

CuI 晶体缺陷态电子结构及其施主-受主对 发光机理的研究^{*}

刘海兰¹⁾ 顾 牡^{1)†} 张 睿¹⁾ 徐荣昆²⁾ 黎光武³⁾ 欧阳晓平⁴⁾

1) 同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

2) 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

3) 中国原子能科学研究院, 北京 102413)

4) 西北核技术研究所, 西安 710024)

(2005 年 11 月 11 日收到, 2006 年 8 月 12 日收到修改稿)

运用相对论密度泛函理论和嵌入分子团簇方法, 模拟计算了具有 γ 相 CuI 晶体的本征缺陷态电子结构. 结果表明, 四面体间隙 Cu 和 Cu 空位最有可能在禁带中引入浅施主和受主能级, 从而形成施主-受主对(DAP), 产生 420—430 nm 的 DAP 复合发光.

关键词: γ -CuI 晶体, 密度泛函理论, 电子结构, 发光机理

PACC: 7120F, 7855

1. 引 言

长期以来, 人们一直都在努力寻找应用于高能物理和核物理等领域的新型超快闪烁材料, 并取得了不少重要进展, 其中具有近带边发射(有可能发生快速的电子-空穴复合)的宽禁带半导体, 近年来已成为人们关注的热点之一.

CuI 半导体晶体具有较大的禁带宽度(3.1 eV)^[1]、较好的抗磁性^[2]和快离子导电性^[3]等特点而为人们所关注. 近年来人们发现它还是一种已知的响应最快的无机闪烁材料, 其发光衰减时间仅为 90 ps^[4], 有望在未来超高计数率电子、 γ 射线和 X 射线测量中发挥重要作用. Derenzo 等^[5]观测了 CuI 晶体的发光光谱, 发现其发光峰位于 420—430 nm (能量为 2.9—3.0 eV), 它主要由强度较弱的近带边自由激子峰 $Z_{1,2}$ 和较宽的发光峰组成, 其中的宽带被认为与晶格缺陷处束缚激子的复合发光有关. Vereshchagin 等^[6]将该宽发光带归应于缺陷产生的施主-受主对(DAP)的复合发光, 但他们都未指出这些缺陷具体为 CuI 晶体的何种缺陷. 本文将从 CuI 晶体的微观电子结构入手, 运用嵌入分子团簇的相

对论密度泛函理论^[7,8]和自洽离散变分法(DVM)^[9], 计算 CuI 晶体有关缺陷态的电子结构, 试图通过模拟计算找到与 DAP 相关的缺陷态能级, 研究 CuI 晶体的缺陷与其发光机理之间的关系. 目的是对 CuI 晶体的发光机理有一个比较深入的了解, 进而为改善和优化 CuI 晶体的发光性能提供参考.

2. CuI 的晶体结构和发光特性

根据 Chahid 等^[10]报道, CuI 晶体在常温与熔点之间存在 α , β , γ 三种相态. 在 369 °C 以下为 γ 态, 属立方闪锌矿结构, 具有 T_d 群对称性, 属空间群 $F\bar{4}3m$. 在 369—407 °C 之间为 β 态, 具有六角纤锌矿结构, 属空间群 $P\bar{3}m1$. 而在 407 °C 以上则为 α 态, 其结构与 γ 态类似, 但晶胞内部 4 个 Cu^+ 在 8 个 $(1/4, 1/4, 1/4)$ (此处为原子坐标, 下同) 晶体位置间随意排布, 属空间群 $Fm\bar{3}m$. 我们主要研究常温下 γ 态的 CuI 晶体, 此时 Cu^+ 位于 I 四面体的中心 $4c$ 位置 $(1/4, 1/4, 1/4)$. 如图 1 所示, I^- 为立方紧密堆积, Cu^+ 占有 1/2 的四面体空隙. 计算中使用的晶体结构参量来自俞育德^[11]的实验结果: $a = b = c = 0.6034$ nm.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10476018, 10475068)和高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划(批准号: 2002123)资助的课题.

