

# Co 掺杂 $MgF_2$ 电子结构和光学特性 的第一性原理研究\*

张计划 丁建文† 卢章辉

(湘潭大学物理系, 纳米物理和稀土发光研究所, 湘潭 411105)

(2008 年 7 月 20 日收到, 2008 年 9 月 22 日收到修改稿)

基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理平面波超软赝势方法, 计算了 Co 掺杂  $MgF_2$  晶体的几何结构、电子结构和光学性质. 结果表明, Co 掺杂导致  $MgF_2$  晶体结构畸变, 可能发生一种四方和斜方型结构相变. 由于 Co 原子的加入, 体系的禁带宽度减小, 可观察到半导体—金属性转变. 计算也表明, Co 掺杂对静态介电常数和光吸收系数有重要调制作用, 所得结果与最近实验测量很好相符, 揭示了 Co : $MgF_2$  体系在光学元器件方面的潜在应用.

关键词: 密度泛函理论(DFT), 第一性原理, 超软赝势, Co 掺杂  $MgF_2$

PACC: 7110, 7360P, 7840G, 7855E

## 1. 引言

氟化镁( $MgF_2$ )是一种重要的固体激光器发光介质, 可制作光学棱镜、透镜和窗口等光学元件. 大尺寸紫外级氟化镁单晶可用于光通讯系统以及军工领域<sup>[1]</sup>. 高纯度氟化镁镀膜材料是光学透镜、激光元件、集成光学和光纤通讯等领域的重要光学镀膜材料. 特别是近年来, 随着光学镀膜材料开发和利用的进一步深入, 氟化镁镀膜材料作为重要原料已被应用于纸币的防伪技术. 作为非常规催化剂载体, 也使得  $MgF_2$  成为人们十分关注的研究对象<sup>[2]</sup>.  $MgF_2$  在很宽的频率范围内有很高的透过率, 在 600—1300  $cm^{-1}$  范围内没有特征吸收带, 方便用多种测试方法分析所承载的氧化物催化剂(如过渡金属原子氧化物、杂多酸类等)的结构. 同时,  $MgF_2$  载体可以阻止氟氯化碳(CFC)的液态脱氟作用, 可以使催化过程的选择性得到更好的控制. 此外, 从环保的角度出发,  $MgF_2$  可以使有机化合物的液态脱硫、消除氧化氮以及催化氧化 CO 等方面的催化剂获得很好的催化活性. 因而氟化镁及其相关材料越来越受到人们的普遍重视<sup>[3,4]</sup>.

为调控和利用其优异性能, 氟化镁的调制掺杂也成为了最近研究的一个热点. 例如, 谢林华等利用顺磁共振(EPR)超精细常数  $A_S$  确定键长的方法和半自洽场 d 轨道理论, 对  $MgF_2$  掺杂  $Mn^{2+}$  光谱和 EPR 超精细常数做出了统一的解释, 得到室温下体系杂质中心 Mn—F 的键长<sup>[5]</sup>. 特别是掺钴氟化镁(Co : $MgF_2$ )可以制作成激光器件, 掺钴氟化镁激光器是目前调谐范围最宽的固体可谐调激光器, 可在低温和室温条件下工作, 能以连续和脉冲重复率等多种方式运转, 在大气遥感、激光医疗和光谱学等领域均有重要应用<sup>[6]</sup>, 因而吸引了人们广泛的关注. 侯碧辉等利用 THz 时域光谱技术对  $MgF_2$  晶体和 Co : $MgF_2$  晶体进行研究, 发现 Co 的掺杂使晶格吸收带向低频移动, 并给出了  $MgF_2$  和 Co : $MgF_2$  两种晶体样品在 0.5—2.5 THz 的介电函数的实部<sup>[7]</sup>. Moulton 研究小组成功研究了室温高能 Co : $MgF_2$  激光器<sup>[8]</sup>. Welford<sup>[9]</sup>等报道了从 1.60  $\mu m$  到 2.30  $\mu m$  和从 1.75  $\mu m$  到 2.50  $\mu m$  连续调谐的脉冲激光输出, 其中包括了峰值 1.93  $\mu m$ 、为人体组织所吸收的谱带. 该波长激光对人体组织的穿透深度浅、定位精确、损伤小, 在临床治疗中具有广阔的应用前景. 因此,  $MgF_2$  和 Co : $MgF_2$  晶体及其激光器件引起了人们的特别兴

\* 国家自然科学基金(批准号:10674113), 教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号:NCE1-06-0707), 全国优秀博士学位论文基金(批准号:200726)和湖南省教育厅研究基金(批准号:06A071)资助的课题.

† E-mail: jwding@xtu.edu.cn

趣<sup>[10,11]</sup>.然而,理论研究方面,Co:MgF<sub>2</sub>的结构和光学性质的研究很少有报道,其结构与性能的关联及其相互影响机理有待深入探索.

