

# Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电子结构及物理性质的第一性原理研究

陈晶晶, 惠群, 邵栋元, 李孝, 贾镇源, 王培达, 李春梅, 程南璞

(西南大学, 重庆 400715)

**摘要:** 基于密度泛函第一性原理平面波赝势方法对 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 六方、单斜和立方 3 种结构进行计算。结合能结果表明 C 型 1a3 立方结构最稳定。立方 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的力学、热力学、电子结构以及光学性质计算揭示: Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有良好的韧性和弹性各向异性特征; 热力学稳定性较好; Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为直接带隙, 位于导带底的电子有效质量小, 非局域程度高; 价带顶到导带底跃迁主要源于 Lu 4f 和 O 2p 电子。Lu 原子 5d 轨道和 O 原子 2p 轨道的强烈杂化形成 Lu-O 共价键; Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 最大光反射率为 0.36, 在 3~10 eV 能量范围内其光吸收能力较强, 近红外线和可见光范围内有优异透光性能, 是良好光绝缘性材料。

**关键词:** 第一性原理; Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 物理性质

**中图分类号:** O614.33

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)01-0242-07

近年来, 过渡金属氧化物和稀土氧化物包括 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及稀土离子掺杂金属氧化物等引起人们高度关注<sup>[1-3]</sup>。La、Ce、Nd、Gd、Y、Lu 等稀土元素被广泛应用在冶金、环保、航天、农业、信息技术、国防技术、化学工程等领域<sup>[4-6]</sup>。樊晓光<sup>[7]</sup>等研究了镍氢电池 Ni(OH)<sub>2</sub> 中复合添加 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能够改善电极高温可逆性, 有效提高高温析氧电位, 从而提高电极高温充电效率。

Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有高热导率、大密度、较低有效声子能量、良好热稳定性和易于实现稀土离子掺杂等优点, 在上转换发光基质材料中有应用潜力。Li<sup>[8]</sup>等人发现稀土离子掺杂 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可提高上转换性能。李丽<sup>[9]</sup>等人用水热法制备了具有纯 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相的 Yb<sup>3+</sup> 和 Tm<sup>3+</sup> 共掺杂 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米晶, 发现其结晶性较好, 当前驱体溶液 pH 为 9 时, 上转换发光强度最强。Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体经烧结可形成透明陶瓷, 是一种有吸引力的高密度闪烁基质体材料, 有望应用于激光材料<sup>[10,11]</sup>。Kaminskii<sup>[12]</sup>等人研究并得出 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的显微硬度是 12.5 GPa。此外, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相对介电常数接近 12, 可用作良好的金属氧化物半导体(MOS)电极。Marsella 等人<sup>[13]</sup>研究得出镧系氧化物比二氧化硅热稳定性强, 证实了镧系氧化物可替代传统硅化物电极材料。

目前多数研究集中于 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体结构和电子结构<sup>[14-16]</sup>, 而对其力学、热力学、电子结构以及光学性质研究少有报道。因此, 本研究运用密度泛函理论(DFT)第一性原理方法, 对 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 弹性、声子谱、能带、光学特性进行系统计算, 理论结果有益于更好地理解

Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 性质, 也为其潜在应用提供参考。

## 1 计算方法与理论模型

### 1.1 计算方法

本研究所有计算均基于密度泛函理论第一性原理方法, 由 CASTEP 模块<sup>[17]</sup>计算完成。电子间相互作用交换关联能采用局域密度下的 LDA-CAPZ<sup>[18]</sup>、广义梯度下的 GGA-PBE<sup>[19]</sup>和 GGA-PW91<sup>[19]</sup>3 种近似方法。电子波函数采用平面波基组展开, 以超软赝势(Ultrasoft)实现离子实与价电子之间相互作用势; 原子赝势计算所考虑的外层价电子组态为: Lu:4f<sup>14</sup>5p<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup> 和 O:2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>。经系列计算测试, 最后确定倒易 K 空间中, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的平面波截断能取 500 eV, 其六方相、单斜相和立方相分别采用 8×8×4、1×4×2 和 2×2×2 的 Monkhorst-Pack<sup>[20]</sup>特殊 k 点对全布里渊区进行积分求和, 且积分计算间隔为 0.04 nm。运用(BFGS)<sup>[21,22]</sup>算法, 对 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体 3 种结构和对应晶格原子位置分别进行优化, 使总能量收敛至 5×10<sup>-6</sup> eV 内, 最终优化后作用在每个原子应力小于 0.1 eV/nm, 晶胞剩余应力低于 0.02 GPa, 位移偏差不超过 5.0×10<sup>-5</sup> nm。在此基础上选取最稳定的结构体系进一步研究和分析 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的力学、热力学、电子结构、以及光学性质, 其中能带结构和态密度计算采用 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的原胞和 3×3×3 的 Monkhorst-Pack<sup>[20]</sup>特殊 k 点, 声子谱计算采用模守恒赝势(Norm-Conserving)。

