

# KMgF<sub>3</sub> 晶体的色心和自陷态激子研究\*

黄桂芹<sup>1)</sup> 刘 楣<sup>2)</sup> 陈凌孚<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 南京师范大学物理系, 南京 210097)

<sup>2)</sup> 东南大学物理系, 南京 210096)

(2004 年 1 月 14 日收到, 2004 年 9 月 13 日收到修改稿)

应用从头计算方法对 KMgF<sub>3</sub> 离子晶体中的色心和自陷态激子(STE)进行了模拟研究. 对包含 F 心的量子团簇进行几何结构优化, 并计算了 F 心处于 1s 基态和 2p 激发态的 Mulliken 电荷分布. 模拟结果表明, F 心周围的晶格弛豫较小, 处于基态的 F 心电子主要局域在阴离子空位处, 而处于激发态的 F 心电子波函数则比较扩展. 计算结果表明, V<sub>K</sub> 心移向邻近的间隙位置, 但仍保持分子轴与 [110] 晶向平行. 自陷态激子的弛豫是分子轴向平移与转动的叠加. 计算得到的 F 心、V<sub>K</sub> 心的光学激发能及 STE 的发光能与实验符合得较好.

关键词: 色心, 自陷态激子, 从头计算, KMgF<sub>3</sub> 离子晶体

PACC: 6170D, 7135, 3120B

## 1. 引 言

钙钛矿结构的 ABO<sub>3</sub> 型晶体, 由于它们具有丰富的物理性质(如铁电、压电、热电、磁性、电光效应、超导电性等), 使得它们成为众多研究的对象. 具有钙钛矿结构的氟化物如 KMgF<sub>3</sub> 构成了理想的离子晶体并具有广泛的应用. 目前适当掺杂的 KMgF<sub>3</sub> 离子晶体已被成功地用作可调固体激光器<sup>[1]</sup>、辐射剂量计<sup>[2]</sup>. 从实际应用的角度, 对掺杂的 KMgF<sub>3</sub> 离子晶体性质研究已有大量的报道<sup>[3,4]</sup>, 但对 KMgF<sub>3</sub> 离子晶体中本征缺陷的性质研究却很少. 纯的 KMgF<sub>3</sub> 可作为快速闪烁体<sup>[5,6]</sup>, 发光在紫外区, 衰变时间大约为 1 ns, 但由于存在慢发光分量制约了它的应用. 产生的原因除了杂质因素外, 主要是来自 KMgF<sub>3</sub> 离子晶体的内部缺陷发光, 如自陷态激子(STE)的发光, 衰变时间有几百毫秒. 为了更好地理解 KMgF<sub>3</sub> 离子晶体中的光电子过程, 提高发光性能, 对 KMgF<sub>3</sub> 的本征缺陷的研究是非常必要的.

F 心是一种典型的色心, 它是晶体中阴离子空位俘获电子而形成的<sup>[7,8]</sup>. 两相邻的阴离子共用一个自陷态空穴构成 V<sub>K</sub> 心, V<sub>K</sub> 心又称自陷态空穴, 可

看作是嵌入在晶体中的分子型离子 X<sub>2</sub><sup>-</sup>. 自陷态空穴俘获一个电子形成了 STE. STE 的弛豫、衰变有可能导致缺陷 F-H 心对的产生. H 心为位于格位上的阴离子与一间隙处的卤原子共价成键而形成, 它是一种具有不对称空穴分布的同核双原子缺陷. 实验上观察到 KMgF<sub>3</sub> 中 F 心的光学激发能为 4.42 eV<sup>[9]</sup>, V<sub>K</sub> 心吸收带峰能为 3.7 eV, 带宽为 0.9 eV<sup>[10]</sup>. Alcalá 等<sup>[11]</sup>认为, KMgF<sub>3</sub> 晶体中的内部发光是由 STE 发出的, STE 发光带在 3.65 eV 附近. Hayes 等<sup>[12]</sup>的研究进一步证实 STE 的发光是由三重态发出的.