本文利用第一性原理平面波超软赝势方法,研究了MgF<sub>2</sub>和Co:MgF<sub>2</sub>晶体的几何结构、电子能带结构及其光学性质,探索了禁带宽度、光的吸收系数和静态介电常数随Co掺杂量的变化规律和特征,所得结果与实验观察较好的相符.相关工作对MgF<sub>2</sub>和Co:MgF<sub>2</sub>晶体的制备及相关材料在激光器件方面的应用均有一定指导作用.

## 2. 结构模型与理论方法

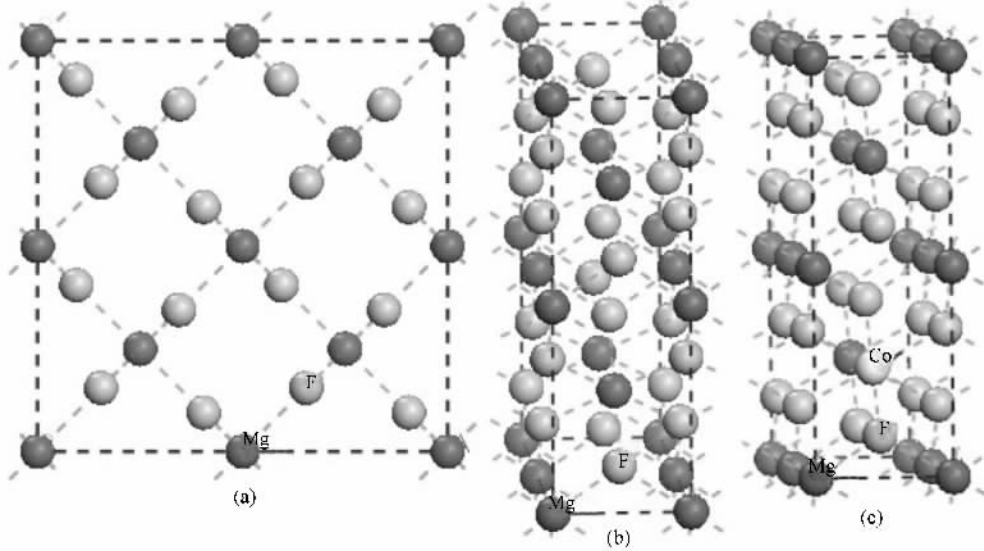


图1 沿晶胞  $a, b$  基矢方向扩展两个单位后得到 MgF<sub>2</sub>( $2 \times 2 \times 1$ )超原胞 (a)MgF<sub>2</sub>超原胞(俯视图)(b)MgF<sub>2</sub>超原胞(透视图)(c)Co<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>F<sub>2</sub>超原胞(透视图)

### 2.2. 理论方法

本文采用基于第一性原理计算的密度泛函理论(density functional theory)结合平面波赝势方法的Castep<sup>[13,14]</sup>(cambridge serial total energy package)软件包.计算中,采用周期性边界条件,用广义梯度近似(GGA)的PBE来处理电子间的交换关联能,而电子波函数则通过平面波基矢组扩展,并且采用超软赝势<sup>[15]</sup>(ultrasoft pseudopotential)描述离子实与价电子之间的相互作用势,选取Co, Mg, F各原子的价电子组态分别为Co-3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>, Mg-2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>, F-2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>, 一个Co原子的初始自旋极化设置为3.在倒易 $K$ 空间中,平面波截断能  $E_{\text{cut}} = 300$  eV,迭代过程中的收敛精度为

### 2.1. 结构模型

理想MgF<sub>2</sub>是四方红宝石结构,属于 $P42/mn$ 空间群,晶格常数  $a = b = 0.4615$  nm,  $c = 0.3043$  nm<sup>[12]</sup>,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .本文计算中采用的MgF<sub>2</sub>( $2 \times 2 \times 1$ )超原胞模型,如图1所示.超原胞模型由4个MgF<sub>2</sub>单胞组成,每个MgF<sub>2</sub>单胞包含2个Mg原子和4个F原子,一共24个原子.当其中一个Mg原子被Co原子取代时,形成Co<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>F<sub>2</sub>三元合金.在超原胞中,改变取代Mg原子的Co原子数目,即可得到不同量Co掺杂的Co <sub>$x$</sub> Mg <sub>$1-x$</sub> F<sub>2</sub>三元合金(如  $x = 0.125, 0.250$ ).

$2 \times 10^{-5}$  eV/原子,作用在每个原子上的力不大于0.1 eV/Å,内应力不大于0.1 GPa.全布里渊区域的求和使用 $4 \times 4 \times 2$ 的Monkhorst-pack型 $K$ 点网络.能量计算都在倒易空间中进行,获得优化晶胞的结构,再优化内坐标,在此基础上进一步计算电子结构等性质.