### 1.2 理论模型

Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体有 3 种结构: A 型六方、B 型单斜和 C 型立方, 空间群依次为 P-3m1(No.164)、C2/m(No.12)

收稿日期: 2017-01-10

基金项目: 国家自然科学基金(51171156); 中央高校基本科研业务费专项资金(XDJK2010C008)

作者简介: 陈晶晶, 女, 1994 年生, 硕士生, 西南大学材料与能源学部, 重庆 400715, 电话: 023-68253204, E-mail: cjj911016@swu.edu.cn

和 Ia3(No.206), 其单胞结构图见图 1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构性质

本研究用 LDA-CAPZ, GGA-PBE 和 GGA-PW91 3 种方法对 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 种结构进行几何优化以获得对应的稳定结构, 结果见表 1。尽管 GGA 是针对 LDA 做了二级梯度校正, 但 GGA 的结果并不总优于 LDA<sup>[23]</sup>。从表 1 发现, 采用 LDA-CAPZ 方法得到的晶格参数和晶胞体积相比实验数据和其他理论结果误差最小, 说明对于 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的计算用 LDA-CAPZ 方法比用 GGA-PBE 和 GGA-PW91 方法得到的结果更准确。因此, 本研究在对 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 弹性、声子谱、能带、光学特性计算中均采用 LDA-CAPZ 方法。

结合能是量度把晶体拆散成一个个自由原子所需能量, 通过结合能计算可了解晶体中各原子结合强度和晶体稳定性。Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结合能计算公式<sup>[27]</sup>:

$$\Delta E_{\text{bin}}^{\text{Lu}_2\text{O}_3} = 2E_{\text{atom}}^{\text{Lu}} + 3E_{\text{atom}}^{\text{O}} - E_{\text{total}}^{\text{Lu}_2\text{O}_3} \quad (1)$$

其中,  $\Delta E_{\text{bin}}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}$  为 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结合能,  $E_{\text{atom}}^{\text{Lu}}$ ,  $E_{\text{atom}}^{\text{O}}$  和  $E_{\text{total}}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}$

分别为自由 Lu 原子、O 原子总和一个分子式 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 总能量。从表 2 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 3 种结构结合能看出, Ia3 立方结构结合能最大, 表明该结构比其他结构稳定。

### 2.2 力学性质

Ia3 立方结构 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存在 3 个独立弹性常数  $C_{11}$ 、 $C_{12}$  和  $C_{44}$ , 见表 3。立方结构晶体力学稳定性判据如下<sup>[28]</sup>:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (2)$$

表 3 中 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 弹性常数均满足这一力学判据, 表明 Ia3 立方结构 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是力学稳定的。基于弹性常数, 可通过 Voigt<sup>[29]</sup>模型、Reuss<sup>[30]</sup>模型和 VRH(Voigt-Reuss-Hill)方法计算 Ia3 立方结构 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体弹模量  $B$  和剪切模量  $G$ 。其中 Voigt 模型和 Reuss 模型中的体弹

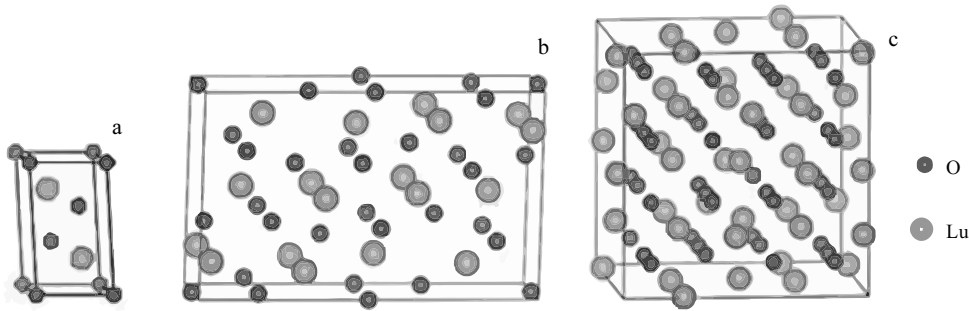


图 1 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体结构

Fig.1 Structures of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) hexagonal, (b) monoclinic, and (c) cubic