[†] E-mail: muguk@online.sh.cn

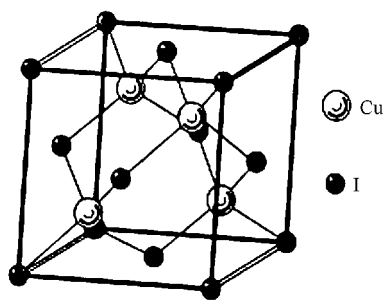


图1 常温下 CuI 晶体的结构示意图

DAP 的发射能量为

$$\hbar\omega = E_g - \left[(E_D + E_A) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r^2} \right],$$

式中, E_g 为能隙 (CuI 为 3.1eV), E_D 和 E_A 为施主和受主的束缚能, 最后一项是施主与受主间距离为 r 时的库仑相互作用能, ϵ 为静态介电常数. 对于近距离的 DAP, r 不连续变化, 晶格壳层的库仑势也不连续变化, 从而使得 DAP 出现分立能级, 其吸收或发射将呈现锐线系, 而对于远距离的 DAP, r 对能量变化影响不大, 导致 DAP 能带出现, 其吸收或发射光谱将出现连续的带谱. 当发光能量为

$$\hbar\omega(r \rightarrow \infty) = E_g - (E_D + E_A)$$

时, 形成发光低能截止边, 由此可以确定 $E_D + E_A$. 对于 CuI 晶体, 我们认为 420—430 nm (2.88—2.95 eV) 为施主到受主的浅能级跃迁, 其中 DAP 的 $E_D + E_A = 0.15—0.22$ eV.

在半导体 PbI_2 和 HgI_2 的 DAP 复合发光中, 施主和受主被认为可能与其本征缺陷的 I 空位和阳离子空位有关^[12]. 在卤化银 DAP 复合发光中, 施主可能与间隙 Ag 离子有关, 而受主可能为 Ag 离子格位上的自陷态空穴 (如在 AgCl 中)^[13].

为了进一步研究 CuI 晶体的 DAP 复合发光与何种缺陷有关, 即为何种本征缺陷在禁带中形成施主能级和受主能级, 我们运用 DVM 计算了 CuI 晶体中各种缺陷存在时的电子态密度分布情况, 从而找到最有可能与 DAP 发光相关的缺陷能级并给出较为合理的解释.

3. DVM 计算方法和团簇选取

下面, 我们用 DVM 来计算 CuI 晶体缺陷态的电子结构. 在计算 CuI 晶体缺陷态电子结构时, 采用的是一种基于相对论密度泛函理论框架的 DVM. 在构

造局部密度时, 采用 Ceperley 和 Alder^[14] 的参量化公式产生交换-关联函数. 这种方法具有较高的计算精度, 同时也大大减少了计算工作量.

在运用嵌入团簇模拟晶体进行计算时, 团簇模型的选取是至关重要的. 以上已经提到 γ 相 CuI 晶体是立方闪锌矿结构, 属空间群 $F\bar{4}3m$. 计算中我们考虑了结构对称性以及环境效应和断键影响. (1) 结构对称性: 被选取团簇的对称性应尽可能与晶体的点群对称性相符合. (2) 环境效应和断键影响: 团簇中的原子比例应尽量接近晶体比例, 团簇的总电荷尽量接近于零. 为此, 我们以 CuI 晶胞中心为团簇中心选取 $(\text{I}_4\text{Cu}_{16})^+$ 作为母团簇 1, 此团簇由最近邻的 4 个 Cu^+ 和 6 个 I^- 以及次近邻的 8 个 I^- 和 12 个 Cu^+ 组成. 同时, 考虑到 Cu^+ 和 I^- 在空间位置上的等效对称关系, 又选取 $(\text{Cu}_{14}\text{I}_6)^-$ 作为母团簇 2, 此团簇由最近邻的 4 个 I^- 和 6 个 Cu^+ 以及次近邻的 8 个 Cu^+ 和 12 个 I^- 组成. 由于实际离子晶体中的本征缺陷通常以空位和间隙的形式存在^[15], 为此我们选取团簇 1 $(\text{I}_4\text{Cu}_{16})^+$ 和团簇 2 $(\text{Cu}_{14}\text{I}_6)^-$ 作为母团簇, 并以此为基础构造了 Cu 空位 V_{Cu} 、I 空位 V_{I} 、间隙 $\text{Cu}(\text{Cu}_i)$ 、间隙 $\text{I}(\text{I}_i)$ 等缺陷团簇, 期望通过计算模拟分析 CuI 晶体中何种常见缺陷与 DAP 发光最为密切.

