件下 LaBr₃ 单晶的吸收系数谱 $\alpha(\omega)$ 。在未施加压强时(如图 8 中实线所示),能量 9.08 eV 处达到第一峰值 $28.0718 \mu\text{m}^{-1}$,在 14.96 eV 和 23.65 eV 处分别达到两个最高峰,峰值分别为 $37.6284 \mu\text{m}^{-1}$ 和 $37.8247 \mu\text{m}^{-1}$,在 19.88 eV 和 26.14 eV 出现两个微弱的峰。值得注意的是,在高能量区域高的吸收系数正好满足核能控制材料所需的性能^[21]。由图 8 可知,吸收系数在第三个高峰之后迅速下降,至 31.7 eV 左右趋于 0。当施加压强时,光学吸收系数的 3 个主峰峰值(吸收强度)随压强增加而升高,吸收峰展宽,这说明高压下固态 LaBr₃ 更易受激发而跃迁,这种效应与带隙随压强增大而降低是一致的。另外两个较小的峰随压强的增大慢慢被弱化。由图 8 还可以看出,随着施加压强的增大,吸收系数中间的主峰位置基本不变,低能量区的主峰发生红移,而高能量区的主峰则发生蓝移,截止能量也相应变大。施加 20 GPa 压强时,吸收系数到 31.87 eV 位置才趋于 0。从吸收边来看,无压强时约为 5.89 eV,位置与带隙宽度相对应。而随着压强的增大,吸收边向低能量区移动,这是带隙宽度随压强减少所致。结合图 3 与图 4 可知,这种变化的原因在于 LaBr₃ 在高压作用下导带能级向低能端移动,致使电子跃迁时只需吸收更小的能量就能完成,最终导致吸收谱有向低能端移动(红移)的趋势。值得注意的是,在红外和可见光等区域 LaBr₃ 吸收系数基本为零,对光无吸收,图 8 表明 LaBr₃ 在波长大于 285 nm 的范围是理想的透明材料。

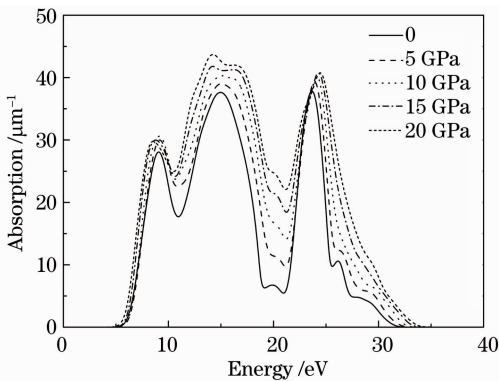


图 8 LaBr₃ 在不同压强下的吸收系数

Fig. 8 Absorption coefficient of LaBr₃ under different pressures

图 9 为不同压强下 LaBr₃ 材料折射率 $n(\omega)$ 随能量的变化关系。无压强作用时该材料的静态折射率为 1.99,光子能量为 7.05 eV 时折射率达到峰值 3.06。这与文献[17]的计算结果相吻合。施加压强

后,LaBr₃ 的静态折射率 $n(0)$ 有所增加,20 GPa 时达到 2.40。随着压强的增大,第一个和第二个峰值增大,峰位均向低能量区移动,第三个峰值下降,但峰位基本没有变化。由图 9 还可以看出,当光子能量超过 45 eV 时,随着压强的增大,不同压强下的曲线逐渐重合并趋于恒定值。

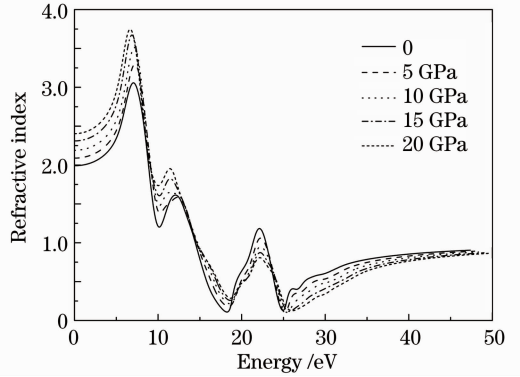


图 9 LaBr₃ 在不同压强下的折射率

Fig. 9 Refractive index of LaBr₃ under different pressures

图 10 为不同压强下 LaBr₃ 反射率 $R(\omega)$ 随能量的变化曲线。当压强 $P = 0$ 时,反射率 $R(0) = 11\%$,光子能量 9.08 eV 处反射率达到峰值 37.58%,而在 18.08 eV 和 24.88 eV 能量区域反射率分别可达 73.01% 和 66.44%,可见,入射光大部分被反射,这是由于在这一能量范围内 LaBr₃ 呈现出金属反射特性,此时对应折射率 n 的值很小。随着压强的增大,静态反射率、第一个峰值均渐略有增大,峰位向低能量区移动(红移);第二个峰值随压强增大逐渐减小,峰位向高能量区移动(蓝移);第三个峰的峰值变化不大,压强为 10 GPa 时的峰值最大,峰位随压强的变化趋势与第二个峰位变化相同。另外,当光子能量超过 40 eV 时,随着压强的增大,不同压强下的反射率曲线都逐渐趋于 0。