理论上应用半经验的扩展离子处理方法和量子化学从头计算方法对碱卤晶体和碱土卤化物晶体中的 STE 已有大量的研究工作报道<sup>[13-15]</sup>. 最近, Gavartin 等<sup>[16]</sup>试图应用密度泛函理论来模拟 NaCl 晶体中的电荷自陷, 发现在 Kohn-Sham 框架下, 自陷能没有得到正确的表示. 此外, 量子化学的间略微分重叠(INDO)方法已被用于模拟具有钙钛矿结构的 ABO<sub>3</sub> 晶体中的激子<sup>[17,18]</sup>. 我们对同样具有钙钛矿结构的 KMgF<sub>3</sub> 离子晶体中的 V<sub>K</sub> 心和 STE 也做了一些研究<sup>[19]</sup>. 但 F 心是电离辐射下产生的主要缺陷之一, 是色心激光研究的基础. 因此进一步在理论上研究 KMgF<sub>3</sub> 离子晶体中的 F 心等本征点缺陷是

\* 国家自然科学基金(批准号: 10174011)和江苏省自然科学基金(批准号: BK2001002)资助的课题.

相当重要的. 本文的主要目的是应用 Hartree-Fock 从头计算方法对  $\text{KMgF}_3$  中的本征点缺陷 F 心、 $V_K$  心、STE 做详细的模拟研究. 研究它们的微观几何位形、计算它们的光学跃迁能并与实验进行比较.

## 2. 计算方法

我们在著名的 Gaussian 94 软件包<sup>[20]</sup>基础上实施团簇嵌入至离子晶格. 量子团簇被分成两个区间: 内部的区间 I 由缺陷及其近邻有时甚至是次近邻离子组成, 缺陷位于中心位置, 在此区间的所有离子在几何结构优化时都允许移动; 外部的区间 II 主要由区间 I 中表面离子的近邻及次近邻离子组成, 其主要作用是为了防止在几何结构优化时区间 I 中表面离子向外的非物理位移. 团簇中的电子和核都处于周围无限大晶格产生的库仑场中, 此库仑场用 Ewald 方法<sup>[21]</sup>进行计算, 计算出的 Madelung 势直接被加到 Fock 算符中, 然后去自洽求解 Hartree-Fock-Roothaan 方程. 关于此嵌入技术的详细描述见文献 [19 22].

在本工作中, 区间 I 中的  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  的波函数取自相应离子的 Slater 型的自洽 Hartree-Fock 展开函数<sup>[23]</sup>, 然后被拟合 Gauss 型轨道. 在区间 II,  $\text{F}^-$  仍用拟合的 Gauss 轨道表示, 而对  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  为了节省计算机时则分别用 LANL1 和 CHF 赝势<sup>[20]</sup>表示. 对构成  $V_K$  心或 H 心的两个氟离子的波函数, 我们取作  $\text{F}^0$  和  $\text{F}^-$  的 Slater 型的自洽 Hartree-Fock 展开函数的平均, 然后把它们拟合 Gauss 型轨道. 一个无核的但带有优化基函数的赝原子 (ghost atom) 用来模拟激子中的激发态电子或 F 心电子.

## 3. 结果与讨论

$\text{KMgF}_3$  离子晶体具有钙钛矿结构, 晶格常数为  $a_0 = 0.397 \text{ nm}$ . 为了模拟 F 心, 选取的量子团簇由区间 I 中的 15 个离子和区间 II 中的 46 个离子组成. 区间 I 中 15 个允许移动的离子位置如图 1 所示, 它们是 2 个  $\text{Mg}^{2+}$ , 4 个  $\text{K}^+$  和 9 个  $\text{F}^-$ , 在中心位置的是  $\text{F}^-$ . 我们称此团簇为  $\text{Mg}_2\text{K}_4\text{F}_9$ . 为了检验所用的基组及嵌入程序的可行性, 我们首先对基态完整团簇  $\text{Mg}_2\text{K}_4\text{F}_9$  进行几何结构优化, 得到的最大离子位移不超过  $0.003 \text{ nm}$ , 这表明我们的计算方法是可靠的、合理的.