根据获得的电子能带结构,可以进一步计算研究其光学特性.在线性响应范围内,固体的宏观光学响应函数通常可用复折射率  $N(\omega) = n(\omega) + iP(\omega)$  来描述,或者由光的复介电常数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  来描述,其中  $\epsilon_1 = n^2 - P^2$ ,  $\epsilon_2 = 2nP$ .根据直接跃迁概率的定义和克拉默斯-克勒尼希(Kramers-Kronig)色散关系可以推导出晶体介电函数  $\epsilon(\omega)$ ,

折射率  $N(\omega)$  以及吸收率  $\eta$  等<sup>[16]</sup> 相关公式如下:

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3 k \frac{2}{2\pi} |e \cdot M_{CV}(K)|^2 \times \alpha [E_C(k) - E_V(k) - \hbar\omega], \quad (1)$$

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3 k \frac{2}{2\pi} \times \frac{|e \cdot M_{CV}(K)|^2}{[E_C(K) - E_V(K)]} \times \frac{\hbar^3}{[E_C(K) - E_V]^2 - \hbar^2 \omega^2}, \quad (2)$$

$$n(\omega) = (1/\sqrt{2}) [( \epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 )^{1/2} + \epsilon_1 ]^{1/2}, \quad (3)$$

$$K(\omega) = (1/\sqrt{2}) [( \epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 )^{1/2} - \epsilon_1 ]^{1/2}, \quad (4)$$

$$\eta = 4\pi K(\omega) \lambda_0, \quad (5)$$

其中 C 和 V 分别表示导带和价带,  $E_C(k)$  和  $E_V(k)$  分别为导带和价带上的本征能级. BZ 为第一布里渊区,  $|e \cdot M_{CV}(K)|^2$  为动量跃迁矩阵元,  $\omega$  为角频率,  $\lambda_0$  为光在真空中的波长. 这些基本关系反映了能级间电子跃迁产生光谱的发光机理, 是分析晶体能带结构和光学性质的理论依据. 由此, 我们可以计算研究 MgF<sub>2</sub> 和 Co:MgF<sub>2</sub> 晶体及其相关材料的光学性质.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 理想 MgF<sub>2</sub> 晶体

基于实验的晶格参数, 我们搭建了 MgF<sub>2</sub> 超原胞, 然后优化其几何结构. 结构优化后体系处于最稳态, 对应超原胞的晶格结构参数如表 1 所示. 由表 1 可以看出, 优化后得到  $a/c$  的值为 1.562 与实验值 1.517 偏差约为 3%. 这表明所选择的计算参数可靠. 然后, 基于优化的几何结构, 进一步计算了 MgF<sub>2</sub> 晶体的能带结构, 结果如图 2 所示. 其结果与 Catti 等使用哈特里-福克(Hartree-Fock)近似的计算结果一致<sup>[17]</sup>. MgF<sub>2</sub> 的禁带宽度最窄的地方出现在  $\Gamma$  点处, 为直接带隙. 在  $\Gamma$  点导带(CBs)与价带(VBs)之间带隙的宽度为 6.97 eV, 该值与实验值 10.08 eV<sup>[18]</sup> 相比较有些偏小. 这主要是由于广义梯度近似(GGA)存在的普遍性问题, 使得  $E_g$  计算值偏低<sup>[19,20]</sup>. 为减小带隙的偏小对相关性质计算的影响, 通常采用剪刀因子的方法<sup>[21-23]</sup>. 本文计算中同样采用这种方法, 所取的剪刀因子值为计算值(6.97 eV)与实验值(10.08 eV)间的差值 3.11 eV.

表 1 不同量 Co 掺杂下 Co<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub> 晶格常数

结构参数	MgF <sub>2</sub>		Co <sub>0.125</sub> Mg <sub>0.875</sub> F <sub>2</sub>	Co <sub>0.25</sub> Mg <sub>0.75</sub> F <sub>2</sub>
	理论值	实验值		
$a/\text{nm}$	0.4837	0.4615	0.4851	0.4867
$c/\text{nm}$	0.3096	0.3043	0.3090	0.3124
$c/a$	0.640	0.659	0.637	0.642
$V_0/\text{nm}^3$	0.072427	0.064814	0.072727	0.073987
$\alpha/\beta/\gamma$	90°/90°/90°	90°/90°/90°	90°/90°/89.6°	90°/90°/89.99°

