

doi:10.3788/gzxb20184707.0716001

# LuPO<sub>4</sub> 晶体中 F 心和 F<sup>+</sup> 心的光谱性质模拟计算

李金<sup>1</sup>, 刘廷禹<sup>1,2</sup>, 付明雪<sup>1</sup>, 鲁晓晓<sup>1</sup>

(1 上海理工大学 理学院, 上海 200093)

(2 上海市现代光学重点实验室, 上海 200093)

**摘 要:** 基于密度泛函理论下的广义梯度近似结合平面波赝势方法计算得到 LuPO<sub>4</sub> 晶体的缺陷形成能, 对带电缺陷与其镜像之间周期性库伦作用进行修正, 得到比较精确的不同带电态的氧空位缺陷形成能, 并利用杂化泛函方法修正带隙和带边, 考虑电子声子耦合作用结合缺陷形成能构建光谱. 对比 LuPO<sub>4</sub>:Nd 的实验结果与计算结果, 发现 F 心的吸收峰与 Nd<sup>3+</sup> 的 5d—4f 发射峰重叠(位于 189 nm), 表明 LuPO<sub>4</sub>:Nd 中光产额较低的原因与 F 心的存在有密切关系.

**关键词:** 第一性原理; LuPO<sub>4</sub> 晶体; F 心; 电子声子耦合; FNV 修正

中图分类号: O649

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)07-0716001-7

## Optical Properties Simulating Calculation of the F or F<sup>+</sup> Center in LuPO<sub>4</sub> Crystal

LI Jin<sup>1</sup>, LIU Ting-yu<sup>1,2</sup>, FU Ming-xue<sup>1</sup>, LU Xiao-xiao<sup>1</sup>

(1 College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

(2 Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** The defect formation energy of LuPO<sub>4</sub> crystal is calculated by generalized gradient approximation combined with plane wave pseudo-potential based on density functional theory. The periodic arrangement of the defect introduces artificial interactions is corrected. The oxygen vacancy defect formation energy in different charged states is obtained accurately, and band gap is modified through Hybrid functional. The optical line shapes are described by the defect formation energy and electron-phonon coupling. The comparison of LuPO<sub>4</sub>:Nd experimental and calculated results shows the absorption peak of F center are superimposed on Nd<sup>3+</sup> 5d—4f emission (located at 189 nm). It is inferred that F center is found to be responsible for the limited light yield in LuPO<sub>4</sub>:Nd.

**Key words:** First principles; LuPO<sub>4</sub> crystal; F center; Electron-phonon coupling; FNV correction

**OCIS Codes:** 160.2220; 300.1030; 300.2140

## 0 引言

LuPO<sub>4</sub> 晶体具有高熔点、耐腐蚀、结构以及化学性能稳定等特点<sup>[1]</sup>. LuPO<sub>4</sub> 在掺 Nd<sup>3+</sup> 后(Nd<sup>3+</sup> 占据 Lu<sup>3+</sup> 的位置)在短波段有快发光(189 nm), 该发光源于 Nd<sup>3+</sup> 离子的 5d—4f 的跃迁. 这种材料非常适合做闪烁晶体, 同时也十分适合做辐射探测器, 例如光感气体 Tetrakis-dimethylamino-Ethylene (TMAE)、Triethylamine (TEA) 或者对真空紫外光子敏感的光阴极<sup>[2]</sup>. 然而光产额低、存在慢发光成分等问题限制了它的应用<sup>[3]</sup>.

基金项目: 国家自然科学基金(No.61675132)资助

第一作者: 李金(1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为半导体材料晶体缺陷. Email: 995084819@qq.com

导师(通讯作者): 刘廷禹(1965—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为功能晶体及表面的缺陷和色心理论及应用、第一性原理理论与应用.