我们以母团簇 1 为基础构造缺陷团簇, 首先去掉离中心最近邻的 Cu 原子构成团簇 1-1 (代表缺陷形式为 V_{Cu}), 然后去掉离中心最近邻的 I 原子构成团簇 1-2 (代表缺陷形式为 V_{I}), 以及在晶格间隙位置分别加入 Cu 原子和 I 原子构成间隙 Cu 缺陷和间隙 I 缺陷. 由于闪锌矿结构晶体的间隙缺陷有四面体间隙和六角形间隙两种形式^[16], 因此我们在晶胞内部的 $(1/4, 1/4, 1/4)$ 间隙位置和 $(1/8, 1/8, 1/8)$ 间隙位置处分别加入间隙 Cu 原子构成团簇 1-3 (代表缺陷形式为四面体间隙 Cu) 和团簇 1-4 (代表缺陷形式为六角形间隙 Cu). 在晶胞中心和距晶胞 $(1/8, 1/8, 1/8)$ 间隙位置处分别加入间隙 I 原子构成团簇 1-5 (代表缺陷形式为四面体间隙 I) 和团簇 1-6 (代表缺陷形式为六角形间隙 I), 共 6 种团簇. 同样, 我们还以母团簇 2 为基础, 通过与上述类似的方法构造相应的缺陷团簇 (也是 6 种团簇). 表 1 给出了所选取的部分团簇的结构说明.

在处理边界效应时, 采用“嵌入团簇法”把晶体中位置与簇原子相邻的外部若干层原子的电子密度也加入计算中进行考虑, 并用 Ewald 求和方法构造

Madelung 势来模拟外部原子的电荷密度,即采用前一次迭代团簇中其化学键最完备的对应原子的电荷密度.在构造晶体环境时,应用了赝势方法稳定团簇与晶体环境的电荷转移^[17].采用离子轨道作为初始基,并在迭代过程中根据原子轨道占据数对基组不

断进行修正.取样点采用 Diophantus 规则,取样总数为 2400(即每个原子至少 500 个取样点).交换参数 $\alpha = 0.7$,自洽迭代的收敛精度为 10^{-6} .具体参量见表 2,其中 V_0 为势阱深度, R_1, R_2 为底部半径和截断半径.

表 1 用于计算的团簇模型

团簇序号	团簇的描述	基本团簇和缺陷形式
1	晶胞中心为团簇中心,由最近邻 4 个 Cu^+ 和 6 个 I^- 以及次近邻 8 个 I^- 和 12 个 Cu^+ 组成	$(\text{I}_{14}\text{Cu}_{16})^{\text{I}^-}$
2	晶胞中心为团簇中心,由最近邻 4 个 I^- 和 6 个 Cu^+ 以及次近邻 8 个 Cu^+ 和 12 个 I^- 组成	$(\text{I}_{16}\text{Cu}_{14})^{\text{Cu}^+}$
1-1	晶胞中心为团簇中心,周围由 15 个 Cu^+ 和 14 个 I^- 组成,去掉离中心最近邻的 Cu^+	V_{Cu}
2-2	晶胞中心为团簇中心,周围由 15 个 I^- 和 14 个 Cu^+ 组成,去掉离中心最近邻的 I^-	V_{I}
2-3	晶胞中心为团簇中心,周围由 16 个 I^- 和 15 个 Cu^+ 组成,在(1/4, 1/4, 1/4)位置加入四面体间隙 Cu^+	Cu_{t}
1-6	晶胞中心为团簇中心,周围由 16 个 Cu^+ 和 15 个 I^- 组成,在(1/8, 1/8, 1/8)位置加入六角形间隙 I^-	I_{i}