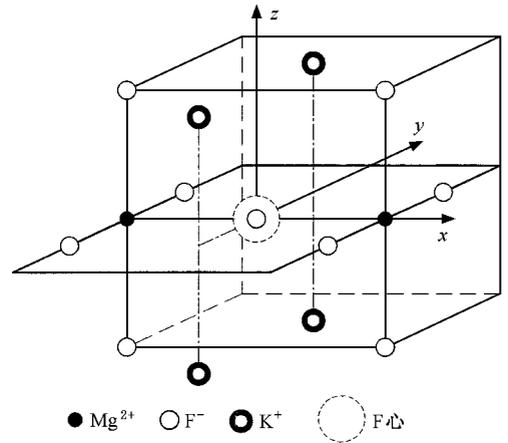


图 1 计算 F 心时允许移动的量子团簇

为了构造 F 心, 我们首先在团簇  $\text{Mg}_2\text{K}_4\text{F}_9$  中去掉中心的  $\text{F}^-$  离子形成空位, 然后在空位上放置带有基函数的赝原子, 优化的赝原子基函数将列在表 1 中. 我们对包含 F 心的缺陷团簇进行了几何结构优化, 结果表明 F 心周围的晶格弛豫较小. 根据最终优化后的位形, F 心最近邻的  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{F}^-$  分别向里弛豫了 1.3% 和 0.8%, 最近邻的  $\text{K}^+$  向外弛豫了 0.3%. Puchina 等<sup>[24]</sup>应用从头计算方法研究了  $\text{CaF}_2$  中的 F 心, 给出了最近邻的  $\text{Ca}^{2+}$  向里弛豫了 0.6%. 与此比较, 我们认为本文给出的  $\text{KMgF}_3$  中 F 心周围的晶格弛豫的大小和方向是合理的.

为了研究 F 心的光学激发, 我们对 F 心处于  $1s$  基态和  $2p$  激发态分别进行了 Hartree-Fock 自洽场计算. 对  $1s$  和  $2p$  态都使用了两个 Gauss 基. 优化的 Gauss 指数、计算得到的 Mulliken 分布、F 心形成能及激发能见表 1. 表 1 中有关  $1s$  基态的数据是指对包含 F 心的缺陷团簇进行几何结构优化后的计算结果, 而  $2p$  激发态则为未弛豫的激发态, 是指团簇离子仍处于基态能量最低位形. 这是根据 Frank-Condon 原理, 当系统受到光激发, F 心电子由基态跃迁到激发态时, 团簇离子还未来得及弛豫. 根据计算出的 Mulliken 电荷分布, 我们可看出处于基态的 F 心, Mulliken 电荷主要分布在局域的 Gauss 基上, 而对于激发态的 F 心, 情况正相反, Mulliken 电荷主要分布在扩展的 Gauss 基上. 这说明处于基态的 F 心电子主要局域在阴离子空位处, 而处于激发态的 F 心电子波函数则比较扩展. 这一结论与最近 Vail 等<sup>[25]</sup>对  $\text{BaF}_2$  中的 F 心的研究结果是完全一致的.

表 1 F 心处于 1s 基态和 2p 激发态时, 优化的 Gauss 指数、计算得到的 Mulliken 分布、F 心形成能及激发能  $\Delta E$

	Gauss 指数/ $a_B^{-2}$	Mulliken 分布/e	能量/eV	实验值 <sup>[9]</sup> /eV
1s	0.12	0.89	4.74	
	0.05	0.09		
2p	0.10	0.14	9.83	
	0.03	0.86		
$\Delta E$			5.09	4.42

注:  $a_B$  为玻尔半径.

我们取 F 心处于基态 1s 和激发态 2p 之间的能量差为 F 心的光学激发能, 计算结果为 5.09 eV, 比实验值 4.42 eV 高了约 0.7 eV. Puchina 等<sup>[24]</sup>应用 Hartree-Fock 计算得到的  $\text{CaF}_2$  中的 F 心光学激发能比其实验值高了约 1 eV. Vail 等<sup>[25]</sup>对  $\text{BaF}_2$  中的 F 心光学激发做了更详细的研究, 他们的计算模拟结果表明: 若处于基态和激发态的 F 心都比较局域, 则计算的光学激发能比其实验值高了约 1.3 eV; 若允许激发态波函数取得较为扩展, 则计算的光学激发能比其实验值高了约 0.5 eV; 若进一步考虑团簇外晶体的能带质量和极化效应, 则计算的光学激发能与实验值符合得很好. 在本文的 F 心模拟计算中, 基态和激发态都使用了两个 Gauss 基(一个局域, 一个扩展), 既可表示出基态的局域性, 又可表示出激发态的扩展性, 故计算出的 F 心光学激发能与实验值符合得较好. 另一方面, 因为处于激发态的 F 心波函数比较扩展, 激发态 F 心应与大量的晶体离子之间存在相互作用, 但由于计算机时限制, 应用从头计算所取的量子团簇大小有限, 故计算出的 F 心光学激发能与实验值仍有一定的差距.