Email: liutyxj@163.com

收稿日期: 2018-01-10; 录用日期: 2018-04-02

<http://www.photon.ac.cn>

WISNIEWSKID 团队<sup>[4]</sup>发现  $\text{LuPO}_4$  : Nd 材料的厚度对 192 nm 附近的光产额影响很大,即较厚样品的光产额远低于较薄的样品.这一现象被解释为样品从入射面被激发,发射的光被自身吸收,样品越厚自吸收也就越强,这也预示晶体内部存在未知的缺陷.同时通过实验还观测到了大量的慢发光成份.这种滤光现象以及慢发光现象同样出现在  $\text{LuAlO}_3$  : Ce 和  $\text{YAlO}_3$  : Ce 中<sup>[5]</sup>,被认为与存在氧空位有关<sup>[6-7]</sup>,其中慢发光被认为是与  $\text{RE}^{3+}$  离子( $\text{Lu}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ )和  $\text{Al}^{3+}$  的反位以及氧空位( $\text{V}_\text{O}$ )有关<sup>[8]</sup>.ZORENKO Y V 等<sup>[9]</sup>通过测量荧光光谱发现几百纳秒的慢发光成分与反位以及空位缺陷有关,并观测到缺陷的发射与  $\text{Ce}^{3+}$  的吸收重叠.推测慢发光成分可能是由于激发能量被反位以及空位缺陷吸收,再通过非辐射的能量转移到  $\text{Ce}^{3+}$ ,被  $\text{Ce}^{3+}$  吸收的能量再次发射出来,这个过程延长了发光时间.另一种慢发光的说法是能量激发晶体产生激子,氧空位有关的缺陷转变能级靠近导带底附近,作为一个电子陷阱影响  $\text{Ce}^{4+}$  的复合发光产生慢发光成分<sup>[10-11]</sup>.同时 ZORENKO Y V 等<sup>[12]</sup>通过测量 YAP 中 F 心以及  $\text{F}^+$  心的激发谱发现其与  $\text{Ce}^{3+}$  的 4f—5d 的激发谱峰值靠得很近,表明 F 或者  $\text{F}^+$  作为一个潜在陷阱将抓住导带底的电子再转移给  $\text{Ce}^{4+}$  产生慢发光成分.

用第一性原理模拟计算  $\text{LuPO}_4$  晶体中 F 心以及  $\text{F}^+$  心的光谱,首先需要解决周期边界条件下,带电缺陷的静电相互作用对计算缺陷形成能产生的影响.用密度泛函理论计算缺陷转变能级很不准确,是由于存在局域密度近似(Local Density Approximation, LDA)、广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)计算的带隙问题以及计算过程中引入的周期边界条件,使得缺陷也周期性地重复出现,如果超晶胞不是足够大,计算体系的缺陷浓度会远大于实际晶体<sup>[13]</sup>.真实的缺陷浓度远低于这一浓度,缺陷之间的距离也远大于超原胞的情况,其静电相互作用可以忽略,而超原胞方法过高地引入了这种库伦作用能,需要对此进行修正<sup>[14]</sup>.本文将使用 Freysoldt, Neugebauer and Van de Walle(FNV)修正<sup>[15]</sup>有效地消除这一不真实存在的相互作用带来的影响,同时使用杂化泛函(Heyd-Scuseria-Ernzerhof, HSE)方法修正价带顶,并利用 HSE 计算的带隙值修正导带底得到合理的带边.在缺陷形成能得到有效修正的基础上,得到比较准确的缺陷转变能级,再考虑电子声子耦合作用进一步计算得到比较精确的 F 心和  $\text{F}^+$  心的光谱.

## 1 计算方法和计算模型

### 1.1 计算模型

选取 96 个原子作为完整的超原胞结构,晶格常数为  $a=0.68526\text{ nm}$ ,  $b=1.37062\text{ nm}$ ,  $c=1.19987\text{ nm}$ ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ,空间群为  $I4_1/amd$ (No. 141)<sup>[16]</sup>.超原胞结构如图 1,磷原子与附近的四个氧原子键连构成四面体结构,镨原子与附近的八个氧原子成键.超原胞中的氧原子只有一种对称位置,在超原胞中心附近挖去一个氧原子来模拟氧空位.

基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计算并选取平面波赝势(Plane wave pseudo-potential),利用广义梯度近似法处理交换相关能<sup>[17]</sup>.计算采用 VASP 软件完成<sup>[18-19]</sup>.氧空位结构优化收敛标准为能量小于  $1 \times 10^{-5}\text{ eV/atom}$ .经过收敛测试,选取截断能为 450 eV, K 点选取为  $3 \times 3 \times 3$ .计算得到氧空位在 0 价、+1 价、+2 价的优化结构,在结构不变的情况下再分别对不同价态的情况做单点能计算,这部分计算是缺陷形成能修正和光谱计算所需要的.由于杂化泛函计算量很大,且本文涉及对带隙和带边的修正只需针对完整晶体,所以选取较小的超原胞(24 个原子)进行杂化泛函计算<sup>[20]</sup>,以修正密度泛函计算得到禁带宽度偏小和带边不准确等问题.