表 2 初始基和 Funnel 势阱参量 V_0, R_1, R_2

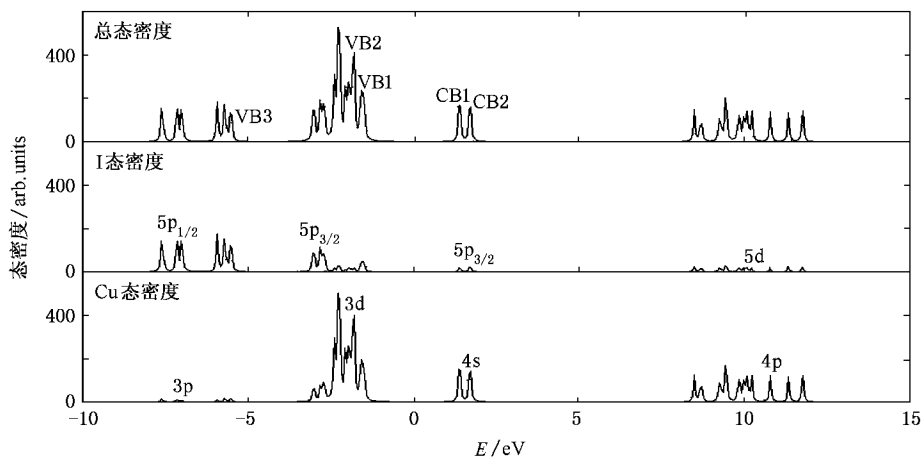
离子	冻芯	作为基函数的轨道	V_0	R_1	R_2
Cu^+	1s—5s	3d4s4p	-2.5	1.5	2.0
I^-	1s—5p	4d5s5p5d	-3.0	2.5	3.0

4. 计算结果及分析

我们分别计算了母团簇 1 和 2 的电子结构,彼此的结果可以得到很好的对应.图 2 为 CuI 纯晶体(母团簇 1)的电子态密度谱.根据纯晶体电子态密

度谱,导带 CB1 与价带 VB1 的差即为禁带宽度 $E_{\text{g}} \approx 3.1 \text{ eV}$.

为了寻求可能的缺陷与 CuI 晶体中由缺陷引起的 420—430 nm 宽发光带的关系,我们进一步计算了缺陷附近的电子态密度分布情况,结果如图 3—图 6 所示.

图 2 CuI 纯晶体电子态密度分布

对所计算的 6 种缺陷(共 12 种团簇)的电子态密度结果进行分析后发现, Cu 空位和六角形间隙 I (团簇 1-1, 1-6, 见表 1)的费密能级向价带方向靠近,并在价带的上方附近出现受主能级(见图 3 和图

4),它们有可能成为受主中心;而 I 空位和四面体间隙 Cu (团簇 2-2, 2-3, 见表 1)的费密能级向导带方向靠近,并在导带的下方附近出现施主能级(见图 5 和图 6),它们有可能成为施主中心.通过定性

比较它们的受主能级和施主能级位置,发现 Cu 空位和四面体间隙 Cu 的受主能级和施主能级与实验

值($E_A = 0.155\text{--}0.170\text{ eV}$, $E_D = 0.045\text{--}0.065\text{ eV}^{[6]}$)较为接近. 此外,我们可以看到由于缺陷 Cu 空位的

