



论文

LaB₆ 电子结构及光学性质的第一性原理计算苏玉长^{①*}, 肖立华^{①②}, 伏云昌^②, 张鹏飞^①, 彭平^③

① 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083;

② 昆明理工大学理学院, 昆明 650093;

③ 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082

* E-mail: ychsu@mail.csu.edu.cn

收稿日期: 2009-03-05; 接受日期: 2010-06-13

科技部创新基金资助项目(批准号: 07C26214301746)

摘要 采用基于密度泛函理论的第一性原理的分子动力学方法系统地计算了温度为 313 K 时 LaB₆ 基态的电子结构、态密度和光学性质. 能带结构分析表明 LaB₆ 属于导体, 其价带主要由 B 的 2p 态电子构成, 导带主要由 La 的 5d, 6s 态电子构成, 静态介电常数 $\epsilon_1(0)=213.7$, 折射率 $n(0)=14.803$, 吸收系数在可见光范围内最小波谷为 21585 cm^{-1} ; 并利用计算的能带结构和态密度分析了 LaB₆ 的介电函数实部和虚部以及由它们派生出来的光学常数, 即折射率、反射谱、吸收谱、光电导率和能量损失函数等; 其理论透光率的计算得出, 在紫外和近红外透光率几乎为零的情况下, 对可见光仍有很高的透光率, 呈“吊铃型”. 研究结果为 LaB₆ 在窗用隔热材料方面的应用提供了理论依据.

关键词 LaB₆, 第一原理, 电子结构, 光学性质

PACS: 71.15.Mb, 78.20.Ci, 78.30.-j, 78.40.-q

稀土六硼化镧(LaB₆)热电子阴极发射材料的研究和开发由来已久, 其不仅具有低密度、高熔点(熔点为 2713℃)、高强度、高硬度、高导电性和高化学稳定性等非金属难熔化合物的特点, 还具有许多的特殊的性能, 如电子逸出功低(功函数为 2.66~2.68 eV)、耐离子轰击能力强、在一定温度区间膨胀系数几乎接近为零、与熔融合金接触时惰性等优点^[1,2], 被广泛应用于民用、国防、电子工业等方面.

六硼化镧特别适用于汽车玻璃和建筑玻璃上的纳米隔热添加剂的光学特性引起了人们极大的关注, 近年来许多研究工作者相继开展了此材料的光学性能研究, 并取得了一定的成果^[3~5]. 决定光电子材料的光电特性主要由介电函数、折射率、光电导率、吸收系数、透光率等表征, 而这些光学常数由费米面

附近的能带结构、载流子浓度和迁移率等决定. 2004 年 Monnier 等人^[6]采用密度泛函理论对 LaB₆ 的电子逸出功性能进行了计算, 2005 年 Chai^[7]用第一原理对作为超导体的 YB₆ 和 LaB₆ 进行了电子结构的比较研究, 2009 年 Xu^[8]等人采用第一原理计算了 LaB₆ 的体积模量、热膨胀系数和热容, Bai^[9]等人采用全势缀加平面波法(FLAPW)计算了 LaB₆ 的结构和化学键特征, 电子定位函数显示 La 原子间主要形成金属键, La-B 原子间以金属键和共价键存在, B 原子间形成共价键, 且相邻两个硼原子(B₂ 和 B₃)的键结合力比要比相对的两个硼原子(B₁ 和 B₄)要强. 近几年, 随着建设资源节约型、环境友好型社会的不断深入, 节能和环保成为现代社会最为关注的问题之一, 为降低能耗, 满足节能环保的需要, 开发窗用隔热材料具有极大的现

实意义. 目前有关 LaB_6 光学性质方面的实验研究有一些报道, 揭示了纳米 LaB_6 的分散液或涂层对太阳光的透过率呈“吊铃型”, 对可见光有很高的透过率, 而对近红外光有很高的阻隔率^[3-5]. 然而, 有关 LaB_6 电子结构和光学性质关系的理论计算还未见报道.

本文采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理的分子动力学方法对 LaB_6 的能带结构、态密度、介电函数、反射率、折射率及吸收系数、光电导率和能量损失函数等光学性质进行了全面的计算与详细的分析, 并对其透光性进行了理论计算.

1 计算模型和方法

1.1 晶体结构及模型

LaB_6 属于立方晶系、CsCl 型, 空间群为 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (No.221), 以晶格常数 $a=0.4158 \text{ nm}$ ^[8], 晶面角 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 来建立晶胞, 每个晶胞中包含 1 个 LaB_6 分子, 总共 7 个原子, 晶胞结构如图 1.