### 1.2 缺陷形成能的修正

本文修正主要包含两部分:一是对带隙和带边的修正,二是对缺陷在周期边界条件下静电相互作用的修正(FNV 修正).由于 DFT 理论下的半局域近似方法严重低估了带隙,同时也影响了禁带中的缺陷转变能级,导致计算结果与实验值相差很大,而杂化泛函计算通过混合部分的 Hartree-Fock 交换项和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)交换相关能改善了  $\text{LuPO}_4$  的带隙值,计算结果见表 1.相较于 PBE 计算带隙值提高

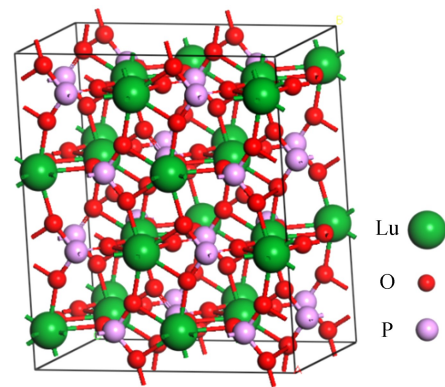


图 1 四方锆石结构的  $\text{LuPO}_4$  超原胞  
Fig.1  $\text{LuPO}_4$  supercell with tetragonal zircon structure

了约 2 eV, 接近实验值 8.6 eV<sup>[21]</sup>.

表 1 计算带隙值与实验带隙值  
Table 1 Calculated and experimental band gaps

	Semilocal	Hybrid	Expt
Band gaps/eV	6.016	8.036	8.6

HSE 计算很大程度上改善了带隙值, 同时也提供了更为合理的能带结构, 但计算量比密度泛函多两个数量级. 而 ALKAUSKAS A 等<sup>[22]</sup> 通过用半局域近似和杂化泛函方法计算不同材料的缺陷转变能级, 发现在相同赝势条件下, 两种方法计算得到的缺陷转变能级到参考能级差值不超过 0.2 eV, 这意味着相对于杂化泛函计算只需对半局域近似计算的价带顶做出修正, 就能得到与 HSE 方法相近的缺陷转变能级, 同时也解决了 GGA 计算带隙偏小的问题. 价带顶通过 DFT 或者 HSE 计算 G 点的最高占据态能级得到<sup>[23]</sup>. 结果显示半局域近似计算得到的价带顶为 1.699 eV, 相较于 HSE 计算值 0.625 eV 高 1.074 eV, 这也意味着用半局域近似计算带电缺陷价带顶的位置需要下降 1.074 eV 就可以得到与 HSE 相近的结果, 如图 2, 其中,  $\mu$  表示缺陷转变能级到价带顶,  $\bar{\mu}$  表示缺陷转变能级到共同参考能级. 导带底的位置根据 HSE 计算带隙值和价带顶的位置来确定.

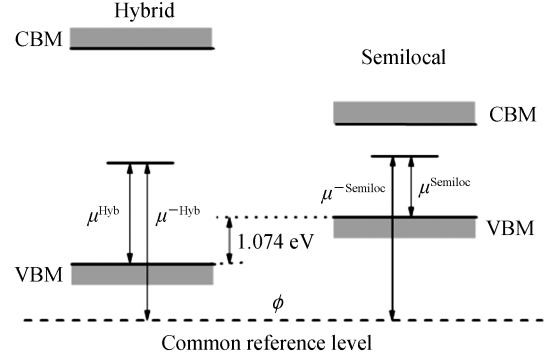


图 2 杂化泛函与半局域近似计算的缺陷转变能级  
Fig.2 Defect energy level calculated by hybrid and semilocal density functional

孤立点缺陷的形成能公式为<sup>[24]</sup>

$$E_f^{\text{iso}} = E_{\text{defect}}^{\text{DFT}} - E_{\text{perfect}}^{\text{DFT}} + \sum_i n_i \mu_i + q(E_{\text{Fermi}} + \epsilon_{\text{vbm}} - V_{0/b}) - E_{\text{corr}} \quad (1)$$

式中,  $E_{\text{defect}}^{\text{DFT}}$ 、 $E_{\text{perfect}}^{\text{DFT}}$  分别表示带缺陷的超原胞和完整超原胞通过 DFT 计算得到的总能量,  $\sum_i n_i \mu_i$  表示移除一个氧原子后要加上的化学势,  $q$  表示缺陷的带电荷数,  $E_{\text{Fermi}}$  表示费米能级,  $\epsilon_{\text{vbm}}$  表示完整晶体的价带顶,  $V_{0/b}$  是考虑到含缺陷对价带顶的影响而做的修正,  $E_{\text{corr}}$  是对带电缺陷与镜像之间相互作用能的修正.