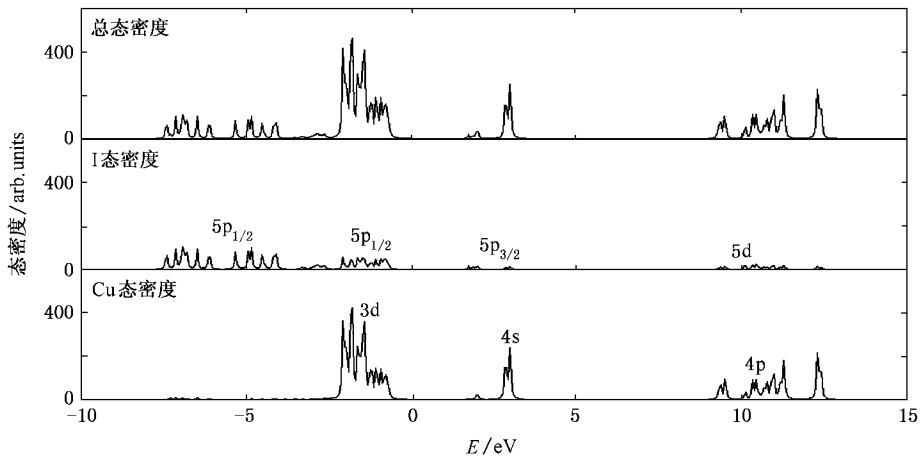


图 3 V_{Cu} 附近电子态密度分布

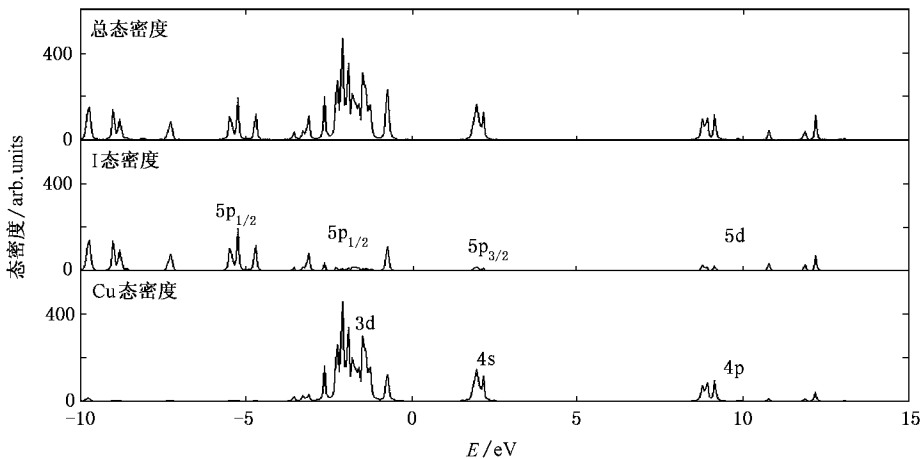


图 4 六角形间隙 I 附近电子态密度分布

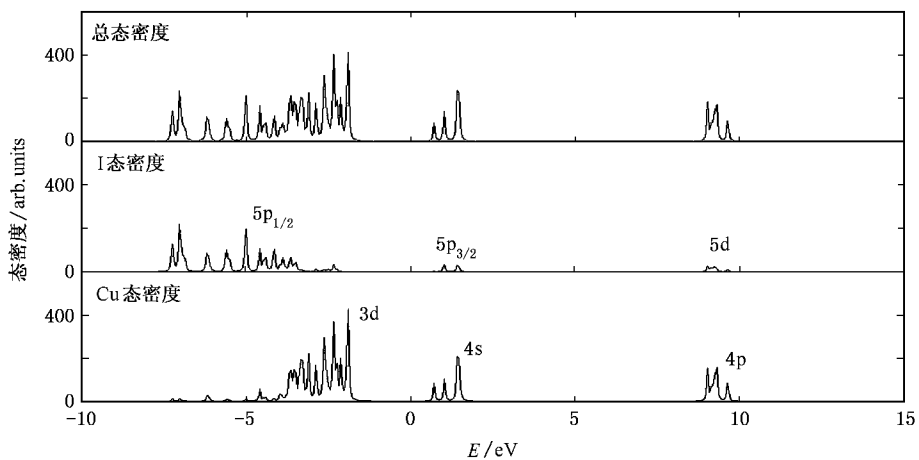


图 5 V_I 附近电子态密度分布

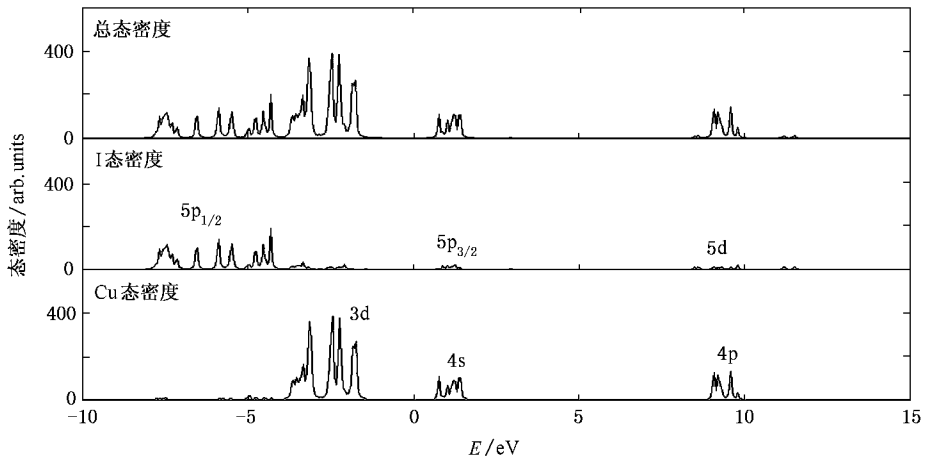


图 6 四面体间隙 Cu 附近电子态密度分布

出现, 使得其最近邻的 I 的 p 轨道上的电子态密度有所减少, 并对受主能级做出一定贡献. 而四面体间隙 Cu 的出现也使得其最近邻的 Cu 的 s 轨道上的电子态密度有所增加, 并对施主能级做出一定贡献.

我们还从能量角度出发, 进一步计算了上述受主缺陷 Cu 空位和六角形间隙 I 以及施主缺陷四面体间隙 Cu 和 I 空位的形成能, 并同时考虑到施主和受主类型及其价态的可比性. 