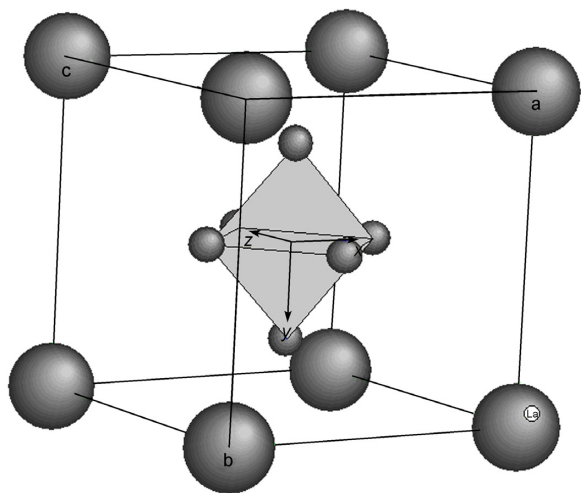


图 1 LaB_6 晶体结构示意图

1.2 计算方法

计算采用的程序是 CASTEP 软件包(Cambridge Sequential Total Energy Package)^[10]. CASTEP 软件是一个基于密度泛函理论的头算量子力学程序, 利用总能量平面波赝势方法, 将离子势用赝势替代, 电子波函数通过平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)进行校正, 它是目前较为准确、简便的电

子结构计算的理论方法.

密度泛函理论中, 固体电子运动的薛定谔方程可表示为(原子单位):

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_q \frac{Z_q}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_q|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (1)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2)$$

其中 Z_q 为核电荷, $\phi_i(\mathbf{r})$ 为单电子波函数, n_i 为本征态的电子占据数, $\rho(\mathbf{r})$ 为多电子密度. (1)式中第一项代表体系中有效电子动能, 第二项代表原子核对电子的吸引能, 其具体形式采用模守恒赝势(Norm-Conserving Pseudopotentials)表达, 第三项是电子之间的库仑能, 第四项是交换和相关能, 其具体形式可由局域密度近似和广义梯度近似等表示.

在模拟过程中, 采用周期性边界条件后, 单电子轨道波函数满足布洛赫(Bloch)定理, 采用平面波基组展开为

$$\phi^k(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum_g c_i^k(g) \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}), \quad (3)$$

式中 $\mathbf{g}$ 是原胞的倒格矢, $\mathbf{k}$ 是第一布里渊区(Brillouin)的波矢, $c_i^k(g)$ 是单电子轨道波函数的傅里叶(Fourier)级数.

为了保证计算的速度及满足足够的精度, 计算首先用分子动力学模块中恒温($T=313 \text{ K}$)固定体积对晶体模型进行结构优化, 得到晶胞参数后再优化其原子坐标, 将原胞中的价电子波函数用平面波基矢进行展开, 超软赝势用以平面波展开的能量截至值 $E_{\text{cut}}=380 \text{ eV}$, 体系总能量的收敛值取 $2 \times 10^{-6} \text{ eV atom}^{-1}$, 交换关联势采用 PBE 提出的广义梯度近似(GGA)方法^[11]. 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 形式的高对称特殊 $\mathbf{k}$ 点方法, 并且 $\mathbf{k}$ 网格点设置为 $6 \times 6 \times 6$, 能带带隙收敛精度为 $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$, 快速傅里叶变换(FFT)为 $24 \times 24 \times 24$. 能量计算都在倒易空间中进行, 光学性质的计算 $\mathbf{K}$ 矢量选取为 $6 \times 6 \times 6$, 分析以多晶结构为准, 曲线绘制峰的宽展因子为 0.5 eV . 本文中参与计算的 B 价电子分别为 $\text{B-}2s^2 2p^1$, La 刚好由于 $4f$ 轨道是全空的, 因此可以当作芯轨道处理, 电子具体排布为 $\text{La-}5d^1 6s^2$.

1.3 光学性质的理论描述

在线性响应范围内, 固体宏观光学响应函数通

常可以由光的复介电常量 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 或复折射率 $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ 来描述, 其中

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (4)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk, \quad (5)$$

根据直接跃迁几率的定义和克拉默斯-克勒尼希(Kramers-Kronig)色散关系可推出晶体介电函数虚部和实部、吸收系数、反射率等, 具体推导过程^[12]不再赘述. 给出与本文有关结果:

$$\varepsilon_2 = \frac{\pi}{\varepsilon_0} \left(\frac{e}{m\omega} \right)^2 \cdot \sum_{V,C} \left\{ \int_{BZ} \frac{2d\mathbf{K}}{(2\pi)^3} |\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{C,V}(\mathbf{K})|^2 \cdot \delta[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K}) - \hbar\omega] \right\}, \quad (6)$$

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{2e}{\varepsilon_0 m^2} \cdot \sum_{V,C} \int_{BZ} \frac{2d\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{|\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{C,V}(\mathbf{K})|^2}{[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})]^2 - \hbar^2 \omega^2}, \quad (7)$$

$$n(\omega) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (8)$$

$$k(\omega) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (9)$$

其中下标 C, V 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区, $|\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{C,V}(\mathbf{K})|^2$ 为动量跃迁矩阵元, $\mathbf{K}$ 为第一布里渊区(Brillouin)的波矢, $\hbar$ 为普朗克常数, ω 为角频率, $E_C(\mathbf{K}), E_V(\mathbf{K})$ 分别为导带和价带上的本征能级.