模拟  $V_K$  心的量子团簇由区间 I 中的 23 个离子和区间 II 中的 65 个离子组成,  $V_K$  心及其近邻和次近邻共 23 个离子允许移动. 对包含  $V_K$  心的缺陷团簇进行几何结构优化, 得到的  $V_K$  心的位形如图 2 所示. 对那些畸变超过晶格常数 2% 的离子的位移方向已在图 2 中用箭头表示出来. 位移最大的是形成  $V_K$  心的两个离子, 它们之间的距离为 0.187 nm, 比完整晶格情况下的值 0.281 nm 小很多, 这也说明这两个离子间已通过共价成键结合成了分子.  $V_K$  心起初沿着  $[110]$  方向, 正如图 2 中的虚线所示, 但根据图 2 可看出, 几何结构优化后的  $V_K$  心移向附近的间隙点(图 2 中用“I.S.”表示), 但仍保持分子轴向与  $[110]$  晶向平行.  $V_K$  心的对称性为  $C_{2v}$ , 但在

碱卤晶体中却是  $D_{2h}$ , 这一差别是由于晶体结构的不同造成的.  $V_K$  心主要的光学吸收跃迁是  $\Sigma_u \rightarrow \Sigma_g$ , 应用自旋非限制的 Hartree-Fock 方法(UHF), 我们计算得到的跃迁能为 3.96 eV, 与实验测得的  $V_K$  心吸收带峰能 3.7 eV<sup>[10]</sup>非常接近.

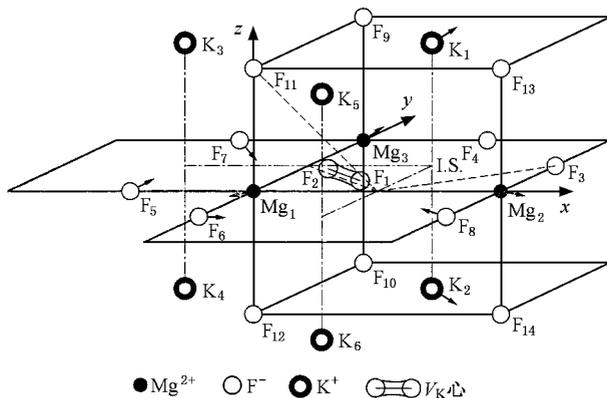


图 2 计算  $V_K$  心时允许移动的量子团簇及  $V_K$  心的微观几何位形

对于 STE 的研究, 选取的团簇与研究  $V_K$  心的相同. 两个氟原子分别置于组成分子的两个氟离子对应的完整晶格格点处. 优化的 Gauss 函数指数为  $0.008 a_B$  ( $a_B$  为玻尔半径) 稳定的 STE 的几何结构如图 3 所示. 当分子离子偏离正中心位形时, 电子马上占据其中的一个格位点, 所以图 3 中只画出了一个氟原子的位置. 从图 3 可看出, 分子轴向不再沿着原先的  $[110]$  方向, 分子离子沿着  $[110]$  方向平移, 同时转向  $[010]$  方向, 即分子离子转向附近的间隙点位置. 计算得到的转动角度为  $29^\circ$ . 图 3 中也画出那些畸变超过晶格常数 2% 的离子的位移方向. 由氟原子表示的激发态电子周围的离子具有较大的位移. STE 内部可能发生电子-空穴对的湮没而向外辐射能量并使系统重新回到基态. STE 的发光能取作稳定的三重 STE 与相同位形下系统基态的能量差. 应用 UHF 方法, 我们计算的 STE 发光能为 4.06 eV, 与实验值 3.65 eV<sup>[12, 13]</sup>符合得较好.