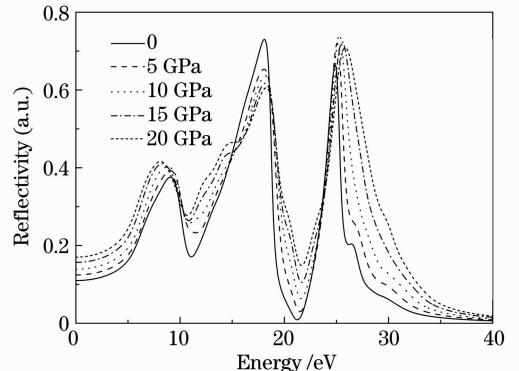


图 10 LaBr₃ 在不同压强下的反射率

Fig. 10 Reflectivity of LaBr₃ under different pressures

从介电常数可以进一步得到光电材料的能量损失函数 $L(\omega)$ ，能量损失函数是一个重要的光学参数，是表示光电子通过均匀电介质时能量损失情况的物理量，而其峰值则描述等离子体的共振频率，此时对应着反射谱的急剧下降。由图 11 可知，无压强 ($P=0$) 时 LaBr₃ 的能量损失函数有 3 个峰，分别处于能量为 10.53、18.79、25.36 eV 处，分别滞后于反射谱的三个峰位，即与反射谱峰位后的急剧下降对应。随着施加压强的不断增加，能量损失函数的两个比较明显的峰位均向高能量方向移动，这也与反射谱的峰位随压强增大而蓝移是一致的。另外随着压强的增大，第 3 个峰逐渐成为主峰，这主要归因于在高压条件下带间跃迁更活跃。

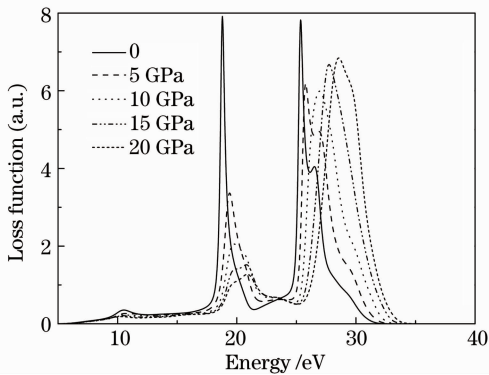


图 11 LaBr₃ 在不同压强下的能量损失函数
Fig. 11 Energy loss function of LaBr₃ under different pressures

对于闪烁晶体材料而言，需要透过晶体自身发出的光，因此高光学透射率是至关重要的指标。该透射率可表示为^[21]

$$T(\omega) = \frac{[1 - R(\omega)]^2 \exp[-\alpha(\omega)d]}{1 - R(\omega)^2 \exp[-2\alpha(\omega)d]}. \quad (1)$$

利用(1)式计算了厚度 $d=10$ mm 的 LaBr₃ 在紫外区、可见光区到红外光区的理论透射率，如图 12 所

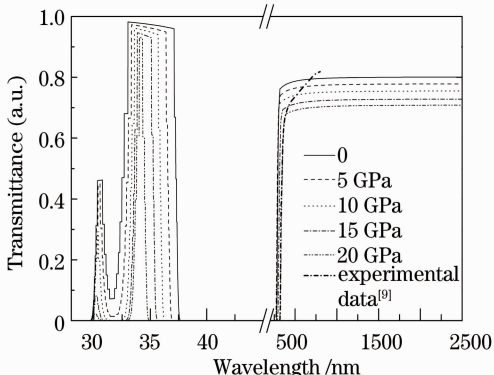


图 12 LaBr₃ 在不同压强下的透射率

Fig. 12 Transmittance of LaBr₃ under different pressures

示。从图中可以看出，当无压强作用时，LaBr₃ 材料在 300~2500 nm 之间无明显吸收带，其最大透射率为 80%，这与目前实验报道的结果^[9]（在可见光区 LaBr₃ 的最高透射率为 80%）相吻合，由此表明晶体在此范围具有良好的光透射率。同时发现在远紫外区 30~37.5 nm 波段之间 LaBr₃ 具有非常好的透射性能（透射率接近 100%）。由图 12 还可以看到，施加压强使光学透射边发生了红移，并且降低了透射率，例如，20 GPa 的压强使可见光区到红外光区的透射率降低为 70%。