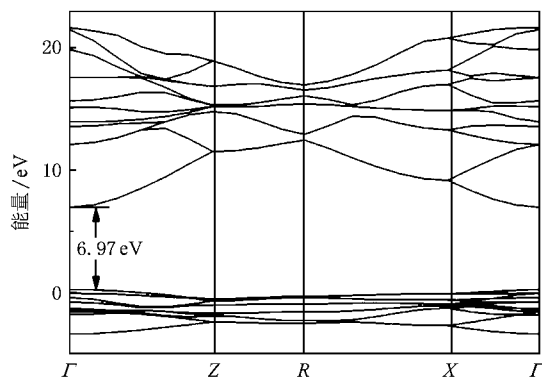


图 2 MgF<sub>2</sub> 的能带结构图

### 3.2. Co:MgF<sub>2</sub> 晶体

#### 3.2.1. Co<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub> 的几何结构

通过计算, 我们得到了不同 Co 掺杂下 Co<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub> ( $x = 0.125, 0.25$ ) 的优化结构. 为便于比较, 掺杂 Co 前后的晶格常数一同在表 1 中列出. 从表 1 可以看出, Co 的掺入对 MgF<sub>2</sub> 的晶格常数影响不大. 不过, 由于 Co<sup>2+</sup> 的离子半径 0.072 nm 稍大于 Mg<sup>2+</sup> 的离子半径 0.066 nm, Co 以代位的形式掺杂时超晶胞的体积会有所增加. 尽管  $\alpha$  和  $\beta$  基本保持不变, 但 Co 的掺入导致  $\gamma$  有明显的变化.  $x = 0.125$  时,  $\gamma$  由原来的 90° 减小为 89.60°, 而  $x = 0.250$  时又有所增加, 变为 89.99°. 这揭示 Co 掺杂可能导致体系发生类似四方(tetragonal)和斜方(rhombic)型结构转变.

表 2 示出了不同掺杂浓度时, 结构优化后 Co:MgF<sub>2</sub> 的键角和键长变化. 当  $x = 0.125$  时, Co—F 键的键长相对原结构中 Mg—F 有所增加. 有趣的是, 尽管  $\gamma$  有所变化, 但  $\text{Cd}(1/2, 1/2, 1)$  与它的最近邻 F 和次近邻 F' 的键角  $\angle\text{FCdF}'$  仍为 90°, 保持不变. 这可能是 Co<sup>2+</sup> 离子和 Mg<sup>2+</sup> 半径相当, Co 替代掺杂后, 沿

化学键轴线的伸缩振动有所改变,导致键长发生变化<sup>[24]</sup>.不过,Co 替代并没有改变各原子相对位置,因而可维持各原子相对平衡,保持键角不变.当  $x = 0.250$  时,结构优化后,除了 Co—F 键的键长有所增加,可以看出 Co 与它的最近邻 F 和次近邻 F' 的键角  $\angle FCoF'$  发生了明显改变,由  $90^\circ$  变为了  $90.38^\circ$ ,出

现明显的结构畸变.这是因为 Co 含量的增加,Co 原子与 Co 原子之间的作用增强,因而改变了原体系的空间平衡结构,导致可能的结构畸变.这种结构的改变可能揭示了掺杂体系特殊的电子结构和光学性质.

表 2 不同量 Co 掺杂下(1/2, 1/2, 1)位置原子与最近邻和次近邻的键角和键长(单位: nm)

	MgF <sub>2</sub>		Co <sub>0.125</sub> Mg <sub>0.875</sub> F <sub>2</sub>		Co <sub>0.250</sub> Mg <sub>0.750</sub> F <sub>2</sub>	
	优化前	优化后	优化前	优化后	优化前	优化后
键长 X—F	0.1974	0.2036	0.1974	0.2048	0.1974	0.2088
键长 X—F'	0.2034	0.2099	0.2034	0.2059	0.2034	0.2093
键角 $\angle FXF'$	$90^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$	$90.38^\circ$

注: X = Mg 或 Co, F 代表 X 的最近邻, F' 代表 X 的次近邻.

### 3.2.2. Co<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub> 的电子结构

由于 Co 的加入, Co<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub> 合金的几何结构发生了畸变,其电子结构将出现相应的变化.我们计算了 Co 原子取代不同位置的 Mg 原子和不同量 Co 掺杂时的优化结构和电子结构.结果表明,不同的取代位置对电子结构的影响不大,所得的结果是定性一致的.当一个 Mg 原子被取代时,  $x = 0.125$ , 对应的系统为 Co<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>F<sub>2</sub>. 以 Co 原子取代(1/2, 1/2, 1)位置的 Mg 原子为例,图 3 所示为其能带图.从图 3 可以看出,自旋向上的能隙为 3.73 eV,但相比于未掺杂且不考虑自旋时 6.97 eV 的能隙,能隙明显变小.对应自旋向下的带却没有能隙,显然,体系发生了半导体—金属性转变.该结果与 Ti 掺入 ZnO 的情况十分类似<sup>[25]</sup>.这是因为 Co 原子的掺入引入了 d 电子态,自旋极化向下的 d 电子能级在费米面附近扩展为能带,费米面处于该能带中,因而没有能隙.在图

