

文章编号: 1005-5630(2015)02-0138-04

Lu₂SiO₅ 晶体电子结构的模拟研究

夏贯芳, 刘廷禹, 严非男, 陈俊

(上海理工大学 理学院, 上海 200093)

摘要: 基于密度泛函理论, GGA-PBE 交换相关势研究了含氧空位和氧填隙的 Lu₂SiO₅ (LSO) 晶体的电子结构。详细讨论电子态密度, 分析了含氧空位的 LGO 晶体的电子态密度, 结果显示, 在禁带中出现了一个新的态密度分布, V_O 能产生一个吸收带, 该吸收带位于 400~500 nm 之间。

关键词: 第一性原理; 电子结构; 点缺陷

中图分类号: O 482 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1005-5630.2015.02.010

Study on electronic properties of Lu₂SiO₅ crystals

XIA Guanfang, LIU Tingyu, YAN Feinan, CHEN Jun

(School of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Electronic properties of Lu₂SiO₅ crystals with oxygen vacancy and oxygen interstitial were investigated using the density functional theory with the generalized gradient approximation with Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). The electronic density of states is described in detail. The electronic density of states with oxygen vacancy is analyzed. The results show that oxygen vacancy can induce extra states in the band gap. V_O can bring a new absorption band which is fit well with the 400~500 nm absorption band.

Keywords: first principle; electronic structures; point defects

引 言

自 20 世纪 80 年代, 随着 X 射线和正电子湮灭扫描技术的诞生, 使得闪烁晶体的应用领域从高能物理扩大到了核医学方面^[1]。传统的闪烁晶体 NaI:Tl, BGO 等已不能满足市场的需求, 因此对闪烁晶体有了更高的要求。20 世纪 90 年代, 以铈激活的新一代无机硅酸盐稀土闪烁晶体问世, 其优异的性能使其展现出了广阔的应用前景。Gd₂SiO₅ (GSO)、Y₂SiO₅ (YSO) 和 Lu₂SiO₅ (LSO) 因在可见光和紫外波段没有吸收带, 具有成为优良闪烁晶体的潜质而引起人们的广泛关注。1983 年, Takagi 和 Fukazawa 研制出的 GSO 晶体是一种典型的高原子序数晶体, 其具有较短的衰减时间、较高的输出和抗辐照能力强等特点, 可用作闪烁晶体而引起了人们的关注^[2]。然而, GSO 晶体存在(100)面解理, 且发光不够强, 严重影响了其闪烁特性^[3]。但对 GSO 晶体的研究使人们的眼光集中到了 Ce 离子激活的稀土硅酸盐晶体上。1990 年, Melcher 和 Schweitzer 成功生长出了 LSO 晶体, 其具有比 GSO 更高的原子序数, 发光强度更大和衰减时间更短, 综合性能较好的氧化物^[4-6]。硅酸镨晶体为高原子序数的稀土正硅酸盐晶体, 是综合性能优良的无机闪烁晶体。它具有高密度、高光输出特性, 衰减时间短, 时间分辨率高, 抗辐照硬度高, 无潮解等优异性能。另外, LSO 晶体的发光波长为 420 nm, 适用于高能 γ 射线探测器和 γ -CT 仪器^[7]。LSO 闪烁晶体

收稿日期: 2014-08-06

作者简介: 夏贯芳(1987—), 女, 硕士研究生, 主要从事晶体点缺陷研究。E-mail: xiaguanfang@163.com

通信作者: 刘廷禹(1965—), 男, 教授, 主要从事晶体缺陷研究。E-mail: liutyxj@163.com

在核医学、高能物理、核技术、安全监测及石油勘测等领域具有广泛的应用^[8]。

目前有关 LSO 晶体的缺陷的理论研究报道还很少,为了提高 LSO 晶体的闪烁性能还需要对晶体的本征缺陷开展进一步的研究。近年来,由于计算的理论和技术的进步,计算机模拟已经广泛地应用于各种材料的研究并成为一种特殊的实验手段,为实验提供了理论依据。因此本文模拟计算了完整的 LSO 晶体和含氧空位晶体的电子结构和物理性质,分析了 LSO 晶体中可能存在的色心,了解了这些缺陷的存在对晶体闪烁性能的影响,对后续的研究具有一定的理论意义。