4 结 论

采用基于密度泛函理论体系下的 LDA 方法，对卤化稀土绝缘体 LaBr₃ 在 0~20 GPa 高压下的晶体结构、电子结构及光学性质进行了系统的研究。计算结果表明：1) LaBr₃ 的晶格常数 a 或 b 随压强的增大而明显减小，这是由于外界压力作用使 LaBr₃ 晶体呈现压缩状态所致；2) 高压可以明显减小 LaBr₃ 的带隙，改善其导电性能，其主要原因是在施加压强之后，价带顶不发生变化，而导带中 La 和 Br 的电子态均向低能端偏移；3) LaBr₃ 在可见光区到红外光区具有非常好的透射性能。分析复介电函数虚部等光学谱发现压强可以改变 LaBr₃ 的光学性质，即可以使得 LaBr₃ 的介电函数、吸收系数、透射率等光学谱的峰位向低能量端偏移。因此，施加压强是调制 LaBr₃ 材料电子结构、改变其光电性能的有效手段。上述研究结果为 LaBr₃ 在高压下的应用和探索不同条件下的光电物理特性提供了一些理论参考。

参 考 文 献

- 1 S. K. Shah, J. Glodo, M. Klugerman *et al.*. High energy resolution scintillation spectrometers [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2004, **51**(5): 2395~2399
- 2 J. Glodo, W. W. Moses, W. M. Higgins *et al.*. Effects of Ce concentration on scintillation properties of LaBr₃:Ce [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2005, **52**(5): 1805~1808
- 3 K. W. Krämer, P. Dorenbos, H. U. Güdel *et al.*. Development and characterization of highly efficient new cerium doped rare earth halide scintillator materials [J]. *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**: 2773~2780
- 4 P. Dorenbos, E. V. D. van Loef, A. P. Vink *et al.*. Level location and spectroscopy of Ce³⁺, Pr³⁺, Er³⁺, and Eu²⁺ in LaBr₃[J]. *J. Luminescence*, 2006, **117**(2): 147~155
- 5 B. D. Milbrath, B. J. Choate, J. E. Fast *et al.*. Comparison of LaBr₃:Ce and NaI(Tl) scintillators for radio-isotope identification devices [J]. *Nucl. Instr. Meth. A*, 2007, **572**(2): 774~784
- 6 G. Bizarri, P. Dorenbos. Charge carrier and exciton dynamics in LaBr₃:Ce³⁺ scintillators; experiment and model [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **75**(18): 184302