2 计算结果与讨论

2.1 结构优化

为了得到体系的稳定结构, 在晶格常数实验值 $a=0.4151 \text{ nm}$ ^[13] 和计算值 $a=0.4158 \text{ nm}$ ^[8] 的基础上, 适当选取本文的晶格常数 $a=0.4158 \text{ nm}$, 与实验值误差仅为 0.17%, 并用分子动力学模块中恒温($T=313 \text{ K}$)固定体积逐步优化法得到了晶胞参数和各原子最终的位置, 本文以下的计算结果都是在优化晶格常数和各原子的平衡位置下给出的.

2.2 LaB₆ 的电子态密度分布

计算中 LaB₆ 的 B-2s²2p¹ 为价电子, La-5d¹6s² 为价电子. 图 2 是 LaB₆ 的总态密度(TDOS)和各元素 B, La

的部分态密度(PDOS)分布图. 对于总态密度, 单位是 electrons (cell eV)⁻¹, 对于各亚层电子的能态密度, 单位是 electrons (atom eV)⁻¹.

通过图 2 对元素 B, La 的 PDOS 的分析可知, TDOS 中能量最低的峰位于 -34 eV 左右, 是由 La 6s

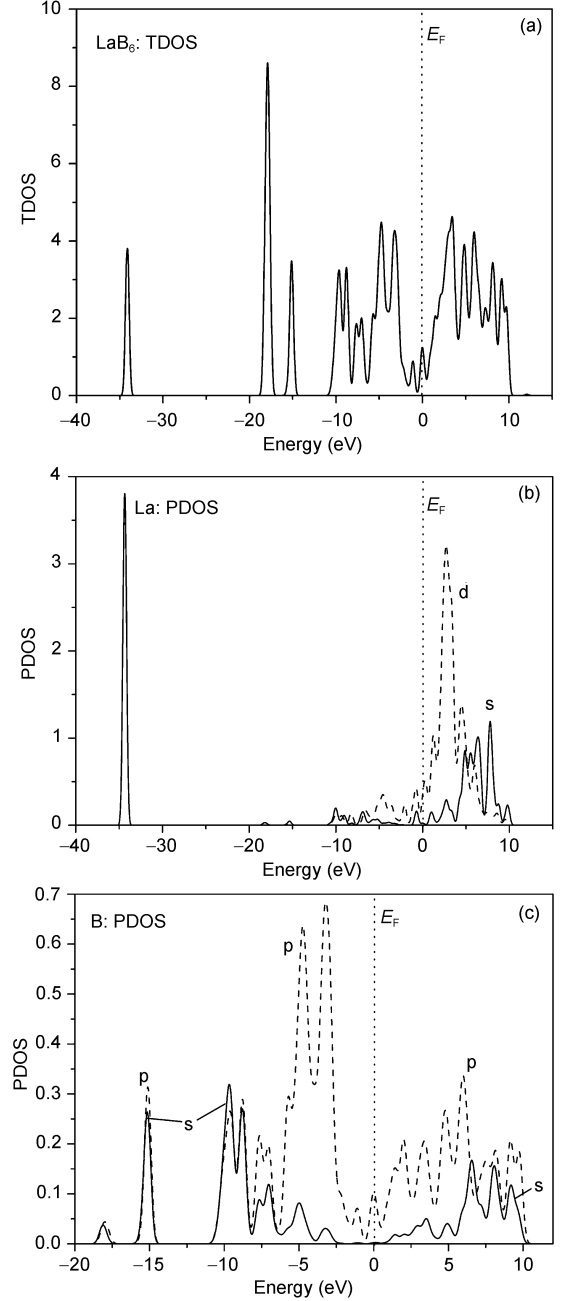


图 2

(a) LaB₆ 的总态密度; (b) La 的部分态密度; (c) B 的部分态密度

态电子构成; -18.0 eV 与 -15.5 eV 左右的峰主要由 B 2s, 2p 态电子构成. $-12.0 \sim -6.0$ eV 的能量范围, LaB_6 的态密度主要由 B 2s, 2p 态电子构成, La 5d, 6s 态电子也有所贡献, 但贡献很小; $-6.0 \sim 0$ eV 的能量范围, LaB_6 的态密度主要由 B 2p 态电子构成, B 2s 和 La 5d, 6s 态电子也有所贡献, 但贡献较小(图中 $E=0$ eV 处为电子费米能级), $0 \sim 5.0$ eV 的能量范围, LaB_6 的态密度主要由 La 5d 态电子构成, B 2s, 2p 和 La 6s 态电子也有所贡献, 但贡献较小; $5.0 \sim 12.0$ eV 的能量范围, LaB_6 的态密度主要由 La 6s 态电子构成, La 5d 和 B 2s, 2p 态电子也有所贡献, 但贡献较小. 因此, LaB_6 价带主要由 B 2p 态电子构成, 导带主要由 La 5d, 6s 态电子构成, 次要的是 B 2s, 2p.