表 1 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 3 种结构晶格参数  $a$ , 体积  $V$

Table 1 Parameters  $a$  and  $V$  of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in three structures

Method	P-3m1			C2/m				Ia3	
	$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/\times 10^{-2} \text{nm}^3$	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/\times 10^{-2} \text{nm}^3$	$a/\text{nm}$	$V/\times 10^{-2} \text{nm}^3$
LDA-CAPZ	0.3618	0.5766	6.5356	1.3875	0.3427	0.8523	6.6458	1.0488	7.2118
GGA-PBE	0.3683	0.5949	6.9883	1.4232	0.3488	0.8689	7.0674	1.0698	7.6517
GGA-PW91	0.3680	0.5937	6.9641	1.4215	0.3487	0.8684	7.0532	1.0687	7.6278
Other Cal.	-	-	-	-	-	-	-	1.0355 <sup>[24]</sup>	6.9396 <sup>[24]</sup>
Exp.	0.35643 <sup>[25]</sup>	0.57685 <sup>[25]</sup>	6.347 <sup>[25]</sup>	1.3743 <sup>[25]</sup>	0.3394 <sup>[25]</sup>	0.8418 <sup>[25]</sup>	6.5442 <sup>[25]</sup>	1.0391 <sup>[26]</sup>	7.0122 <sup>[26]</sup>

表 2 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 3 种结构的结合能

Table 2 Binding energies of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in three structures

Structure	P-3m1	C2/m	Ia3
$\Delta E_{\text{bin}}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}/\text{eV}$	43.0612	43.2520	43.3596

表 3 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 弹性常数  $C_{ij}$

Table 3 Computed elastic constants ( $C_{ij}$ ) of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (GPa)

$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
239.77	126.93	79.79

模量  $B_V$ 、 $B_R$  和剪切模量  $G_V$ 、 $G_R$  分别为弹性常数的上下限，而二者算术均值 VRH 方法计算的体弹模量  $B_{VRH}$ 、剪切模量  $G_{VRH}$  和实验结果更为接近<sup>[31]</sup>。

$\text{Lu}_2\text{O}_3$  的体弹模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$ 、 $B/G$  值、泊松比  $\nu$  和各向异性因子  $A$  列于表 4。可以看出：体模量  $B$  均大于剪切模量  $G$ ，表明影响  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  结构稳定性的关键因素是剪切模量  $G$ 。对于弹性各向同性材料，满足  $A=1$ ；反之  $A \neq 1$  则说明材料呈弹性各向异性<sup>[32]</sup>。表 4 中  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  各向异性因子  $A=1.41$ ，表明它具有各向异性特征。本研究得到  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  杨氏模量值为 182.65 GPa，与实验结果 178.3 GPa<sup>[33]</sup> 相近。根据 Pugh<sup>[34]</sup> 基于弹性常数提出的预测材料脆性和韧性的经验判据，即满足  $B/G < 1.75$  的材料整体显脆性，满足  $B/G > 1.75$  的材料整体显韧性；表 3 中  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的  $B/G$  值是 2.37，说明  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  整体显韧性。另外一种表征材

料韧性和脆性的方法是用  $C_{12}-C_{44}$  数值的正负来衡量，如果计算结果为正，表明材料为韧性，否则为脆性<sup>[35]</sup>。从表 3 知， $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的  $C_{12}-C_{44} > 0$ ，表明其呈韧性，与  $B/G$  得出结论相吻合。

泊松比  $\nu$  是在材料弹性限度内，材料横向应变与纵向应变的比值，表征晶体抵抗剪切变形大小。Frantsevich<sup>[36]</sup> 等人提出关于预测材料脆性和韧性判据为：泊松比接近或者大于 1/3 材料是韧性材料，反之是脆性材料。 $\nu=0.315$  可以看出， $\text{Lu}_2\text{O}_3$  是韧性材料，与  $B/G$  分析结果一致。另外，泊松比相比其他力学物理量，可更好表征原子结合力情况。当泊松比在 0.25~0.5 范围内时，说明这种固体原子结合力为中心力<sup>[37]</sup>。从表 4 可以知道  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  泊松比是 0.315，其原子结合力是中心力。

表 4  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  体弹模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$ 、 $B/G$  值、泊松比  $\nu$  和各向异性因子  $A$

Table 4 Calculated bulk modulus ( $B$ ), shear modulus ( $G$ ), Young's modulus ( $E$ ),  $B/G$ , Poisson's ratio ( $\nu$ ) and the universal anisotropy index ( $A$ ) of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$