采用 FNV 修正<sup>[25]</sup> 缺陷在周期边界条件下附加的静电相互作用, 该方法是目前被认为适用性最广、结果可靠的修正方法. 这一修正的关键是将带电缺陷形成的电势分为长程势 ( $V^{\text{lr}}$ ) 和短程势 ( $V^{\text{sr}}$ ) 两种, 并利用长程势计算出对应的周期条件下的晶格能<sup>[26]</sup>, 即

$$E^{\text{lat}} = \int_{\Omega} \left[ \frac{1}{2} q (\tilde{V}_q^{\text{lr}} - V_q^{\text{lr}}) \right] d^3 r \quad (2)$$

式中,  $\tilde{V}_q^{\text{lr}}$  表示在周期条件下的长电势, 它通过将单个超原胞下的长势  $V_q^{\text{lr}}(r)$  在倒格子空间下进行傅里叶变换得到,  $r$  表示到局域电荷的距离. 利用高斯分布和指数分布模拟孤立点缺陷的电荷分布模型, 由此得到孤立点缺陷对应的长程势, 即

$$q_d(r) = qxN_{\gamma}^{-1} e^{-r/\gamma} + q(1-x)N_{\beta}^{-1} e^{-r^2/\beta^2} \quad (3)$$

式中,  $N_{\gamma} = 8\pi\gamma^3$ ,  $N_{\beta} = \pi^{3/2}\beta^3$  是分别对应  $\gamma$  和  $\beta$  的归一化常数,  $x$ ,  $\gamma$  和  $\beta$  通过匹配含缺陷的超原胞的波函数得来. 参数  $\beta$  是一组与电荷局域程度有关的量, 其值越小电荷局域程度越高, 其中 F<sup>+</sup> 心的  $\beta$  参数最小, 对应电荷局域最高.

图 3 表示带一个正电的氧空位沿着  $x, z$  平面取平均值对应  $y$  轴的电势, 缺陷的位置位于  $y = 0$  nm, 缺陷的周期影像位于  $y = 1.359$  nm, 可以看出模型电荷有效消除了长程势的作用.

FNV 修正<sup>[27]</sup> 包含两项, 即

$$E_{\text{corr}} = E^{\text{lat}} - q\Delta V_{q/0} \quad (4)$$

其中,  $\Delta V_{q/0}$  表示超原胞对应的短程势, 即

$$\Delta V_{q/0} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r V_{q/0}^{\text{sr}}(r) \quad (5)$$

$$V^{sr} = \tilde{V}_{q/0} - \tilde{V}^{lr} + \Delta V \quad (6)$$

$\tilde{V}_{q/0}$  通过 DFT 计算带电缺陷与中性缺陷在周期条件下的电势差得到,  $\Delta V$  对应图 3 中 C 所指的点线的数值, 表示短程势超出部分, 其值为 0.034 3 eV. 式(4)~(6)是 FNV 修正的关键部分. 通过修正可以得到更加精确的缺陷转变能级, 为计算缺陷的光谱提供良好的基础.

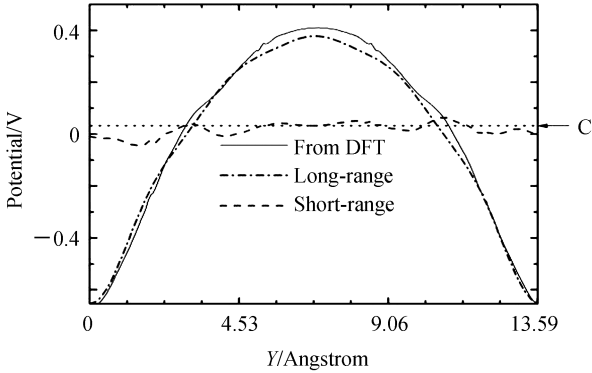


图 3  $V_O^+$  在  $LuPO_4$  超原胞中的电势分布  
Fig.3 Potentials for a  $V_O^+$  in  $LuPO_4$  supercell

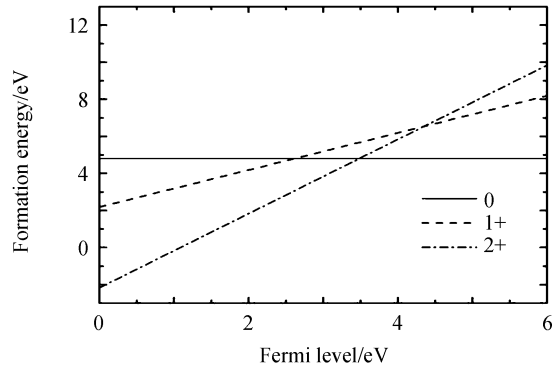


图 4 氧空位在不同带电荷数下的相图  
Fig.4 The phase diagram of  $V_O$  in different charge states

结合式(1)可以得到缺陷形成能随费米能级变化的相图. 图 4 为氧空位的形成能随费米能级变化的图谱. 在费米能级靠近价带顶附近, 氧空位主要以正二价的电子态为主; 当费米能级靠近导带底附近, 氧空位主要以零价的电子态为主.