2.3 能带结构

采用优化后的晶格常数, 利用 GGA 近似处理交换关联泛函, 超软赝势处理离子实与价电子之间的相互作用, 平面波基组描述体系电子的波函数, 通过计算得到了 LaB_6 沿布里渊区高对称点方向的能带结构. 图 3 为 LaB_6 的能带结构, 图中虚线(零点线)代表费米能级. 从图 3 中可知, 有能带四次从价带穿过费米能级到导带, 表明 LaB_6 属于导体材料. 从 LaB_6 的各元素 B, La 的部分投影态密度分布图中各亚层电子的态密度可分析出四次穿过费米能级的能带是来自 B 2p 和 La 5d 态电子的贡献.

2.4 光学性质

2.4.1 LaB_6 复介电函数

晶体的光学响应通常用复介电函数 $\varepsilon(q, \omega)$, 其中

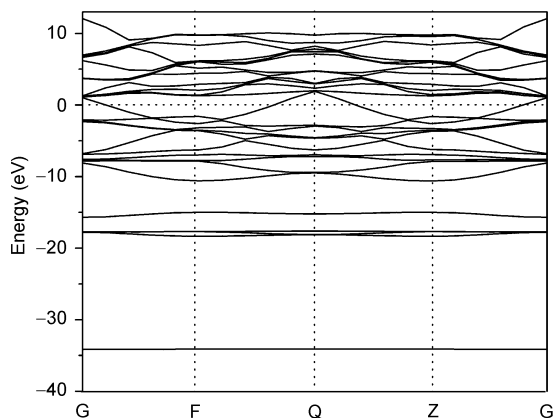


图 3 LaB_6 的能带结构

q 是光子和电子相互作用的动量传递, ω 表示能量的传递. 通常采用 $q=0$ 电偶极子近似. 介电函数的作为沟通带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁, 反映了固体能带结构及其它各种光谱信息^[14]. LaB_6 作为导体材料, 其光谱是由能级间电子跃迁所产生的, 各个介电峰可以通过 LaB_6 的能带结构和态密度来解释. 图 4 为 LaB_6 光学介电函数实部 ε_1 和虚部 ε_2 的变化曲线. 实部 ε_1 和虚部 ε_2 的关系式为

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (10)$$

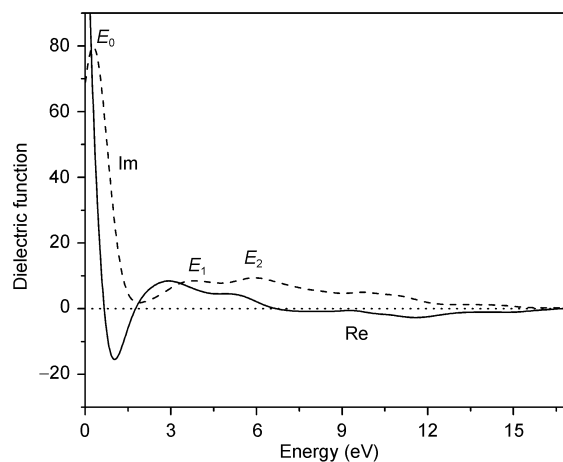


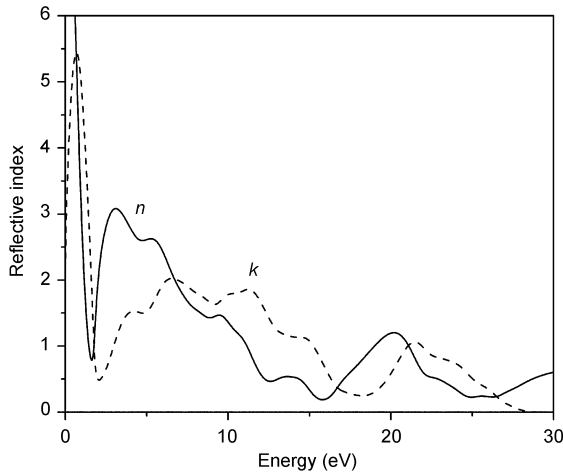
图 4 LaB_6 的介电函数的实部 ε_1 和虚部 ε_2

在低能段, 介电函数的实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 随能量的增加而减小, 当能量大约为 1.125 eV 时达到最小值, 然后随着光子能量增大而逐渐增大, 当能量大约为 2.920 eV 时达到次最大值, 然后随着光子能量增大而逐渐减小, 经计算得到静态介电常数 $\varepsilon_1(0)=213.7$. $\varepsilon_2(\omega)$ 在 $E_0=0.278$ eV 出现最大值, $\varepsilon_2(\omega)$ 的第一峰值主要是由最高的价带到最低的导带间的电子跃迁产生的, 随着光子能量的增大, $\varepsilon_2(\omega)$ 逐渐减少, 在 1.901 eV 出现极小值, 然后随着光子能量的增大, $\varepsilon_2(\omega)$ 逐渐增大, 在 $E_1=3.865$ eV 和 $E_2=5.926$ eV 出现第二阶段峰值, 这源于带间跃迁. 但随着光子能量的继续增大, $\varepsilon_2(\omega)$ 最终趋近于 0.