$B_V/\text{GPa}$	$B_R/\text{GPa}$	$B/\text{GPa}$	$G_V/\text{GPa}$	$G_R/\text{GPa}$	$G/\text{GPa}$	$E/\text{GPa}$	$B/G$	$\nu$	$A$
164.54	164.54	164.54	70.44	68.45	69.45	182.65	2.37	0.315	1.41

### 2.3 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 声子谱和热力学性质

声子是衡量晶格振动的能量子，对材料热力学性质的描述是建立在声子的基础上，因此可以利用声子谱色散关系来计算材料的热力学性质如焓  $H$ 、温度与熵的乘积 ( $TS$ ) 和吉布斯自由能  $G$  随温度变化关系。图 2 为  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  晶体在第一布里渊区沿高对称点声子谱，声子振动谱在整个布里渊区没有频率小于零的虚频，表明  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  晶体晶格振动是稳定的。由于  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  晶体的原胞有 40 个原子，因而在  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  晶体的第一布里渊区沿高对称点声子谱中共有 120 支晶格振动波。其中有 3 支晶格振动波的谐振频率随着波束  $k$  趋于零时而趋于零。这 3 支晶格振动波被称为声学波，其中 2 支是横波，1 支是纵波；其余 117 支晶格振动波被称为光学波。

图 3 是  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  晶体声子态密度，在 3.29 THz 处声子态密度最大，表明该处附近晶格振动最强烈。晶格振动主要出现在 0~6.4 THz 和 7.6~18 THz 范围内。在 0~6.4 THz 范围内，主要是 Lu 原子振动贡献，而 O 原子振动主要分布在 7.6~18 THz 范围内，这是由于 Lu 原子质量较 O 原子质量大，故其振动频率较 O 原子振动频率低。且 Lu 原子质量和 O 原子质量的差异是造成高频区的光学支与最低的 3 个声学支和低频区的光学支发生分离于 6.4~7.6 THz 处形成光学带隙的主要原因<sup>[38,39]</sup>。

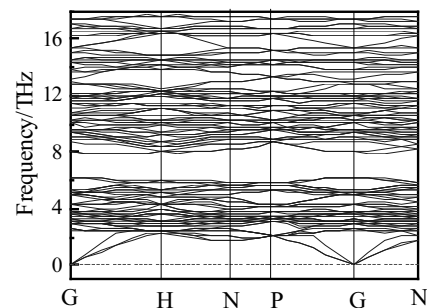


图 2  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  晶体声子谱

Fig.2 Phonon dispersion curves of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$

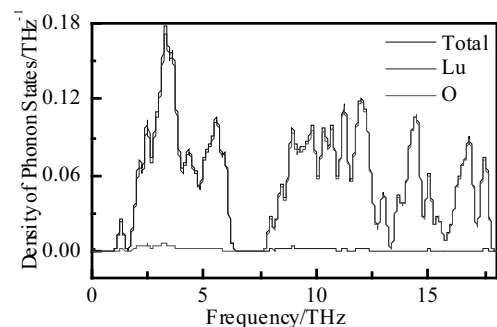


图 3  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  晶体声子态密度

Fig.3 Total and projected phonon density of states of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$

在准谐近似下,由声子谱和声子态密度求得 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 0~1100 K 区间的热力学性质。热力学焓(*H*),亥姆霍兹自由能(*A*)与吉布斯自由能(*G*) 如下:

$$H = U + PV \tag{3}$$

$$A = H - PV - TS \tag{4}$$

$$G = H - TS \tag{5}$$

式中, *H* 为焓, *U* 为体系内能, *P* 为压强, *V* 为体积, *T* 为温度, *S* 为熵。由于声子谱计算是在 *P*=0 下进行的, 因此 *PV*=0。根据公式(3)~(5)知, 本研究计算的 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焓等于体系内能, 亥姆霍兹自由能等于吉布斯自由能。随着温度升高, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中粒子热运动加剧, 动能不断增大, 晶体内能增大, 焓增大; 且晶体中相邻粒子间距离逐渐变大, 即发生了热膨胀, 这时粒子间静电力变小, 混乱程度增加, 从而熵增大; 但温度与熵的乘积随温度增加较焓增加得快, 因此吉布斯自由能随温度升高而下降。