4 中,我们进一步计算了 Co<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>F<sub>2</sub> 中不同轨道的分波态密度.图 5 则分别示出了 Co<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>F<sub>2</sub> 中不同原子的分波态密度.比较图 4 和图 5,可以看出:  $-8 \sim -3$  eV 附近的峰值主要来源于 F 的 2p 轨道的贡献,而 Co 的 3d 轨道和 Mg 的 3s 轨道的贡献较少.  $-3 \sim 0$  eV 附近的峰值主要来源于 Co 自旋向上的 3d 轨道和 F 自旋向上 2p 轨道的贡献,Co 的 3d 轨道贡献大于 F 的 2p 轨道.费米面上的带主要来源于 Co 自旋向下的 3d 轨道的贡献. 5 eV 以上的导带主要来源于 Co 的 4s 轨道和 Mg 的 2p, 3s 轨道的贡献.此外,比较图 5(c) 和(d)中 Co 的最近邻 F 和次近邻 F' 的分波态密度,可以看出 Co 的掺入对最近邻 F 产生重要影响, F 的 2p 轨道对应的态密度峰出现劈裂,费米能附近出现了附加的小峰.对于次近邻 F', 其 2p 轨道对应的态密度峰很少受影响,但费米能附近依然出现了附加的小峰.

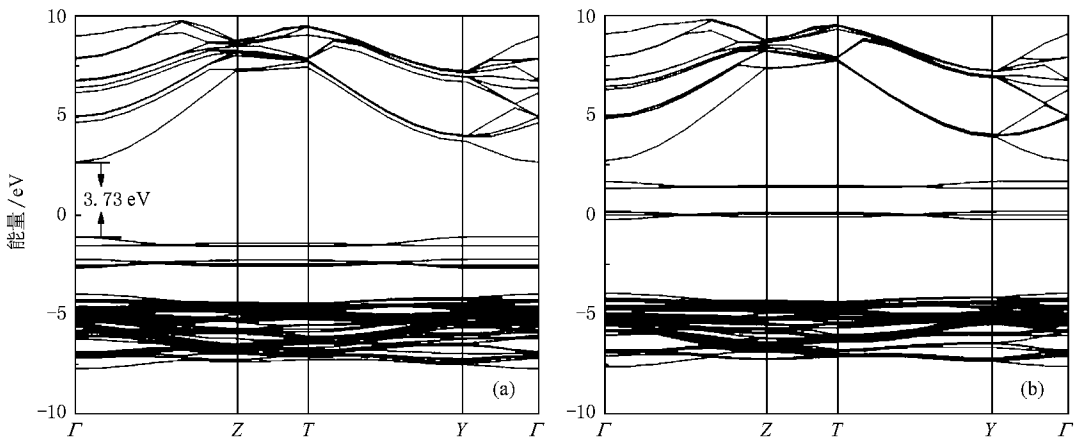


图 3 Co<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>F<sub>2</sub> 能带图 (a)自旋向上,直接带隙  $E_g = 3.73$  eV (b)自旋向下,没有带隙

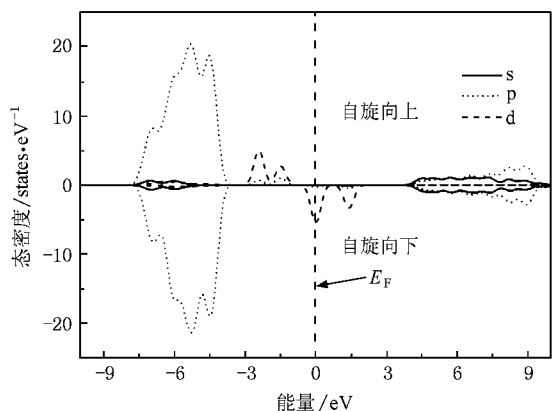


图 4 Co<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>F<sub>2</sub> 不同轨道的分波态密度