2.4.2 LaB_6 复折射率

由复折射率和复介电函数之间的关系式(4)和(5), 可以得到 LaB_6 的复折射率. 图 5 为 LaB_6 的折射率 n 和消光系数 k . 折射率 $n(0)=14.803$, 这是最大峰值,

第二阶段峰值处对应的光子能量的值为 3.089 eV, 然后折射率随光子能量增加逐渐减小. 由图 4 可知能量处于 0.689~1.756 eV 的范围内 $\varepsilon_1(\omega) < 0$, 由微分克喇末-克朗尼格关系知道, $\varepsilon_1(\omega)$ 可以从 $\varepsilon_2(\omega)$ 的微分并在一个相当宽的频率区间内积分得到, 因此, $\varepsilon_1(\omega)$ 在 $\varepsilon_2(\omega)$ 上升和下降的斜率最大处分别出现极大和极小, 并与实轴两次相交, 该频率为 0.689 eV 和 1.756 eV, 其中 0.689 eV 与共振效应频率(记为 ω_0)很接近, 1.752 eV 与等离子体频率(记为 ω_p)很接近. 由于 $\varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega)$, 因此在这一频域内, $\varepsilon_1(\omega)$ 的谷对应 $k(\omega)$ 的峰, 并且在高频极限下, $k(\omega)$ 趋近于 0; 同样由微分的克喇末-克朗尼格关系可以得到, $n(\omega)$ 在 $k(\omega)$ 的上升沿和下降沿出现峰和谷, 对应了反射率在 0.689~1.756 eV 的范围内达到极大值. 从波矢方程 $\omega^2 \varepsilon = c^2 (K \cdot K)$ 可以看出, 对于实的 ω , $\varepsilon_1(\omega) < 0$ 意味着波矢 k 为虚数, 也就是说, 在此频域内光不能在固体中传播; 由(4)式看出, 在这一频域内 $k(\omega) > n(\omega)$, 实际上 n 很小, 此时反射率比较大, LaB₆ 呈现出金属反射特性. 与吸收系数相对应, LaB₆ 的消光系数 k 的主要波谷出现在能量为 1.756~3.259 eV 范围内, 其余能量范围的峰基本上都很高, 在光子能量达到 30.974 eV 时消光系数 k 减小到零. 同时, 消光系数在带边表现出强烈的吸收特征^[15].


 图 5 LaB₆ 的复折射率

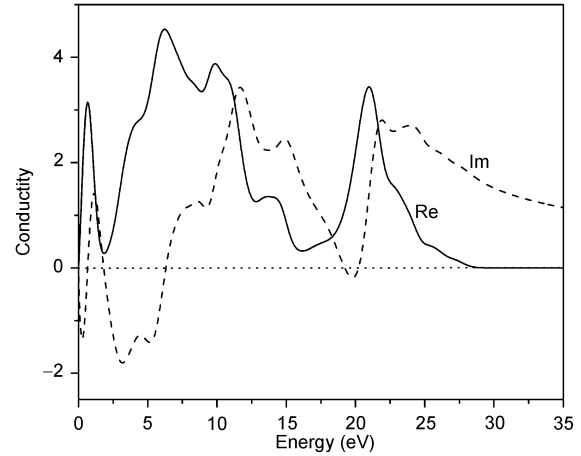
2.4.3 LaB₆ 光电导率

导体的光电导是指光照引起导体电导率改变的现象, 这种改变可以是电导率的增加, 也可以是电

导率的下降. 光电导效应是导体各种光电子应用(如辐射的探测和测量, 太阳能光电能量转化等)的物理基础. 计算公式为

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) = -i \frac{\omega}{4\pi} [\varepsilon(\omega) - 1]. \quad (11)$$

图 6 是 LaB₆ 复光电导率. 从图中可以看出, LaB₆ 的光电导率的实部在能量大于 30.974 eV 的范围内为零, 主要波谷出现在 1.756~3.259 eV 的能量范围内, 与前面的吸收系数和消光系数的峰值和波谷出现的位置完全对应, 在 1.853 eV 处达到最小值, 在 0.665 eV 和 6.217 eV 达到第一、二波峰值, 这属于带间激发跃迁结果, 根据能带结构和态密度可以判断第一波峰的带间跃迁主要来源于 B 的 2p 态电子向 La 的 5d 态电子的带间跃迁, 第二波峰的带间跃迁主要来源于 B 的 2s, 2p 态电子向 La 的 6s 态电子的带间跃迁.