1 计算模型和计算方法

LSO 晶体为稀土正硅酸盐类晶体,为单斜晶系,空间群为 C2/c(NO. 15),晶胞中包含 64 个原子,单胞分子数 $Z=8$,晶格常数为 $a=1.42774\text{ nm}$, $b=0.66398\text{ nm}$, $c=1.02465\text{ nm}$, $\beta=122.224^\circ$ ^[9]。Ln 系稀土硅酸盐可形成 Ln₂SiO₅ 和 Ln₂SiO₇ 两种组成的化合物,又可根据离子半径形成对称性不同的两种空间群。由于 Lu 原子的半径较小,因此其空间群为 C2/c。在硅酸镨晶体中,Lu 的氧配位数分别为 6 和 7,分别标记为 Lu₁ 和 Lu₂^[3,10]。LSO 晶体中的 SiO₄ 四面体和 OLu₄ 四面体共边,并由分离的 SiO₄ 四面体连接成链。SiO₄ 四面体中包含了四种类型的与硅原子结合的氧位置(O₁~O₄),它由一个被四个 Lu 原子包围的无 Si—O 键的氧原子(O₅)形成。本文计算选取的超原包包含 16 个镨原子,8 个硅原子和 40 个氧原子。

在 LSO 晶体中存在 O₁~O₅ 五种可能的氧位置,并且 V_{O₅} 缺陷的缺陷形成能最低^[11]。缺陷形成能低的氧原子空位位置更容易在晶体中形成氧原子空位,因此晶体中的氧空位主要以 V_{O₅} 存在。本文在 O₅ 位置挖去一个氧来模拟晶体氧空位的存在。

本文采用了第一性原理的密度泛函理论的 CASTEP 软件包分别计算了完整 LSO 晶体、含氧空位的 LSO 晶体的电子结构。体系的波函数采用平面波方法,交换关联势选用了由文献[12]、[13]提出的广义梯度近似(GGA-PBE)。K 点网络选择的是 2×3×3,经测试后平面波截断能量取为 500 eV,电子结构自洽计算的收敛的标准为 $1.0\times 10^{-6}\text{ eV}$ 。系统完全弛豫直到每个原子上的作用力小于 $0.1\text{ eV}\cdot\text{nm}^{-1}$ 。体系中的价电子包括 Lu 4f¹⁴5p⁶5d¹6s²、Si 3s²3p² 和 O 2s²2p^[14]。

2 结果与讨论

2.1 完整 LSO 晶体的电子结构

用第一性原理的 DFT-GGA(density functional theory with generalized gradient approximation)方法首先优化了完整的 LSO 晶体,带隙为 4.56 eV,低于实验值(6.4~6.8 eV),但与文献[14]的计算结果 4.73 eV 很接近,这主要是赝势选择的原因。本文利用剪刀算子对禁带宽度进行了修正。完整 LSO 晶体的总态密度和分态密度如图 1 所示。