缺陷转变能级的计算公式为

$$\epsilon(q_1/q_2) = \frac{\Delta E_{f,VBM}^{q_2} - \Delta E_{f,VBM}^{q_1}}{q_2 - q_1} \quad (7)$$

式中,  $\Delta E_{f,VBM}^{q_2}$  和  $\Delta E_{f,VBM}^{q_1}$  分别为费米能级在 VBM 处, 带电量分别为  $q_2$  和  $q_1$  的缺陷形成能.

## 2 光谱

通过位形坐标可以很好地描述电子态的变化以及原子的弛豫<sup>[28]</sup>. 如图 5 所示  $F^+$  心的位形坐标, 激发态表示氧空位带两个正电子, 基态表示氧空位带一个正电子. 当电子处在基态  $R_0$  的位置, 吸收能量后跃迁至激发态, 通过电子声子耦合回到能量较低的位置并移动到  $R_1$  的位置, 随着发光过程电子由二价降到一价, 伴随着弛豫过程能量再次降到最低点并回到初始结构下. 图中  $E_{abs}$  表示竖直跃迁需要吸收的能量,  $E_{zpl}$  对应零声子能量,  $\Delta Q$  与原子质量和相应的原子弛豫有关, 即  $\Delta Q = \sum_{a,i} m_a^{1/2} \Delta R_{a,i}$ ,  $d_{FC}^e$  和  $d_{FC}^g$  分别表示  $F^+$  心对应的激发态和基态的弛豫能量, 其值分别为 2.23 eV 和 2.53 eV, 相较  $F$  心大了一倍以上, 这是由于在正二价状态下,  $V_O$  邻近的磷原子(P)的位置有很大的变化, P 原子本身是被四个氧原子包围并形成的稳定正四面体结构, 当除去一个氧原子并使  $V_O$  带正二价时, 由于带同种电荷相互排斥, P 原子将向着远离  $V_O$  的方向移动并重新键连一个邻近的 O 原子. 这一现象也导致了  $F^+$  心的吸收发射过程会有较大的晶格弛豫.

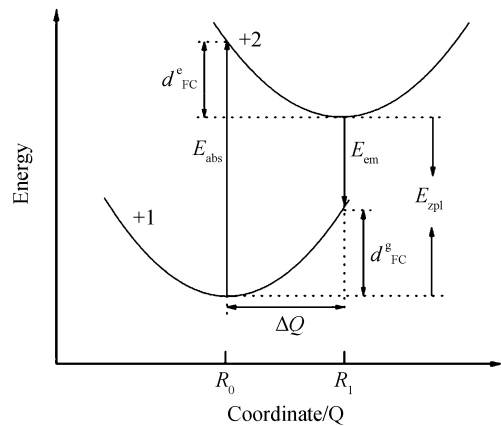


图 5  $F^+$  心的位形坐标图  
Fig.5 Configuration coordinate diagram of  $F^+$  center

基于缺陷转变能级, 结合考虑电子声子耦合作用计算得到  $F$  心、 $F^+$  心的光谱, 其发射谱线  $L(\hbar\omega)$  公式为<sup>[29]</sup>



$$L(\hbar\omega) = \sum_{m,n} |\langle \chi_{em} | \chi_{gn} \rangle|^2 g(E_{ZPL} + m\hbar\omega_e - n\hbar\omega_g - \hbar\omega) \quad (8)$$

式中,  $\langle \chi_{em} | \chi_{gn} \rangle$  表示激发态和基态间 Franck-Condon 重叠积分,  $g(\hbar\omega)$  表示曲线采用高斯分布,  $\hbar$  是普朗克常数,  $\omega$  表示有效频率,  $m$  和  $n$  分别表示激发态和基态参与的声子数. 在温度不太高的情况下,  $m$  近似为零, 可以通过有效模型简化<sup>[30]</sup>

$$|\langle \chi_{e0} | \chi_{gn} \rangle|^2 = e^{-S} \frac{S^n}{n!} \quad (9)$$

式中,  $S$  表示黄昆因子<sup>[31]</sup>,  $S = \frac{d_{FC}}{\hbar\omega}$ ,  $d_{FC}$  表示激发态或者基态弛豫的能量, 这里有效频率  $\omega$  是各种不同频率振动模对黄昆因子贡献的平均结果, 是一种近似模型.

吸收谱的吸收截面  $\sigma$  的计算公式为<sup>[30]</sup>

$$\sigma(\hbar\omega) \propto \int_0^{\infty} \frac{e^{-(E+E_{abs}-\hbar\omega)^2/\Gamma^2} \sqrt{E} dE}{\hbar\omega (E + E_{abs})^2} \quad (10)$$

式中,  $\hbar\omega$  表示光子能量,  $\Gamma$  表示展宽因子.