需要指出的是,  $\text{KMgF}_3$  晶体中的 STE 的几何结构是一种新的类型, 它非常不同于碱卤晶体和碱土氟化物中的位形. 对这三种离子晶体(碱卤晶体、碱土氟化物、 $\text{KMgF}_3$ ), 处于正中心位形下的 STE 都是不稳定的, 但不同的晶体结构导致了 STE 的不同位形. 首先, 碱卤晶体中的 STE 的弛豫是沿着  $[110]$  方向的轴向平移. 轴向平移量与碱卤晶体类型有很大的关系. 实验<sup>[26]</sup>和理论<sup>[13-15]</sup>研究都表明碱卤晶体

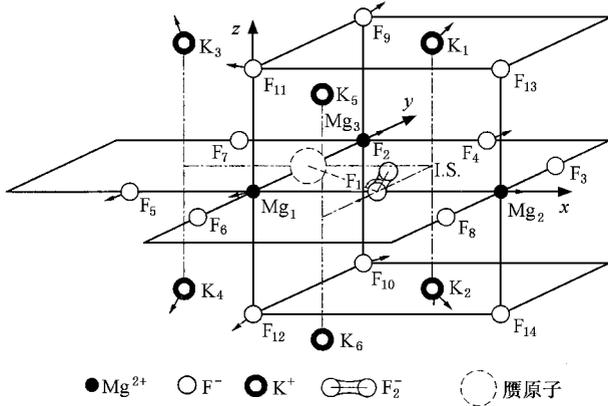


图3 计算 STE 时允许移动的量子团簇及 STE 的微观几何位形

中的三重态 STE 有三种位形:接近正中心位形、稍微偏中心位形和偏中心位形。其次,具有立方结构的碱土氟化物中的 STE 的弛豫是分子离子从  $[100]$  转到  $[111]$  方向,光学探测磁共振实验<sup>[27]</sup>和半经验的理论计算<sup>[28]</sup>都表明 STE 类似于最近邻的 F-H 对, H 心沿着  $[111]$  晶体轴向,参与成键的两个氟离子一个处在正常格点处,一个处于间隙位置。最后,对  $\text{KMgF}_3$  晶体,STE 的弛豫是轴向平移与分子从  $[110]$  向  $[010]$  方向转动的叠加,因此这是一种新的位形的 STE。此外,我们还要指出的是  $\text{KMgF}_3$  离子

晶体中的 STE 的结构也不同于同样具有钙钛矿结构的部分共价的  $\text{ABO}_3$  晶体中的激子结构。量子化学的 INDO 方法<sup>[17,18]</sup>计算表明,  $\text{ABO}_3$  晶体中的激子具有三中心结构,其中的激子也被称之为电荷转移的振荡激子。

## 4. 结 论

应用从头计算方法对  $\text{KMgF}_3$  中的本征点缺陷  $F$  心、 $V_K$  心、STE 进行了计算模拟研究。通过对包含  $F$  心缺陷的团簇进行几何结构优化得到的结论是  $F$  心周围的晶格弛豫较小。在  $F$  心模拟计算中,基态和激发态都使用了两个 Gauss 基(一个局域,一个扩展),处于基态的  $F$  心, Mulliken 电荷主要分布在局域的 Gauss 基上,而对于激发态的  $F$  心情况正相反, Mulliken 电荷主要分布在扩展的 Gauss 基上。对  $V_K$  心的模拟研究表明,  $V_K$  心整体移向附近的间隙位置,但仍保持分子轴向与  $[110]$  晶向平行。处于正中心位形的 STE 是不稳定的,STE 的弛豫是分子轴向平移与分子从  $[110]$  向  $[010]$  方向转动的叠加。计算得到的  $F$  心、 $V_K$  心的光学激发能及 STE 的发光能与相应的实验数据符合较好。