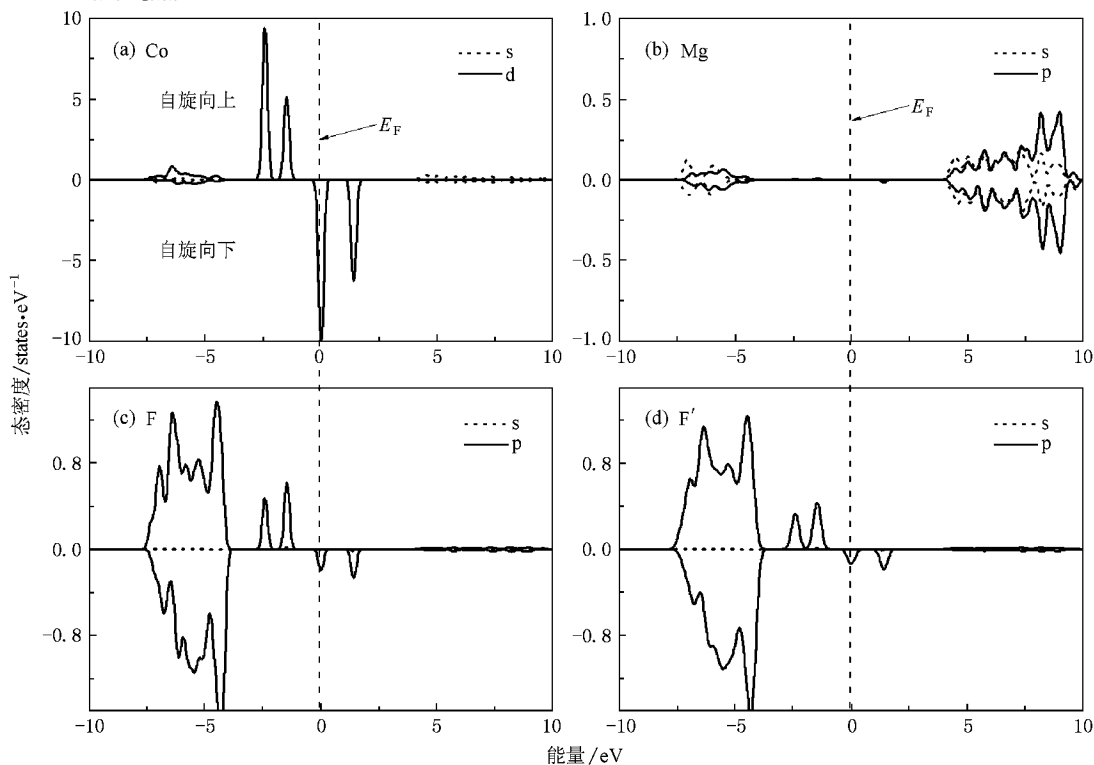


图 5 Co<sub>0.125</sub>Mg<sub>0.875</sub>F<sub>2</sub> 不同原子分波态密度 (a) Co (b) Mg (c) Co 最近邻 F (d) Co 次近邻 F'

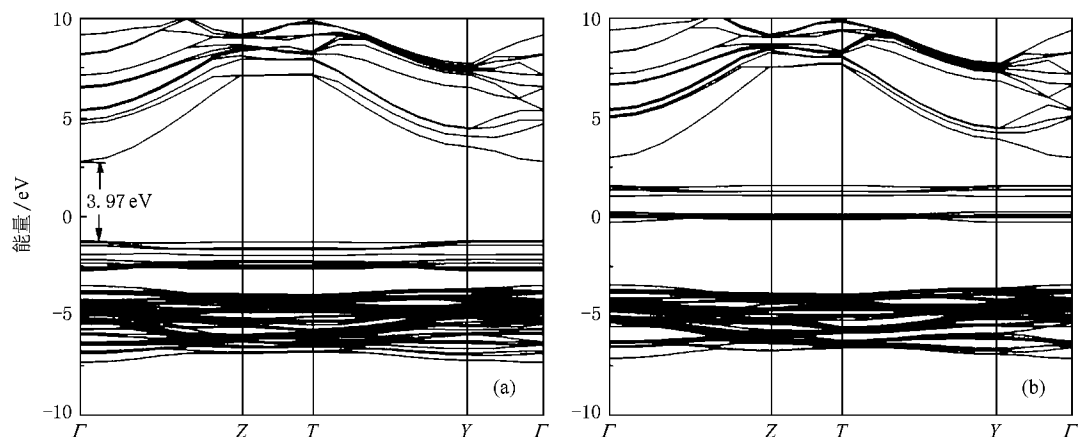


图 6 Co<sub>0.250</sub>Mg<sub>0.750</sub>F<sub>2</sub> 能带图 (a) 自旋向上, 直接带隙  $E_g = 3.97$  eV (b) 自旋向下, 没有带隙

图 6 示出了  $x = 0.250$  时  $\text{Co}_{0.250}\text{Mg}_{0.750}\text{F}_2$  的能带图. 比较图 3 和图 6, 可以看出, 对应自旋向上的能带存在  $3.97$  eV 的能隙, 比  $x = 0.125$  时的能隙有所增加. 对应自旋向下的带没有能隙, 显然, 这时体系仍可能发生半导体—金属性转变. 此外, 图 6 所示体系的能带比图 3 有所展宽. 这是因为, 随着 Co 含量的增加, 费米面附近自旋向下的 d 电子能带密集, 态密度相应增加, 而电子间相互作用导致能带展宽. 这些结果表明 Co 的加入对体系的能带结构, 特别是费米面附近的能带结构有重要调制作用, 因而对体系的光学性质有十分重要的影响.

### 3.2.3. $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{F}_2$ 的光学性质

为探索 Co 掺杂  $\text{MgF}_2$  晶体的光学性质, 根据所获得的能带结构, 我们进一步计算了其介电函数和吸收系数等参量.

图 7 示出了不同掺杂浓度下  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{F}_2$  沿 (100) 极化方向的介电函数实部. 从图中可以得出, 由于 Co 的加入, 在高频端的峰被抹平, 介电函数实部明显减小, 在低频端却出现了复杂的峰值结构. 更有趣的是, 从图中可以看出, 对应掺杂浓度  $x = 0, 0.125, 0.250$ , 体系的静态介电常数  $\epsilon(0)$  分别为 1.728, 1.412 和 7.266. 当  $x = 0.125$  时, 静态介电常数有所减小, 当  $x = 0.250$  时, 静态介电常数将近是  $\text{MgF}_2$  晶体 ( $x = 0$ ) 的 4 倍. 这些结果表明, Co 掺杂对静态介电常数有重要调制作用, 高浓度掺杂有可能获得极高的静态介电常数. 高的静态介电常数则意味着高的折射系数<sup>[26]</sup>, 在光学元件方面将有重要的应用前景.