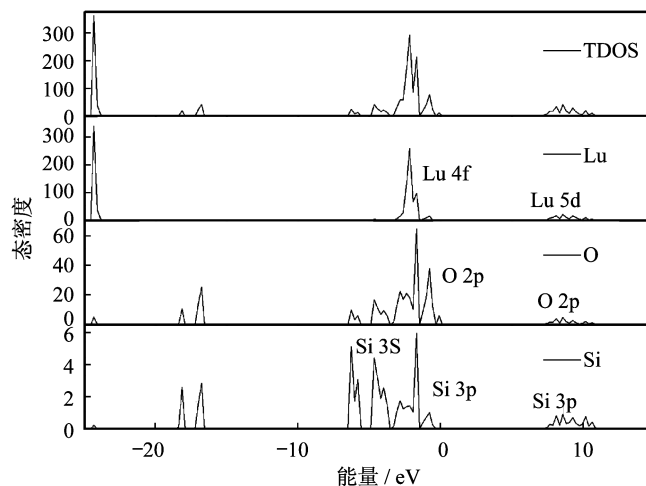


图 1 完整 LSO 晶体的电子结构

Fig. 1 The electronic properties of the perfect LSO crystal

从图中可知,价带顶主要由 O 的 2p 态组成,导带底主要由 Lu 的 5d 态组成。另外,价带顶还包含较小峰值的 Si 3p,导带底还包含了较弱的 O 2p 和 Si 3p。而 Lu 的 5d 态只存在于导带顶,在价带底中并不存在。O 2p 和 Si 3p 同时出现在价带和导带中,结果说明由于 O 2p 和 Si 3p 的轨道杂化 Si—O 键形成了较强的共价键。因此在 LSO 晶体中 SiO₄ 比较稳定,该结果与文献[14]的结果一致。另外,Lu—O 键属于离子键,相对于 Si—O 键较弱。

与生长出的无色 LSO 晶体相比,浅黄色 LSO 晶体有一个 400~500 nm 范围的吸收带。晶体的着色对晶体的发光强度和能量分辨率有很大的影响。为了改善 LSO 晶体的闪烁特性,必须找出 400~500 nm 吸收带的起因,并尽可能的限制 400~500 nm 吸收带的生成。因为 400~500 nm 的吸收带可能与氧缺陷的存在相关,文中计算了含有氧空位和氧填隙的 LSO 晶体的电子结构。

2.2 含氧填隙和氧空位 LSO 晶体的电子结构

存在氧填隙时的电子系结构图如图 2 所示,与完整 LSO 晶体的电子结构进行比较发现,含有填隙氧的 LSO 晶体的电子结构禁带中并没有形成新的能带,因此浅黄色 LSO 晶体中的 400~500 nm 的吸收带和氧填隙无关。