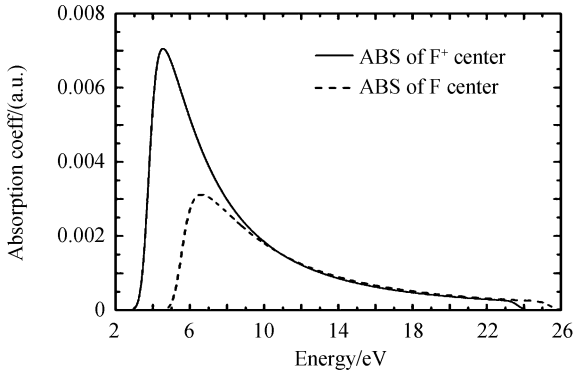


图 6 F 心与 F<sup>+</sup> 心的吸收图谱

Fig.6 Absorption spectrum of F and F<sup>+</sup> center

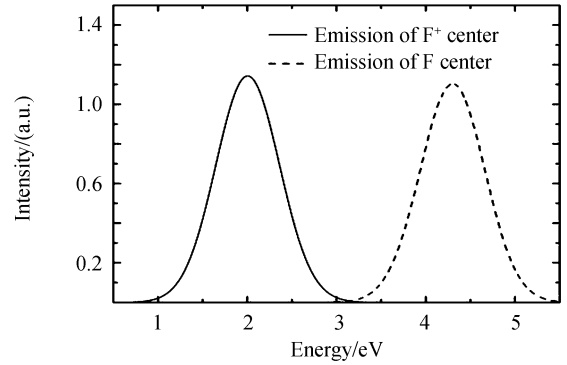
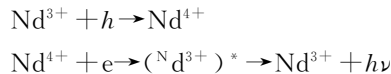


图 7 F 心与 F<sup>+</sup> 心的发射图谱

Fig.7 Emission spectrum of F and F<sup>+</sup> center

### 3 结果与讨论

计算得到 F<sup>+</sup> 心和 F 心的吸收谱和发射谱如图 6 和 7 所示. 其中 F 心吸收峰位于 6.61 eV, 发光峰位于 4.29 eV, Stokes 红移了 2.32 eV; F<sup>+</sup> 心的吸收峰位于 4.54 eV, 发光峰位于 2.00 eV, Stokes 红移了 2.54 eV. 计算得到 F 心的零声子能为 5.43 eV, F<sup>+</sup> 心为 3.68 eV. 对比发现零声子能较小的 F<sup>+</sup> 心相较于 F 心有更大的 Stokes 红移, 这是因为在 F<sup>+</sup> 心附近 P 原子的移动, 使附近原子的位置也发生了一定的改变, 产生了较大的晶格弛豫, 有更大的晶格弛豫能, 因此红移量增加. 在 LuPO<sub>4</sub> 的材料中掺入大量的 Nd 离子替代 Lu 的位置并作为发光中心, 离子半径较大的 Nd<sup>3+</sup> 可能会引发周围的晶格畸变, 增加氧空位的浓度, 类似的现象在 LuAP:Ce 中也曾出现<sup>[32]</sup>. 随着 Nd 离子浓度的增加氧空位也会随之增加, 同时实验上观测到高浓度的掺杂会增大背景吸收抑制发光峰, 这一现象可能与氧空位和 Nd 离子的相互作用有关. Nd 离子的发光过程表示为



能量通过连续的电荷迁移, 激发 Nd<sup>3+</sup> 产生 (Nd<sup>3+</sup>)<sup>\*</sup> 并复合电子空穴对发光. 同时也能产生 F 心, 即氧空位俘获了能量, 激发产生的自由载流子形成了 F 心, Nd<sup>3+</sup> 附近的 F 心吸收了发光中心发射的能量. 通过对比 LuPO<sub>4</sub>:Nd 中 Nd<sup>3+</sup> 的 5d—4f 的发射峰 (189 nm) 与 F 心在 6.61 eV (187.6 nm) 的吸收峰, 认为 F 心可能会吸收 Nd<sup>3+</sup> 的 5d—4f 的发射光, 从而抑制了 189 nm 发射峰, 因此推测 F 心可能是降低光产额的主要原因. 同时 WISNIEWSKI D 等<sup>[4]</sup> 通过实验观测到在 300 nm 附近出现了一个小的本征发光峰, 通过对比 Nd<sup>3+</sup> 的 5d—4f 的发射谱与发射在 300 nm 的激发谱, 发现两个谱线重叠, 表明能量从 Nd<sup>3+</sup> 向发射光在 300 nm 附近的缺陷处转移. 这一现象符合 F 心的吸收发射过程, F 心从 Nd<sup>3+</sup> 的 5d—4f 发射处吸收能量并在 4.29 eV (289 nm) 处释放, 300 nm 的本征发光可能与 F 心的发射有关. 实验中一直到 500 nm 都没有观测到明显的