### 2.4 电子结构

Ia3 结构 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 沿第一布里渊区高对称点方向能带结构如图 4。可看出 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 价带最高点和导带最低点在 *k* 空间中同一位置 G 点, 表明 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是具有 3.3 eV 直接带隙绝缘体。这种具有直接跃迁型能带结构材料具有优于间接跃迁型能带结构的发光系数<sup>[40]</sup>, 同时, 较大禁带宽度也决定了材料在紫外光发射源方面的可开发性。意味着 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 既适合用来制作微电子器件, 也适合用于制作光电子器件。本研究计算的带隙值与 Xiong 等人计算结果 3.7 eV<sup>[41]</sup>接近, 但比实验值 (5.8±0.1) eV<sup>[42]</sup>仍然要小, 这是由于密度泛函(DFT)在预测带隙值方面没有考虑电子与电子间的交换关联势的不连续性, 因此多粒子体系中激发态电子间的关联作用被低估, 导致计算的带隙偏小, 这并不影响计算结果对能带结构和电子结构分析<sup>[43,44]</sup>。此外, 从图 4 还可看出, 导带底能带相对于价带顶能带的起伏较大, 说明位于导带底的电子有效质量小于价带顶的空穴有效质量, 非局域程度高, 组成能带的原子轨道扩展性强<sup>[45]</sup>, 即 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是轻电子, 重空穴的直接能隙半导体材料。这或许是造成 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体 p 型掺杂困难最主要原因之一。

图 5 为 Ia3 立方结构 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体总态密度和各原子分波态密度图, 它反映了各电子态对导带和价带的贡献。图 5 中电子态主要集中在 4 个区域: 价带中 -25~-23 eV 能量范围内由 Lu 5p 轨道电子贡献。此处价带较尖锐且狭窄, 显示出 Lu 5p 轨道有很强局域性。该区域对应于电子的深能级轨道, 远离光学带隙而相对孤立, 故 Lu 5p 轨道电子很难因受外部光电场微扰作用而从价带激发到导带, 相应地对费米能级以及

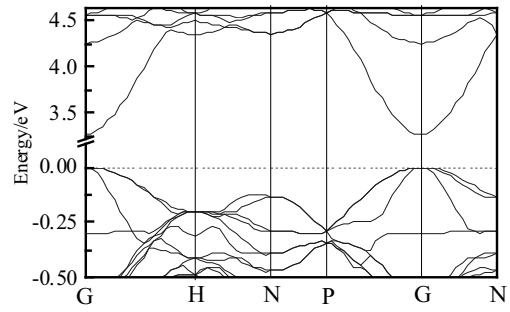


图 4 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能带结构

Fig.4 Band structure of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

光学性质影响较小。同时可看出 Lu 5p 轨道电子对价带其他区域以及整个导带都没有贡献, 这是 Lu 5p 轨道强局域性导致的; -15 eV 附近主要由 O 2s, Lu 6s 和 Lu-5d 轨道电子共同决定, 且 O 2s 轨道与 Lu 6s 和 Lu 5d 轨道存在强烈杂化, 表明 O 原子和 Lu 原子之间存在共价作用; -5 eV 到费米面附近, 主要由 Lu 4f 和 O 2p 轨道电子构成, 其中 Lu 4f 轨道贡献大于 O 2p 轨道, 以及少量的 O 2s、Lu 6s、Lu 5d 轨道电子贡献, 此能量区间 Lu 5d 和 O 2p 轨道间存在强烈杂化, 表明 Ia3 结构 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中存在 Lu O 共价键; 导带中 5 eV 附近, 由 Lu 6s 和 Lu 5d 轨道电子贡献。费米面附近态密度图显示从价带顶到导带底电子跃迁主要来源于 Lu 4f 轨道电子, 其次是 O 2p 轨道电子。

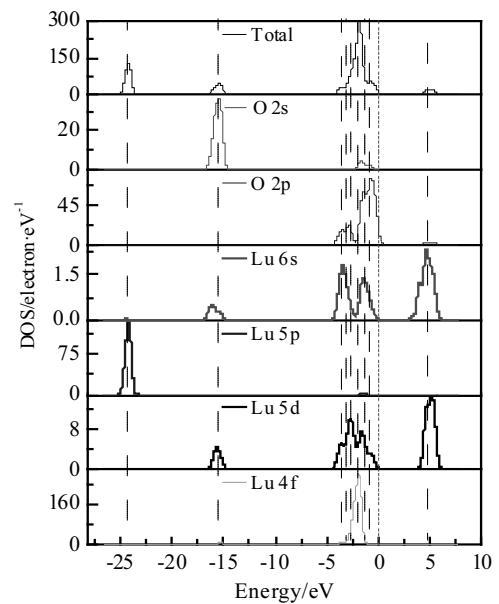


图 5 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的态密度

Fig.5 Density of states of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.5 光学性质