 图 6 LaB₆ 的光电导率

2.4.4 LaB₆ 反射谱

光由空气直接垂直入射到具有复折射率的介质表面时, 即 $n_1=1$, $n_2=n+ik$ 可得到反射率与复折射率的关系式为:

$$R(\omega) = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 - k^2}, \quad (12)$$

LaB₆ 的反射谱如图 7 所示, 从图可看出反射谱带间跃迁主要发生在 80~356 nm(对应的光子能量为 3.477~15.504 eV)的高能区域和 846~2500 nm(对应光子能量为 0.494~1.460 eV)的低能区域, 并且在 3.477~15.504 eV 和 0.494~1.460 eV 的能量区域, 反射率平均分别可达 33%和 66%以上, 入射光大部分被

反射了, 这是由于在这一能量范围内 LaB_6 呈现出金属反射特性, 入射的光大部分被反射了, 对应折射率 n 的值很小; 但在 356~846 nm (对应光子能量为 1.460~3.477 eV) 之间反射率很低, 而且当波长 660 nm (对应的光子能量为 1.877 eV) 时反射率最低, 只有 9.53%.

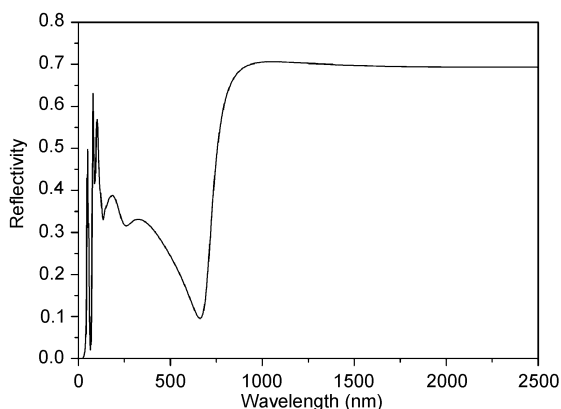


图 7 LaB_6 的反射谱

2.4.5 LaB_6 吸收谱

吸收系数表示光波在介质中单位传播距离光强度衰减的百分比. 利用介电函数和吸收系数的关系:

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{nc} = \frac{2k\omega}{c}, \quad (13)$$

可以得到 LaB_6 的吸收系数 (如图 8). 从图可知, 在 80~440 nm (2.823~15.827 eV) 的高能区域和 730~2500 nm (0.494~1.708 eV) 的低能区域有很大的吸收系数,

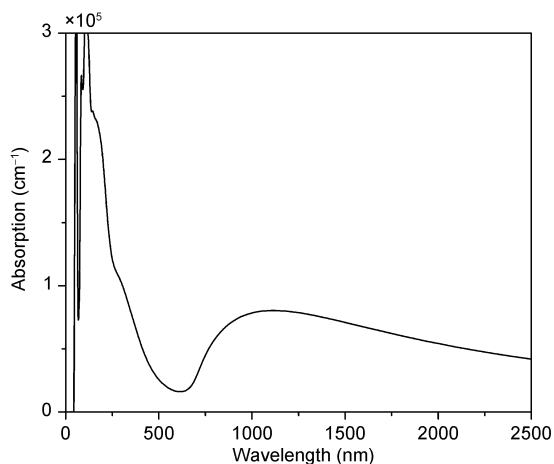


图 8 LaB_6 的吸收谱

数量级均达到 $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 以上, 最大值达 80306 cm^{-1} , 但在 440~730 nm (1.708~2.823 eV) 的可见光区间却吸收系数很小, 并且在 678 nm (1.829 eV) 处达到波谷, 最小值为 21585 cm^{-1} , 能量达到 30.974 eV 时吸收系数减小到零. 对于 LaB_6 具有数量级为 $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收系数, 光的吸收实际上集中在晶体很薄的表面层内. 这是由于金属导体材料内部有大量自由电子存在, 光波在传播过程中在导电媒质内激起传导电流, 光波的部分能量转换为电流的焦耳热.

2.4.6 LaB_6 损失函数

从介电函数可以进一步得到材料电子的能量损失函数, 它描述了电子通过均匀的电介质时能量的损失情况, 计算式为

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]}, \quad (14)$$

损失函数的峰值代表与等离子体振荡相关联的特性, 相应的振荡频率称为等离子体频率. 图 9(a) 为 LaB_6 的电子能量损失函数. 由图 9(a) 可知, $\omega_p = 1.780 \text{ eV}$, LaB_6 的三个能量损失峰分别在 1.780, 16.668 和 26.658 eV, 正好对应图 9(b) 中的反射系数 $R(\omega)$ 急剧下降的三个位置. LaB_6 最大的能量损失峰大约在 26.658 eV 处, 损失值达到 9.514, 它对应于 LaB_6 体相等离子体边缘能量. 另外, 根据计算的 B 和 La 部分态密度可知, 在 16.668 eV 处的次能量损失峰值来源于 B 2p 到 La 5d 能级跃迁. 在能量大于 30.974 eV 时 LaB_6 的电子能量损失为零, 这与消光系数 $K(\omega) = 0$ 相对应.