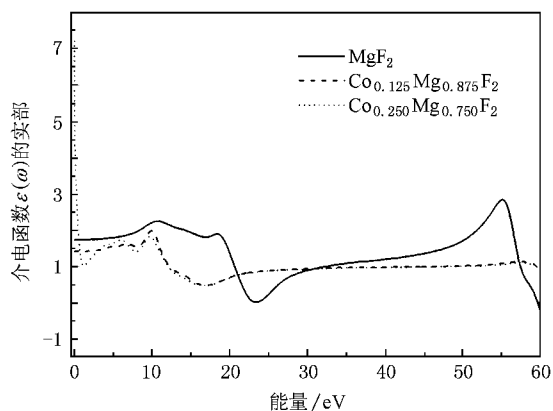


图 7 不同量 Co 掺杂下  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{F}_2$  介电函数的实部

图 8 进一步示出了不同掺杂浓度下  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{F}_2$  沿 (100) 极化方向上的光吸收系数. 当  $x = 0$  时, 光吸收系数的低频区峰值在 22.13 eV 处, 而高频区峰值在 60.67 eV 处. 在峰值以外其他区域吸收系数很快衰减, 在可见光区域, 吸收系数基本为 0, 表明该材料是透明的, 这和实验观察结果一致<sup>[7]</sup>. 当  $x = 0.125$  时, 由于掺杂, 导致对称性破缺, 在高频区的劈裂峰被平滑成一个峰, 并且其峰值明显减小, 峰位

向低频方向移动. Co 的掺入, 使吸收峰向低频移动, 这也和实验的结果一致<sup>[7]</sup>. 峰位的移动主要是因为掺杂体系的基态<sup>4</sup> $T_1$  和第一激发态<sup>4</sup> $T_2$  有不同的 d 电子结构, 且 3d 电子同晶格具有很强的相互作用, 从而产生宽的斯托克斯 (Stokes) 频移吸收<sup>[27]</sup>. 当 Co 掺入量较大时 ( $x = 0.25$ ), 从图 8 中插图可以看出, 低频区的吸收系数没有明显改变, 但在高频区峰值比  $x = 0.125$  时有所减小, 其峰位向高频方向有所移动. 这些结果表明, Co 掺杂对  $\text{MgF}_2$  晶体的光学性质有重要调制作用. 这使得人为控制和调节 Co :  $\text{MgF}_2$  晶体的光学性质成为可能, 因而在光学功能器件方面有重要应用前景.

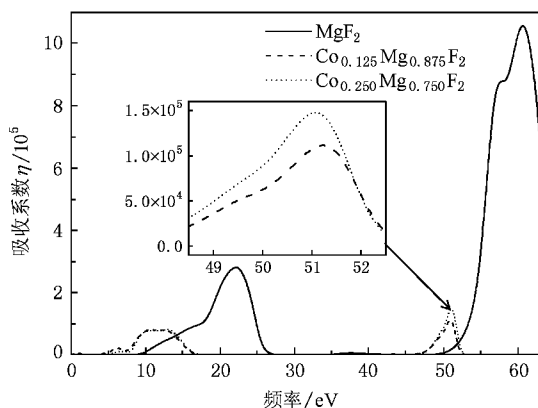


图 8 不同量 Co 掺杂下  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{F}_2$  的光吸收系数

## 4. 结 论

基于密度泛函理论 GGA 的超软赝势能带计算方法, 研究了  $\text{MgF}_2$  和 Co :  $\text{MgF}_2$  晶体的几何结构、电子结构和光学性质. 计算结果表明, 在 Co 取代 Mg 掺杂的情况下,  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{F}_2$  的晶格常数随 Co 含量的增加而增加, 键角改变, 揭示了一个可能的结构畸变甚或结构相变. 由于 Co 原子的加入, 体系的禁带宽度减小, 可观察到半导体—金属性转变. 基于获得的能带结构, 进一步计算研究了掺杂 Co 后体系的光学性质. 结果表明, Co 掺杂对体系的介电函数和吸收系数等有重要调制作用. 所得结果对相关材料的制备及其在激光器件方面的应用具有理论指导作用.