缺陷引起的发射峰,这可能是由于存在非辐射的能量转移或者是存在类似  $F^+$  心的缺陷,这类缺陷有较大的 Stokes 红移,将  $F$  心的能量向低能区转移.实验同时还观测到大量的慢发光成分衰减时间在  $1\sim 2\ \mu\text{s}$  左右和  $100\ \text{ns}$  左右,这一现象被解释为  $\text{Nd}^{3+}$  附近的载流子(电子或空穴)被邻近陷阱(缺陷中心或者杂质)俘获,使得能量转移到  $\text{Nd}^{3+}$  的过程被延长,产生慢发光成分.

本文通过计算  $F$  心、 $F^+$  心的发射谱对应的峰值能量发现这两种色心都不与  $\text{Nd}^{3+}$  的  $4f-5d$  的吸收重叠,并且对比两种色心的吸收峰对应的能量,发现均比  $\text{Nd}^{3+}$  的  $4f-5d$  的吸收能量要低,不能作为一个导带底的潜在陷阱慢发光.由于  $\text{Lu}^{3+}$  和  $\text{P}^{5+}$  之间有一定的半径差和不同的电负性,阳离子的反位也不太可能出现在  $\text{LuPO}_4$  中,该材料至今没有有关反位缺陷的报道. MAKHOV V N 等<sup>[33]</sup> 在通过观测  $\text{Nd}^{3+}$  的  $5d-4f$  发射的时间分辨激发光谱,发现  $100\ \text{ns}$  左右的慢发光成分只有在激发能大于禁带宽度之上才会出现,这部分能量正好对应分离电子空穴对的能量,而且并没有观测到禁带之内某个对应可能缺陷的激发能量能产生慢发光成分,这意味着  $\text{LuPO}_4:\text{Nd}$  中  $100\ \text{ns}$  左右慢发光成分的机制与  $\text{LuAP}:\text{Ce}$  和  $\text{YAP}:\text{Ce}$  中通过缺陷非辐射的转移能量到  $\text{Ce}^{3+}$  的机制有所不同.产生慢发光的原因可能是某个陷阱在价带顶或者导带底,并抓住了空穴或是电子从而延长了发光时间,而  $100\ \text{ns}$  左右的慢发光和  $1\sim 2\ \mu\text{s}$  的慢发光则是由较浅的和较深的陷阱引起的,这种陷阱也可能与氧空位有关<sup>[34]</sup>.

## 4 结论

基于第一性原理结合密度泛函理论下的 GGA+PBE 方法计算氧空位对应应在 0、+1、+2 价的缺陷形成能,利用 FNV 修正消除周期边界条件下带电缺陷之间的伪静电相互作用,并结合 HSE 计算修正局域密度下的价带顶的位置和带隙,以得到更加精确的缺陷转变能级.相较于 HSE 计算的结果,PBE 计算的价带顶的能量下调了  $1.074\ \text{eV}$ ,带隙更加接近实验值.利用计算得到的形成能结合电子声子耦合计算得到  $F$  心和  $F^+$  心的吸收谱和发射谱,吸收峰对应的峰值分别为  $6.61\ \text{eV}$  和  $4.54\ \text{eV}$ ,发射峰对应的值分别为  $4.29\ \text{eV}$  和  $2.54\ \text{eV}$ ,通过对比  $\text{LuPO}_4:\text{Nd}$  中  $\text{Nd}^{3+}$  在  $189\ \text{nm}$  的  $5d-4f$  的发光峰发现与  $F$  心的吸收重叠,并且计算得到的  $F$  心发射峰在  $4.29\ \text{eV}$  ( $289\ \text{nm}$ ) 与实验上观测的缺陷将能量从  $5d-4f$  发射转移到  $300\ \text{nm}$  附近较为吻合.表明  $F$  心可能是降低  $\text{LuPO}_4:\text{Nd}$  光产额的主要原因.通过比对  $F$  心和  $F^+$  心的发射峰与  $\text{Nd}^{3+}$  的  $4f$  到  $5d$  的吸收,发现它们并不能通过非辐射的能量转移到  $\text{Nd}^{3+}$  产生慢发光成分,通过比较两种色心的能级发现它们也不可能是一个处在导带顶附近的电子俘获中心. $\text{LuPO}_4:\text{Nd}$  晶体的性能还有待提高,对于晶体中可能存在的本征缺陷还需要更深入的研究.