2.4.7 LaB_6 理论透光率

最后利用介电函数实部和虚部计算出来的 $R(\omega)$, $\alpha(\omega)$ 代入公式^[16]:

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (15)$$

计算了 50 nm 厚的 LaB_6 从在紫外光区到近红外光区的理论透光率. 如图 10 所示, LaB_6 在波长 380~760 nm 的可见光区内有很高的透光率, 在约 644 nm 处达到 47.3%, 而在 80~380 nm 的紫外区和 760~2500 nm 的近红外区透光率几乎为零.

从上面对 LaB_6 的第一性原理计算表明, LaB_6 对太阳光谱具备如下特性:

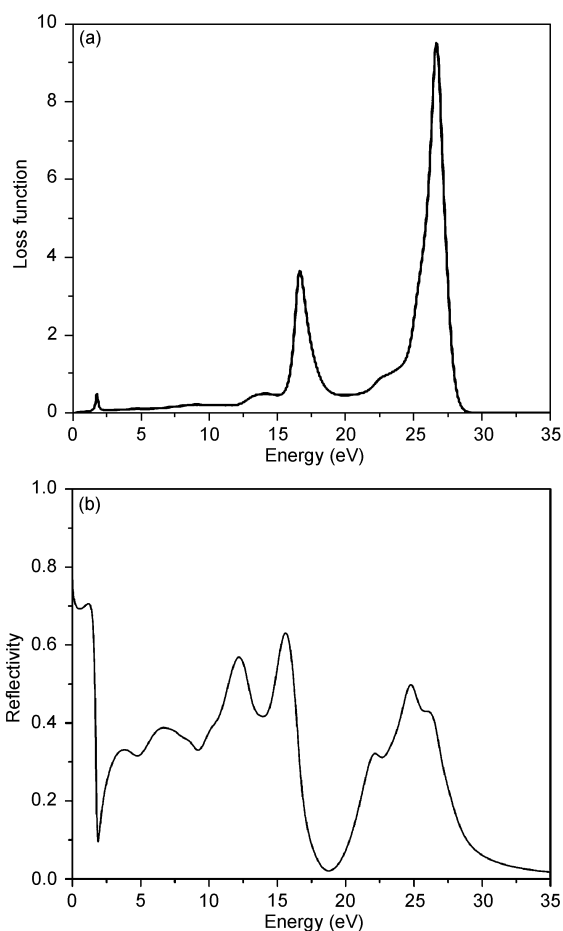


图 9

(a) LaB_6 的能量损失函数; (b) LaB_6 的反射系数

(i) 760~2500 nm 近红外光阻隔区: 在 $\omega < \omega_0 = 0.665 \text{ eV}$ 时, $\varepsilon_1(\omega) \approx 0$, 在此频率范围内, 光不能在固体中传播, 反射率很高, LaB_6 呈现金属反射特性; 在 $\omega = \omega_0$ 时, 与吸收有关的量 $\sigma_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_1(\omega)$ 出现极大, 离开 ω_0 递减, 在低频下趋近于 0, LaB_6 呈现共振吸收特性; 在 $\omega_0 < \omega < \omega_p$ 时, $\varepsilon_1(\omega) < 0$, 在此频率范围内, 光不能在固体中传播, 反射率很高, LaB_6 又呈现金属反射特性。

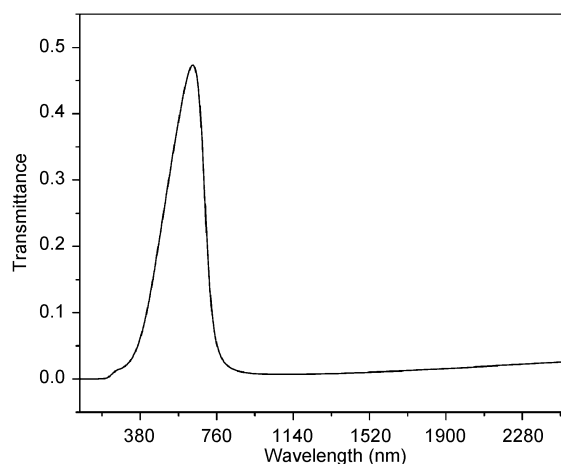


图 10 LaB_6 的理论透光率曲线

(ii) 380~760 nm 可见光透明区: 在 $\omega > \omega_p$ 时, 在这一区域内, 对可见光的反射率和吸收系数都很低, 折射率随频率的变化为正常色散, LaB_6 转变为透明的。

(iii) 80~380 nm 紫外光阻隔区: 在 $\omega \gg \omega_p$ 时, 对此频率内的光的吸收和反射都很高, LaB_6 又转变为阻隔型的。