经过计算得到, 受主 Cu 空位和六角形间隙 I 的形成能分别为 0.31 和 0.78 eV, 而施主四面体间隙 Cu 和 I 空位的形成能分别为 -1.73 和 0.33 eV. 由此看到, 缺陷 Cu 空位和四面体间隙 Cu 的形成能更低, 也更容易在晶体中形成.

我们认为, 四面体间隙 Cu 和 Cu 空位更可能成为施主和受主, 并在禁带中形成缺陷态能级即施主和受主能级. 考虑到实验室样品通常是在富 I 的环境中生长, 因此 Cu 空位应该是主要缺陷^[18, 19]. McGreevy^[20]通过分子动力学模拟 γ 态 CuI 晶体中离

子的运动, 认为 Cu^+ 最可能沿晶体 111 方向运动, 形成四面体间隙 Cu 缺陷, 并且对其导电性能产生很大影响. 对比与 CuI 结构相似的 γ -AgI 晶体, Ag 离子间隙为 γ -AgI 晶体中的主要缺陷^[21].

因此, 四面体间隙 Cu 和 Cu 空位的存在在禁带中引入施主和受主能级, 从而形成 DAP. 四面体间隙 Cu 相当于一个正电中心, Cu 空位相当于一个负电中心, 它们分别俘获一个电子和一个空穴而形成 DAP, DAP 发光就是被俘获在缺陷 DAP 上的一对束缚激子的复合发光.