固体光学性质与介电谱吸收峰的跃迁机制一致，都是固体电子在光电磁波场微扰作用下发生带间跃迁的宏观表现<sup>[46]</sup>。从某种意义上说，介电函数  $\epsilon(\omega)$  比宏观光学常数更能表征材料物理特性，更易于与物理过程微观模型及固体微观电子结构联系。故通过复介电函数实部  $\epsilon_1(\omega)$  和虚部  $\epsilon_2(\omega)$  计算，可得到反射率，吸收系数、光电导率和光学损失函数随入射光频率变化曲线<sup>[47]</sup>。

图 6 是  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的介电函数，可以看出，在 0~2.5 eV 能量范围内： $\text{Lu}_2\text{O}_3$  介电函数虚部  $\epsilon_2(\omega)$  趋于零，从能带结构图(图 4)可以看出这是由于  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  在费米能级处不存在电子跃迁。当能量值高于 2.5 eV 时，可能发生跃迁的状态数增多；随着入射光能量增大， $\epsilon_2(\omega)$  迅速增大，且在 5.4 eV 处形成一个很强的吸收峰，之后又迅速减小，在能量大于 9 eV 范围内，逐渐趋于零，随后  $\epsilon_2(\omega)$  又随着入射光能量增大而增加并在 28.8 eV 位置形成一个较弱的峰。结合能带结构与态密度可得出：Lu 的 4f 电子在费米面附近的态密度很高，存在大量电子，于是形成电子从 Lu 4f 轨道到 Lu 5d 轨道的跃迁，即构成曲线中 5.4 eV 处的最强峰，而 28.8 eV 处的吸收峰对应于 O 2s 到 Lu 4f 和 Lu 5d 轨道之间的跃迁。

在低能区，由于晶体能带跃迁使得  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  介电函数实部  $\epsilon_1(\omega)$  随能量增加而增大，并在 4.4 eV 处达到最大介电特征峰值，对应于反射谱中 7.7 eV 处的带边反射峰，然后又随光子能量增大而急剧减小，此时带间跃迁电子光吸收明显增强，反射强度迅速减弱直至为零。这表明  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  在紫外波段有较高反射能力，但最大反射率仅为 0.36，相对于其他光学材料(GaP 最大反射率 0.95<sup>[48]</sup>) 反射率很小，故  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  可被用在光反射率较小的领域。另外， $\text{Lu}_2\text{O}_3$  晶体在光子能量为 14 eV 以上，表现为光学透明。

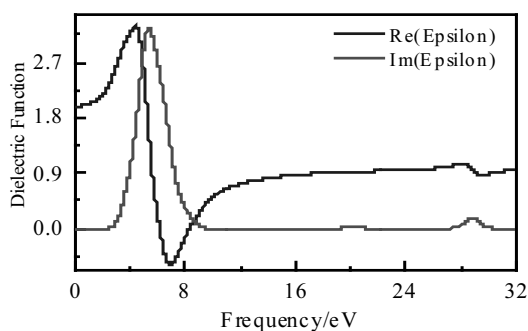


图 6  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的介电函数

Fig.6 Dielectric function of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$

在 0~3 eV 能量范围内时， $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的反射率和吸收系数均很小，相应地在此区间内透射率很高，即在近红外线和可见光范围内， $\text{Lu}_2\text{O}_3$  有优异透光性能。在 7~8 eV 能量范围内时，其反射率和吸收系数均较大，说明入射光子能量多数被  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  自由电子吸收和反射，自由电子运动加剧，电子与  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的晶格碰撞也相应地加剧，最终将其转化为焦耳热。 $\text{Lu}_2\text{O}_3$  主要的能量损失峰(电子振动频率和入射光频率相等时的能量损失共振峰)出现在 8.5 eV 附近，这个峰对应于反射率急剧减小的位置。

当入射光能量在 3~10 eV 范围内， $\text{Lu}_2\text{O}_3$  吸收能力较强，其中最强吸收峰位于 6.73 eV 附近，对应于价带电子到 3 eV 能级附近的跃迁，最大吸收系数为  $1.18 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ，可用作光电器件吸收层材料，且可能在紫外探测器方面有潜在应用前景。这主要是因为本研究计算的  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  带隙是 3.3 eV，即产生跃迁所需最小能量是 3.3 eV。此外，一个由 Lu 5p 轨道电子贡献的较弱吸收峰出现在 30 eV 附近，表明跃迁概率较小的深价带电子对光学性质产生微弱影响，与态密度分析结果一致。