3 结论

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理的分子动力学方法对 LaB_6 的电子结构和光学性质进行了计算。计算结果表明: (i) LaB_6 属于导体材料, 其价带主要由 B 的 2p 态电子构成, 导带主要由 La 的 5d, 6s 态电子构成; (ii) 静态介电常数 $\varepsilon_1(0)=213.7$, 折射率 $n(0)=14.803$, 吸收系数在可见光范围内最小波谷为 21585 cm^{-1} ; (iii) 预测了 LaB_6 在紫外、可见光、近红外光的透光率, 在紫外和近红外透光率几乎为零的情况下, LaB_6 对可见光有很高的透光率, 呈“吊铃型”分布, 具备新一代窗用隔热材料所需的性能。

致谢

此次计算过程中, 中国科学院上海微系统与信息技术研究所颜剑博士后、东北大学材料各向异性与织构教育部重点实验室连景宝博士给了很多帮助和建议, 特此感谢。

参考文献

- 1 Mushiaki M, Akaishi K, Mori T, et al. LaB₆ coating to reduce the outgasing rate of a vacuum wall. *Mater Sci Eng*, 1993, 163: 177–179
- 2 Zheng S Q, Min G H, Yu H S, et al. Present status of research on LaB₆ functional ceramic materials. *J Mater*, 2000, 14: 50–51
- 3 Schelm S, Smith G B. Tuning the surface-plasmon resonance in nanoparticles for glazing applications. *Appl Phys*, 2005, 97(12): 4314–4351
- 4 Takeda H, Kuno H, Adachi K. Solar control dispersions and coatings with rare-earth hexaboride nanoparticles. *Am Ceram Soc*, 2008, 91(9): 2897–2902
- 5 Adachi K, Miratsu M. Absorption and scattering of near-infrared light by dispersed lanthanum hexaboride nanoparticles for solar control filters. *J Mater Res*, 2010, 25(3): 510–521
- 6 Monnier R, Delley B. Properties of LaB₆ elucidated by density functional theory. *Phys Rev B*, 2004, 70(19): 3403–3406
- 7 Chai Y Q. Comparative study of the electronic structures of superconductors of boride YB₆ and LaB₆. *Chin J Low Temp Phys*, 2005, 27(5): 516–518
- 8 Xu G L, Chen J D, Xiao Y Z, et al. First-Principles calculations of elastic and thermal properties of lanthanum hexaboride. *Chin Phys Lett*, 2009, 26(5): 056201
- 9 Bai L, Ma N, Liu F L. Structure and chemical bond characteristics of LaB₆. *Physica B*, 2009, 404: 4086–4089
- 10 Segall M D, Philip Lindan J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *Phys Rev Condens Matter*, 2002, 14(11): 2717–2744
- 11 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 12 沈学础. 半导体光学性质. 北京: 科学出版社, 1992. 76
- 13 Zhang M F, Yuan L, Wang X Q, et al. A low-temperature route for the synthesis of nanocrystalline LaB₆. *J Solid State Chem*, 2008, 181: 294–297
- 14 沈学础. 半导体光谱和光学性质. 第二版. 北京: 科学出版社, 2002. 76–94
- 15 Cui D M, Xie Q, Chen Q, et al. First-principles calculations on the electronic structure and optical properties of Ru₂Si₃ (in Chinese). *Sci China Ser G-Phys Mech Astron*, 2009, 39(10): 1431–1438 [崔冬萌, 谢泉, 陈茜, 等. Ru₂Si₃ 电子结构及光学性质的第一性原理计算. 中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学, 2009, 39(10): 1431–1438]
- 16 Lian J B, Li X, Xiao B, et al. Research on electronic structure and optical properties of La₂O₂S using first-principles method (in Chinese). *Mater Rev*, 2008, 22(8): 116–119 [连景宝, 李星, 肖冰, 等. La₂O₂S 电子结构及光学性质的第一原理研究. 材料导报, 2008, 22(8): 116–119]

First-principles calculation on the electronic structure and optical properties of LaB₆

SU YuChang^{1*}, XIAO LiHua^{1,2}, FU YunChang², ZHANG PengFei¹ & PENG Ping³

¹*School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;*

²*Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;*

³*School of Material Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China*

The electronic structure and optical properties of LaB₆ have been calculated using the first-principle density function theory molecular dynamics method. The results of band structure show that LaB₆ is a conductor material at 313K. The density of state of LaB₆ is mainly composed of La 5d, 6s and B 2p with the static dielectric function $\epsilon_1(0)$ of 213.7, the reflectivity $n(0)$ of 14.803, and the minimum absorption coefficient of 21585 cm⁻¹ in the visible range. Moreover, the complex dielectric functions, refractive index, reflection spectra, absorption spectra, optical conductivity and energy loss function of LaB₆ are analyzed in terms of calculated band structure and density of state. The transmittance of LaB₆ is high in the visible range, however, it is nearly equal to zero in the UV and NIR ranges. The results offer theoretical data for the application of the insulating material for use with windows.

LaB₆, first-principles, electronic structure, optical properties

PACS: 71.15.Mb, 78.20.Ci, 78.30.-j, 78.40.-q

doi: 10.1360/132010-184