图3给出了含氧空位的LSO晶体的TDOS图,与完整LSO晶体的总态密度相比,价带依然有O 2p

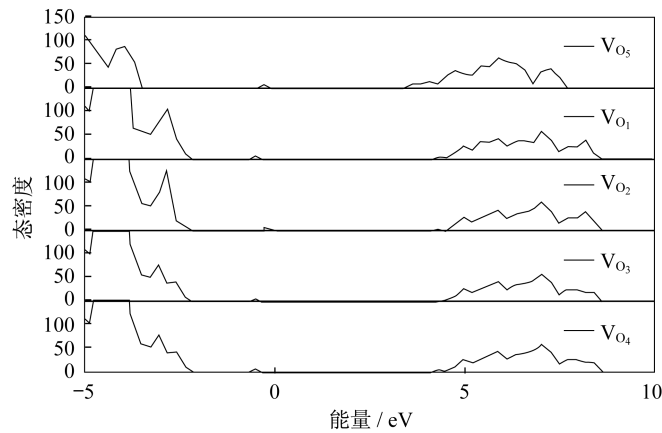


图 2 含有填隙氧的 LSO 晶体的总态密度和分态密度

Fig. 2 The TDOS and PDOS of the LSO crystal with oxygen interstitial

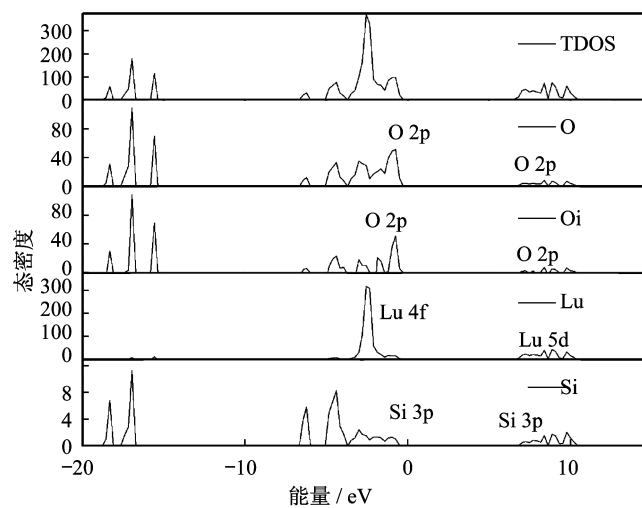


图 3 含氧空位的 LSO 晶体的电子态密度

Fig. 3 The DOS of the LSO crystal with oxygen vacancy

态组成,导带主要是 Lu 5d 态组成。但在禁带中出现了一个较弱的峰值。V_{O₅} 的缺陷形成能最低,是氧空位存在的主要形式。V_{O₅} 的电子跃迁能量和 400~500 nm 吸收光谱的峰值比较接近,是晶体着色的原因。因此应在富氧条件下对浅黄色晶体进行退火处理,可相应地减少氧空位的存在,增强晶体的闪烁性能。这与 400~500 nm 的吸收带是由氧的本征缺陷引起的相符合。

3 结 论

通过计算,得到了 LSO 晶体价带和导带主要由哪些轨道占据。对完整 LSO 晶体的总态密度和分态密度进行比较,可得出晶体中 O 2p 和 Si 3p 轨道存在杂化轨道,从而 Si—O 是比较稳定的共价键。在 LSO 晶体中 V_{O₅} 空位是主要的缺陷类型。分析含氧填隙和氧空位的 LSO 晶体的电子结构可以得出,400~500 nm 吸收光谱的出现与 V_{O₅} 的存在有关。

参考文献:

- [1] 秦来顺,任国浩. 硅酸镨闪烁晶体的研究进展与发展方向[J]. 人工晶体学报,2003,32(4):286-294.
- [2] 李建哲,陈刚,任绍霞. 国外掺铈硅酸钆(GSO:Ce)的研究进展[J]. 人工晶体学报,2000,29(5):50-54.
- [3] 周娟,华王祥,徐家跃. 新型闪烁晶体 Lu₂SiO₅ 的研究进展[J]. 无机材料学报,2002,17(6):1105-1111.
- [4] QIN L S, LU S, DING D Z, et al. Color center and radiation center in Lu₂SiO₅:Ce crystal[J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(5): 678-680.
- [5] DAGHIGHIAN F, SHENDEROV P, PENTLOW K S, et al. Evaluation of cerium doped lutetium oxyorthosilicate(LSO) scintillation crystal for PET[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 1993, 40(4): 1045-1047.
- [6] ZORENKO Y, NIKL M, GORBENKO V, et al. Growth and luminescent properties of Lu₂SiO₅ and Lu₂SiO₅:Ce single crystalline films[J]. Optical Materials, 2011, 33(6): 846-852.
- [7] MAO R H, ZHANG L Y, ZHU R Y. LSO/LYSO crystals for future HEP experiments[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2011, 293(1): 012004.
- [8] KOBAYASHI M, ISHII M, MELCHER C L. Radiation damage of a cerium-doped lutetium oxyorthosilicate single crystal[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1993, 335(3): 509-512.
- [9] GUSTAFSSON T, KLINTENBERG M, DERENZO S E, et al. Structure of Lu₂SiO₅ by single-crystal X-ray and neutron diffraction [J]. Acta Crystallographica Section C, 2001, 57(6): 668-669.
- [10] 贾凌春,顾牧,刘小林,等. Lu₂SiO₅:Ce 透明薄膜的制备及其发光性能[J]. 硅酸盐学报,2010,38(10):1882-1885.
- [11] 夏贯芳,刘廷禹,张涵,等. 硅酸镨晶体本征缺陷和力学性质的研究[J]. 人工晶体学报,2013,42(12):126-130.
- [12] TANAKA T, MATSUNAGA K, IKUHARA Y, et al. First-principles study on structures and energetics of intrinsic vacancies in SrTiO₃ [J]. Physical Review B, 2003, 68: 205213.
- [13] HEIFETS E, PISKUNOV S, EUGENE A, et al. Electronic structure and thermodynamic stability of double-layered SrTiO₃ (001) surfaces: *Ab initio* simulations[J]. Physical Review B, 2007, 75: 115417.
- [14] NING L X, LIN L H, LI L L, et al. Electronic properties and 4f-5d transitions in Ce-doped Lu₂SiO₅: a theoretical investigation[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(27): 13723-13731.

(编辑:张磊)