在入射光能量大约小于 3.3 eV 时， $\text{Lu}_2\text{O}_3$  光电导率的实部几乎为零，表明  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  对此范围内的入射光几乎没有吸收，这与  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的吸收系数结果一致。此现象的出现是由于费米能级以上没有电子，且计算得到的  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  带隙值为 3.3 eV，表明  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  是良好光绝缘性材料。

### 3 结论

- 1)  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  材料整体显韧性，弹性呈现各向异性，它的原子结合力是中心力。
- 2)  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  具有热力学稳定性。在 3.29 THz 附近晶格振动最强烈。在 0~6.4 THz 范围内，主要是 Lu 原子振动贡献，而 O 原子振动主要分布在 7.6~18 THz 范围内。
- 3)  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  是直接带隙绝缘体，从价带顶到导带底的跃迁主要来源于 Lu 4f 电子，其次是 O 2p 电子。Lu 5d 和 O 2p(O 2s)轨道间存在强烈的杂化，即  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  内存在较强的共价键。
- 4)  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  介电函数虚部最大峰值出现在光子能量为 5.4 eV 处，对应于 Lu 4f 和 Lu 4d 轨道的跃迁； $\text{Lu}_2\text{O}_3$  有较小的光反射率(最大反射率是 0.36)，且它的吸收系数和反射率在近红外线和可见光范围内很小，表明它在该范围内有良好的穿透性。

#### 参考文献 Reference

[1] Kijko V S, Maksimov R N, Shitov V A et al. *J Alloy*

- Compd[J], 2015, 643: 207
- [2] Tao Mingda(陶明大), Chen Yungui(陈云贵), Yan Kangping(闫康平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2005, 34(4): 552
- [3] Xu Lanlan(徐兰兰), Sun Congting(孙丛婷), Xue Dongfeng(薛冬峰). *Scientia Sinica Technologica*(中国科学技术科学)[J], 2016, 46: 657
- [4] Cao X Q. *J Mater Sci Technol*[J], 2007, 23(1): 15
- [5] Qiu G M, Zhang M, Zhou L X *et al. J Rare Earth*[J], 2003, 21(1): 37
- [6] Pedroso C C S, Carvalho J M, Rodrigues L C V. *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2016, 8: 19 593
- [7] Fan Xiaoguang(樊晓光), Wu Borong(吴伯荣), Zhu Lei(朱磊) *et al. Rare Metals*(稀有金属)[J], 2007, 31(1): 81
- [8] Li Y, Zhang J, Luo Y *et al. J Mater Chem*[J], 2011, 21(9): 2895
- [9] Li Li(李丽), Zhang You(张友), Wei Xiantao(韦先涛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2013, 42(1): 185
- [10] Chen Qiwei(陈启伟), Shi Ying(施鹰), Shi Jianlin(施剑林) *et al. Journal of Materials and Science and Engineering* (材料科学与工程学报)[J], 2005, 23(1): 128
- [11] Shi Y, Chen Q W, Shi J L. *Opt Mater*[J], 2009, 31(5): 729
- [12] Kaminskii A A, Akchurin M S, Becker P *et al. Laser Phys Lett* [J], 2008, 5(4): 300
- [13] Marsella L, Fiorentini V. *Phys Rev B*[J], 2004, 69(17): 172 103
- [14] Xiong K, Robertson J. *Microelectron Eng*[J], 2009, 86(7): 1672
- [15] Ning L X, Zhang Y F, Cui Z F. *J Phys-Condens Mat*[J], 2009, 21(45): 455 601
- [16] Hu Yahua(胡亚华), Gu Mu(顾牡), Zhang Zhiyuan(张致远) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2016, 31(8): 807
- [17] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J *et al. J Phys-Condens Mat*[J], 2002, 14(11): 2717
- [18] Perdew J P, Wang Y. *Phys Rev B*[J], 1992, 46(20): 12 947
- [19] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H *et al. Phys Rev B*[J], 1992, 46(11): 6671
- [20] Monkhorst H J, Pack J D. *Phys Rev B*[J], 1976, 13(12): 5188
- [21] Goldfarb D. *Math Comput*[J], 1970, 24(109): 23
- [22] Shanno D F. *Math comput*[J], 1970, 24(111): 647
- [23] Perdew J P, Burke Kieron, Ernzerhof Matddas. *Phys Rev Lett*[J], 1996, 75: 3865
- [24] Marsella L, Fiorentini V. *Phys Rev B*[J], 2004, 69(17): 172 103
- [25] Wu B, Zinkevich M, Aldinger F *et al. J Solid State Chem*[J], 2007, 180(11): 3280
- [26] Farhat L B, Amami M, Hlil E K *et al. Mater Chem Phys*[J], 2010, 123(2): 737
- [27] Zhao Likai(赵立凯), Zhao Erjun(赵二俊), Wu Zhijian(武志坚). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2013, 62(4): 46 201
- [28] Wu Z, Zhao E, Xiang H *et al. Phys Rev B*[J], 2007, 76(5): 054 115
- [29] Voigt W. *Lehrbuch der Kristallphysik*[M]. Leipzig: Springer-Verlag, 1910: 574
- [30] Reuss A. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics*[J], 1929, 9(1): 49
- [31] Hill R. *Proc Phys Soc A*[J], 1952, 65(5): 349
- [32] Zener C. *Elasticity and Anelasticity of Metals*[M]. Chicago: University of Chicago Press, 1948: 76
- [33] Lawn B R, Evans A G, Marshall D B. *J Am Ceram Soc*[J], 1980, 63(9-10): 574
- [34] Pugh S F. *Philos Mag*[J], 1954, 45: 823
- [35] Fu C L, Wang X D *et al. Intermetallics*[J], 1999, 7: 179
- [36] Frantsevich I N, Voronov F F, Bokuta S A *et al. Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*[M]. Kiev: Naukova Dumka, 1983: 60
- [37] Fu H, Li D, Peng F *et al. Comp Mater Sci*[J], 2008, 44(2): 774
- [38] Zhang Y, Ke X, Chen C *et al. Phys Rev B*[J], 2009, 80(2): 024 304
- [39] Wang H Y, Xu H, Huang T T *et al. Eur Phys J B*[J], 2008, 62(1): 39
- [40] Sun J, Zhou X F, Qian G R *et al. Appl Phys Lett*[J], 2006, 89: 151 911
- [41] Xiong K, Robertson J. *Appl Phys Lett*[J], 2009, 95(2): 2903
- [42] Perego M, Segunini G, Scarel G *et al. Surf Interface Anal*[J], 2006, 38(4): 494
- [43] Aulbur W G, Jönsson L, Wilkins J W. *Solid State Phys*[J], 1999, 54: 1
- [44] Stampfl C, Van de Walle C G. *Phys Rev B*[J], 1999, 59(8): 5521
- [45] Liu Nana(刘娜娜), Zhu Renbo(朱仁伯), Sun Hanying(孙翰英) *et al. Acta Physica Sinica* (物理学报) [J], 2008, 57(71): 7145
- [46] Shen Xuechu(沈学础). *Semiconductor Spectroscopy and Optical Property*(半导体光谱和光学性质第2版)[M]. Beijing: Science Press, 1992: 76
- [47] Ravindran P, Delin A, Ahuja R *et al. Phys Rev B*[J], 1997,