- 7 Gao Xin, He Yuanjin. Raman spectrum of LaCl_3 and LaBr_3 single crystals in different temperatures [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 2053~2059
高鑫, 何元金. 不同温度下 LaCl_3 和 LaBr_3 单晶的拉曼光谱 [J]. 光学学报, 2010, **30**(7): 2053~2059
- 8 Gao Xin, He Yuanjin. Measurement and calculation of modulus of elasticity for LaCl_3 and LaBr_3 single crystals [J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 2010, **38**(5): 878~884
高鑫, 何元金. LaCl_3 和 LaBr_3 单晶弹性模量的测量及计算 [J]. 硅酸盐学报, 2010, **38**(5): 878~884
- 9 Gui Qiang, Zhang Chunsheng, Zhang Mingrong *et al.*. Study on crystal growth and scintillation properties of large-size CeCl_3 doped LaBr_3 crystal [J]. *Nuclear Electronics & Detection Technology*, 2011, **31**(11): 1195~1197
桂强, 张春生, 张明荣等. 大尺寸掺氯化铈的溴化镧晶体生长及闪烁性能研究 [J]. 核电子学与探测技术, 2011, **31**(11): 1195~1197
- 10 C. K. Asawa. Raman spectrum of LaBr_3 [J]. *Phys. Rev.*, 1968, **173**(3): 869~872
- 11 S. Sato. Optical absorption and X-ray photoemission spectra of lanthanum and cerium halides [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1976, **41**(3): 913~920
- 12 A. Kovács, R. J. M. Konings, A. S. Booij. High-temperature infrared spectra of LaCl_3 , LaBr_3 , and LaI_3 [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **268**(3-4): 207~212
- 13 C. L. Li, B. Wang, R. Wang *et al.*. First-principles study of the electronic and optical properties of lanthanide bromide [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(21): 7894~7898
- 14 B. Liu, M. Gu, Z. Qi *et al.*. First-principles study of lattice dynamics and thermodynamic properties of LaCl_3 and LaBr_3 [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **76**(6): 064307
- 15 A. Canning, R. Boutchko, A. Chaudhry *et al.*. First-principles studies and predictions of scintillation in Ce-doped materials [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2009, **56**(3): 944~948
- 16 A. Canning, A. Chaudhry, R. Boutchko *et al.*. First-principles study of luminescence in Ce-doped inorganic scintillators [J]. *Phys. Rev. B*, 2011, **83**(12): 125115
- 17 D. J. Singh. Structure and optical properties of high light output halide scintillators [J]. *Phys. Rev. B*, 2010, **82**(15): 155145
- 18 N. Yedukondalu, K. R. Babu, C. Bheemalingam *et al.*. Electronic structure, optical properties, and bonding in alkaline-earth halofluoride scintillators: BaClF , BaBrF , and BaIF [J]. *Phys. Rev. B*, 2011, **83**(16): 165117
- 19 D. Åberg, B. Sadigh, P. Erhart. Electronic structure of LaBr_3 from quasiparticle self-consistent GW calculations [J]. *Phys. Rev. B*, 2012, **85**(12): 125134
- 20 T. Kobayashi, N. Hirosaki. Residual stress effect on luminescence of CeBr_3 and its application as a pressure-memory material [J]. *Opt. Mater.*, 2011, **33**(11): 1800~1802
- 21 Xiao Lihua, Fu Yunchang, Su Yuchang *et al.*. First-principles calculation on the electronic structure and optical properties of CaB_6 [J]. *J. Atomic and Molecular Physics*, 2011, **28**(1): 176~182
肖立华, 伏云昌, 苏玉长等. CaB_6 电子结构及光学性质的第一性原理计算 [J]. 原子与分子物理学报, 2011, **28**(1): 176~182
- 22 Cai Jianqiu, Tao Xiangming, Luo Haijun *et al.*. *Ab-initio* investigation of anisotropic optical properties of Sr_2RuO_4 [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3580~3585
蔡建秋, 陶向明, 罗海军等. Sr_2RuO_4 各向异性光学性质的第一性原理研究 [J]. 光学学报, 2010, **30**(12): 3580~3585
- 23 Yan Wanjun, Zhou Shiyun, Xie Quan *et al.*. First principles study of electronic structure and optical properties for Co-doped $\beta\text{-FeSi}_2$ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(6): 0616003
闫万珺, 周士芸, 谢泉等. Co 掺杂 $\beta\text{-FeSi}_2$ 电子结构及光学性质的第一性原理研究 [J]. 光学学报, 2011, **31**(6): 0616003
- 24 Zhang Jiahong, Liu Qingquan, Gu Fang *et al.*. First-principles study on the electronic structures and optical properties of $\text{BaHf}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ [J]. *J. Atomic and Molecular Physics*, 2012, **29**(6): 1097~1102
张加宏, 刘清倦, 顾芳等. $\text{BaHf}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 电子结构与光学性质的第一性原理研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2012, **29**(6): 1097~1102
- 25 Yan Wanjun, Zhou Shiyun, Xie Quan *et al.*. Effect of Al doping concentration on electronic and optical properties of CrSi_2 [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(5): 0516003
闫万珺, 周士芸, 谢泉等. Al 掺杂浓度对 CrSi_2 电子结构及光学性质的影响 [J]. 光学学报, 2012, **32**(5): 0516003
- 26 Li Chunxia, Dang Suihu, Zhang Keyan *et al.*. Influence of pressure effect on CdS electronic structure and optical properties [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(6): 0616004
李春霞, 党随虎, 张可言等. 压力效应对 CdS 电子结构和光学性质的影响 [J]. 光学学报, 2012, **32**(6): 0616004
- 27 M. D. Segall, P. L. D. Lindan, M. J. Probert *et al.*. First-principles simulation; ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *J. Phys. : Condens. Matter*, 2002, **14**(11): 2717~2744
- 28 Zhang Jiahong, Liu Su, Gu Fang *et al.*. First-principles calculations of electronic structure and magnetism of $\text{Gd}_2\text{Co}_2\text{Al}$ [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(6): 2928~2935
张加宏, 刘甦, 顾芳等. $\text{Gd}_2\text{Co}_2\text{Al}$ 电子结构和磁性的第一性原理研究 [J]. 物理学报, 2006, **55**(6): 2928~2935
- 29 Faruque M. Hossain, Leigh Sheppard, Janusz Nowotny *et al.*. Optical properties of anatase and rutile titanium dioxide; *ab initio* calculations for pure and anion-doped material [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2009, **69**(7): 1820~1828

栏目编辑: 韩峰