5. 结 论

我们用嵌入分子团簇的相对论密度泛函理论, 对具有闪锌矿结构的 CuI 晶体的缺陷态电子结构进行了理论计算. 对不同缺陷态的电子态密度进行分析后发现, 四面体间隙 Cu 和 Cu 空位最有可能与 CuI 晶体 420—430 nm 的 DAP 复合发光有关.

[1] Lewonezuk S, Ringeissen J 1994 *Phys. Rev. B* **15** 2344
 [2] Ferhat M, Zaoui A 1996 *Phys. Lett. A* **216** 187
 [3] Boyce J B, Hayes T M, Mikkelsen J C 1981 *Phys. Rev. B* **23** 2876
 [4] Derenzo S E, Moses W 2000 *Proc. Mat. Res. Soc. :Scin. Phys. Mater.* **348** 39
 [5] Derenzo S E, Weber M J 2002 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **486** 214
 [6] Vereshchagin I K, Nikhenko V A, Stoyukhin S G 1984 *J. Lumin.* **29** 215
 [7] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864

[8] Kohn W, Sham L 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
 [9] Delley B, Ellis D E 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 1949
 [10] Chahid A, McGreevy R L 1997 *J. Phys: Condens. Matter* **19** 151
 [11] Yu Y D 1990 *Symposium of Scholar Abroad* **5** 71 (in Chinese) [俞育德 1990 外籍学者来所报告集 5 71]
 [12] Klintonberg M K, Weber M J, Derenzo D E 2003 *J. Lumin.* **102—103** 287
 [13] Burberry M S, Marchetti A P 1985 *Phys. Rev. B* **32** 1192
 [14] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
 [15] Henderson B 1972 *Defects in Crystalline Solids* (Beijing: Higher

- Education Press) p2
- [16] Liu E K , Zhu B S , Luo J S 1994 *Semi-conductor Physics* (Beijing : National Defence Industry Press) p35 (in Chinese)[刘恩科、朱秉升、罗晋生 1994 半导体物理(北京 :国防工业出版社)第 35 页]
- [17] Ellis D E , Guo J 1995 *Electronic Density Functional Theory of Molecules Clusters and Solids* (Dordrecht : Kluwer Press) p263
- [18] Gu M , Wang D X , Huang Y T *et al* 2004 *Cryst . Res . Technol .* **39** 1104
- [19] Robert J M 1945 *J . Chem . Phys .* **13** 321
- [20] McGreevy R L , Zheng-Johansson J X M 1996 *Solid State Ionics* **83** 35
- [21] Patnaik J R G 1998 *J . Phys . Chem . Solids* **59** 321

Electronic structure of intrinsic defects and mechanism of donor-acceptor pair luminescence in CuI crystal^{*}

Liu Hai-Lan¹⁾ Gu Mu^{1)†} Zhang Rui¹⁾ Xu Rong-Kun²⁾

Li Guang-Wu³⁾ Ouyang Xiao-Ping⁴⁾

1 X Pohl Institute of Solid State Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China)

2 X Institute of Nuclear Physics and Chemistry , China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China)

3 X China Institute of Atomic Energy , Beijing 102413 , China)

4 X Northwest Institute of Nuclear Technology , Xi'an 710024 , China)

(Received 11 November 2005 ; revised manuscript received 12 August 2006)

Abstract

The electronic structures of γ phase copper iodide crystal and the intrinsic point defects associated with iodine and copper have been studied with relativistic density functional theory and embedded cluster method. The simulations for point defects show that the tetrahedron interstitial copper atoms and copper vacancies may lead to the shallow donor and acceptor levels in the energy gap , which is related with the origins of the broad donor-acceptor pair recombination luminescence band 420—430 nm of CuI crystal.

Keywords : γ -CuI crystal , density functional theory , electronic structure , luminescence mechanism

PACC : 7120F , 7855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 10476018 , 10475068) and the Teaching and Research Award Program for Outstanding Young Teachers of Institution of Higer Education of China(Grant No. 2002123).

[†] E-mail : muguk@online.sh.cn