56(11): 6851

*Journal of Atomic and Molecular Physics*(原子与分子物理[48] Liu Li(刘 丽), Wei Jianjun(韦建军), Tu Erdi(吐尔迪) *et al.*

学报)[J], 2015, 32(2): 33

## Electronic Structure and Physical Properties of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A First Principles Study

Chen Jingjing, Hui Qun, Shao Dongyuan, Li Xiao, Jia Zhenyuan, Wang Peida, Li Chunmei, Cheng Nanpu  
(Southwest University, Chongqing 400715, China)

**Abstract:** The hexagonal, monoclinic and cubic structures of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were studied by the plane wave pseudopotential method based on the first-principles density functional theory. The calculated binding energies reveal that the C-type cubic structure of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is the most stable. The mechanical properties calculation shows that the cubic Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibits good ductility and elastic anisotropy. Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is thermodynamically stable. The electronic calculations show the cubic Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has a direct bandgap. The electrons situated in the bottom of the valance band have small effective mass and high degree of nonlocalization. And the electrons transitions between the top of the conduction band and the bottom of the valance band primarily derive from Lu 4f and O 2p states. It forms the covalent bonding of Lu-O by the strong orbital hybridization of 5d orbital of Lu atom and 2p orbital of O atom. The maximal optical reflectivity of the cubic Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 0.36 and the optical absorption ability of the cubic Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is strong in the energy from 3 to 10 eV. Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is a fine optical insulator which has the novel optical properties owing to its perfect transparency in the visible and near infrared wavelength regions.

**Key words:** first-principles; Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; physical properties

---

Corresponding author: Cheng Nanpu, Ph. D., Professor, Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, P. R. China,  
Tel: 0086-23-68253204, E-mail: cheng\_np@swu.edu.cn