[1] Deng C Y, He D W, Zang W D, Wang Y S, Kang K, Huang X W 2004 *Chin. Phys.* **13** 473

[2] Maria W, Michal Z, Mariusz P 2003 *J. Fluorine Chemistry* **120** 1

[3] Wevers M A C, Schön J C, Jansen M 2001 *J. Phys. A : Math.*

- Gen.* **34** 4041
- [ 4 ] Barker A S , Jr 1964 *Phys. Rev.* **136** A1290
- [ 5 ] Xie L H , Qiu M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5845 [ in Chinese ] 谢林华、丘 岷 2005 物理学报 **54** 5845 ]
- [ 6 ] Cui Y B , Jiang Y Y , Ji Y F 1995 *Optoelectronic Technology & Information* **8** ( in Chinese ) [ 崔益本、姜芸芸、纪玉峰 1995 光电技术与信息 **8** 6 ]
- [ 7 ] Hou B H , Shao M , Xu X L , Wang L , Wang G Y , Fan Z D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1370 [ in Chinese ] 侯碧辉、邵 萌、徐新龙、汪 力、王吉有、范志达 2007 物理学报 **56** 1370 ]
- [ 8 ] Rines D M , Moulton P F , Welford , Rines G A 1994 *Opt. Lett.* **19** 9
- [ 9 ] Welford D , Moulton P F 1988 *Opt. Lett.* **13** 975
- [ 10 ] Moulton P F , Mooradian A 1979 *Appl. Phys. Lett.* **35** 838
- [ 11 ] Di L A 2003 *Optics and Laser in Engineering* **39** 309
- [ 12 ] Vidal-Valat G , Vidal J P , Zenyen M E , Kurrkisuonio K 1979 *Acta Crystallogr. Sect. B* **35** 1584
- [ 13 ] Segall M D , Lindan J D P , Probert M J , Pickard C J , Hasnip P J , Clark S J , Payne M C 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 2717
- [ 14 ] Payne M C , Teter M P , Allan D C 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [ 15 ] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [ 16 ] Shen X C 1992 *The Spectrum and Optical of Semiconductor* ( Beijing : Science Press ) p76 [ in Chinese ] 沈学础 1992 半导体光谱和光学性质( 第二版 ) [ 北京 科学出版社 第 76 页 ]
- [ 17 ] Catti M , Pavese A , Dovesi R , Roetti C , Causà M 1991 *Phys. Rev. B* **44** 3509
- [ 18 ] Simanovskii D M , Schwetman H A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 107601
- [ 19 ] Xu L , Tang C Q , Dai L , Tang D H , Ma X G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1048 [ in Chinese ] 徐 凌、唐超群、戴 磊、唐代海、马新国 2007 物理学报 **56** 1048 ]
- [ 20 ] Osuch K , Lombardi E B , Gebicki W 2006 *Phys. Rev. B* **73** 75202
- [ 21 ] Godby R W , Schluter M , Sham L J 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 2415
- [ 22 ] Lin Z S , Alexander O , Richard M L , Payne M C 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 20948
- [ 23 ] Tian H F , Liu B C 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 17866
- [ 24 ] Chang J H , Dong Q G 2001 *Theory and Resolution of Spectroscopy* ( Beijing : Science Press ) p61—63 [ in Chinese ] 常建华、董绮功 2001 波谱原理及解析( 北京 科学出版社 第 61—63 页 ]
- [ 25 ] Osuch K , Lombardi E B , Gebicki W 2006 *Phys. Rev. B* **73** 075202
- [ 26 ] Shang D M , Li Z O , Ching W Y 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 5046
- [ 27 ] Zhang Z M , Cui Y B , Wang Z , Li F L , Yao K , Hou B H 1999 *Chinese Journal Quantum Electronics* **16** 147 [ in Chinese ] [ 张增明、崔益本、王 震、李福利、姚 磊、侯碧辉 1999 量子电子学报 **16** 147 ]

## First-principles study of electrical structures and optical properties of Co :MgF<sub>2</sub> crystal \*

Zhang Ji-Hua Ding Jian-Wen<sup>†</sup> Lu Zhang-Hui

( Department of Physics & Institute for Nanophysics and Rare-earth Luminescence , Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China )

( Received 20 July 2008 ; revised manuscript received 22 September 2008 )

### Abstract

Based on the density functional theory , the geometries , electrical structures and optical properties of Co-doped MgF<sub>2</sub> system ( Co :MgF<sub>2</sub> ) are studied by first-principles ultra-soft pseudopotential plane-wave approach. With Co-doping increasing , a tetragonal-rhombic structural transition is obtained in Co :MgF<sub>2</sub>. The band gap decreases with increasing Co-doping , and a semiconductor-conductor transition is observed. Also , the calculations show that the static dielectric constant and the absorption coefficient can be remarkably modulated by Co-doping , indicating the potential applications of Co :MgF<sub>2</sub> optical system.

**Keywords** : density functional theory ( DFT ) , first-principles , ultra-soft pseudo potential , Co :MgF<sub>2</sub>

**PACC** : 7110 , 7360P , 7840G , 7855E

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10674113 ) , the Program for New Century Excellent Talents in University ( Grant No. NCET-06-0707 ) , the Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation of China ( Grant No. 200726 ) , and Partially by Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department ( Grant No. 06A071 ) .

<sup>†</sup> E-mail : jwding@xtu.edu.cn