- [1] Horsch G, Paus H J 1986 *Opt. Commun.* **60** 69
- [2] Bacci C, Fioravanti S, Furetta C et al 1993 *Radiat. Prot. Dosim.* **47** 277
- [3] Zhang X M, Zeng B Q, Yu W L 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 637 (in Chinese) [张新明、曾葆青、余万伦 1994 物理学报 **43** 637]
- [4] Gektin A V 2000 *J. Lumin.* **87-89** 1283; Seo H J, Moon B K, Tsuboi T 2000 *J. Lumin.* **87-89** 1059
- [5] Jansons I L, Krumins V J, Rachko Z A et al 1988 *Solid State Commun.* **67** 183
- [6] Busulutskov A E, Britvich G I, Kochetkov V I et al 1992 *Nucl. Instrum. Meth. A* **322** 235
- [7] Feng X Q, Lin Q S, Man Z Y et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 315 (in Chinese) [冯锡淇、林奇生、满振勇等 2002 物理学报 **51** 315]
- [8] Yao M Z, Gu M 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 459 (in Chinese) [姚明珍、顾 牡 2003 物理学报 **52** 459]
- [9] Gektin A V, Komar V K, Shiran N V et al 1995 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **42** 311
- [10] Riley C R, Sibley W A 1970 *Phys. Rev. B* **1** 2789; Hall T P P, Leggeat A 1969 *Solid State Commun.* **7** 1657
- [11] Alcalá R, Koumvakalis N, Sibley W A 1975 *Phys. Stat. Sol. A* **30** 449
- [12] Hayes W, Owen I B, Pilopenko G I 1975 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8** L407
- [13] Song K S, Leung C H, Williams R T 1989 *J. Phys.: Condens. Matter* **1** 683; Song K S, Baetzold R C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 1960
- [14] Shluger A L, Grimes R W, Catlow C R A 1991 *J. Phys.: Condens. Matter* **3** 3125
- [15] Williams R T, Song K S 1993 *Self Trapped Exciton* (Berlin: Springer Press) p 122
- [16] Gavartin J L, Sushko P V, Shluger A L 2003 *Phys. Rev. B* **67** 035108
- [17] Eglitis R I, Kotomin E A, Borstel G et al 2003 *Comput. Mater. Sci.* **27** 81
- [18] Eglitis R I, Kotomin E A, Trepakov V A et al 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** L647
- [19] Huang G Q, Chen L F, Liu M et al 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 4567
- [20] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B et al 1994 *Gaussian* **94** (Pittsburgh, PA: Gaussian)
- [21] Kittel C 1956 *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley Press) p571
- [22] Huang G Q 2002 *Comput. Phys.* **19** 234 (in Chinese) [黄桂芹 2002 计算物理 **19** 234]

- [ 23 ] Clementi E , Roetti C 1974 *At. Data Nucl. Data Tables* **14** 178 383
- [ 24 ] Puchina A V , Puchin V E , Kotomin E A *et al* 1998 *Solid State Commun.* **106** 285
- [ 25 ] Vail J M , Coish W A , He H *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **66** 014109
- [ 26 ] Kan 'no K , Tanaka K , Hayashi T 1990 *Rev. Solid State. Sci.* **4**
- [ 27 ] Call P J , Hayes W , Kabler M N 1975 *J. Phys. C : Solid State Phys.* **6** L60
- [ 28 ] Adair M , Leung C H , Song K S 1985 *J. Phys. C : Solid State Phys.* **18** L909

## The colour centers and self-trapped exciton in $\text{KMgF}_3$ \*

Huang Gui-Qin<sup>1)</sup> Liu Mei<sup>2)</sup> Chen Ling-Fu<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>*Department of Physics , Nanjing Normal University , Nanjing 210097 , China )*

<sup>2)</sup>*Department of Physics , Southeast University , Nanjing 210096 , China )*

( Received 14 January 2004 ; revised manuscript received 13 September 2004 )

### Abstract

The ab initio method is used to model the colour centers and self-trapped excitons in  $\text{KMgF}_3$ . The geometry optimization of the defect cluster , including the F center , shows that the relaxation of the lattice around the F center is very small. The calculated Mulliken populations for F center in its ground state and excite state show that the ground state wavefunction of F center is well localized , but the excited state wavefunction of it is more diffuse. Furthermore , our results show that the  $V_K$  center moves toward the nearby interstitial site , but keeping the molecular axis along the [ 110 ] direction. The relaxation of the self-trapped excitons consists of an axial translation superimposed with a rotation. The calculated excitation energies of F center ,  $V_K$  center and the emission energy of self-trapped exciton are compared with their experimental values.

**Keywords** : colour center , self-trapped exciton , ab initio ,  $\text{KMgF}_3$  ionic crystal

**PACC** : 6170D , 7135 , 3120B

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10174011 ) and the Natural Science Foundation of Jiangshu Province , China ( Grant No. BK2001002 ).