## 参考文献

- [1] LAI H, BAO A, YANG Y, *et al.* UV luminescence property of  $\text{YPO}_4:\text{RE}$  ( $\text{RE}=\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(1):282-286.
- [2] KAWAGUCHI N, YANAGIDA T, FUJIMOTO Y, *et al.* VUV Luminescence with Nd doped  $\text{KCaF}_3$  under X-Ray excitation [J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2012, **59**(5):2183-2187.
- [3] WISNIEWSKI D, TAVERNIER S, WOJTOWICZ A J, *et al.*  $\text{LuPO}_4:\text{Nd}$  and  $\text{YPO}_4:\text{Nd}$ —new promising VUV scintillation materials [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2002, **486**(1):239-243.
- [4] WISNIEWSKI D, TAVERNIER S, DORENBOS P, *et al.* VUV scintillation of  $\text{LuPO}_4:\text{Nd}$  and  $\text{YPO}_4:\text{Nd}$  [J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2002, **49**(3):937-940.
- [5] ZORENKO Y, GORBENKO V, KONSTANKEVYCH I, *et al.* Peculiarities of luminescence and scintillation properties of  $\text{YAP}:\text{Ce}$  and  $\text{LuAP}:\text{Ce}$  single crystals and single crystalline films [J]. *Radiation Measurements*, 2007, **42**(4):528-532.
- [6] NING L, CHENG W, ZHOU C, *et al.* Energetic, optical, and electronic properties of intrinsic electron-trapping defects in  $\text{YAIO}_3$ : a hybrid DFT study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(34):19940-19947.
- [7] VEDDA A, MARTINI M, MEINARDI F, *et al.* Tunneling process in thermally stimulated luminescence of mixed  $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{AlO}_3:\text{Ce}$  crystals [J]. *Physical Review B*, 2000, **61**(12):8081.
- [8] NIKL M, LAGUTA VV, VEDDA A. Energy transfer and charge carrier capture processes in wide-band-gap scintillators [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2007, **204**(3):683-689.
- [9] ZORENKO Y V, VOLOSHINOVSKII A S, STRYGANYUK G M, *et al.* Ultraviolet luminescence of single crystals and single-crystal films of  $\text{YAIO}_3$  [J]. *Optics and Spectroscopy*, 2004, **96**(1):70-76.
- [10] BLAZEK K, KRASNÍKOV A, NEJEZCHLEB K, *et al.* Luminescence and defects creation in  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{YAIO}_3$  and  $\text{Lu}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{AlO}_3$  crystals [J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2005, **242**(6):1315-1323.

- [11] KRASNIKOV A, SAVIKHINA T, ZAZUBOVICH S, *et al.* Luminescence and defects creation in Ce<sup>3+</sup>-doped aluminium and lutetium perovskites and garnets[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2005, **537**(1):130-133.
- [12] ZORENKO Y V, VOLOSHINOVSKII A S, KONSTANKEVYCH I V. Luminescence of F<sup>+</sup> and F centers in YAlO<sub>3</sub> [J]. *Optics and Spectroscopy*, 2004, **96**(4):532-537.
- [13] LANY S, ZUNGER A. Assessment of correction methods for the band-gap problem and for finite-size effects in supercell defect calculations: case studies for ZnO and GaAs[J]. *Physical Review B*, 2008, **78**(23):235104.
- [14] COLLEONI D, PASQUARELLO A. The O<sub>As</sub> defect in GaAs: a hybrid density functional study[J]. *Applied Surface Science*, 2014, **291**:6-10.
- [15] FREYSOLDT C, NEUGEBAUER J, VAN DE WALLE C G. Fully ab initio finite-size corrections for charged-defect supercell calculations[J]. *Physical Review Letters*, 2009, **102**(1):016402.
- [16] KRUMPEL A H, BOS A J J, BESSIERE A, *et al.* Controlled electron and hole trapping in YPO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Ln<sup>3+</sup> and LuPO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Ln<sup>3+</sup> (Ln= Sm, Dy, Ho, Er, Tm)[J]. *Physical Review B*, 2009, **80**(8):085103.
- [17] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(18):3865.
- [18] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 1996, **54**(16):11169.
- [19] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, **6**(1):15-50.
- [20] HEYD J, SCUSERIA G E, ERNZERHOF M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, **118**(18):8207-8215.
- [21] MIKHAILIN V V, SPASSKY D A, KOLOBANOV V N, *et al.* Luminescence study of the LuBO<sub>3</sub> and LuPO<sub>4</sub> doped with RE<sup>3+</sup> [J]. *Radiation Measurements*, 2010, **45**(3):307-310.
- [22] ALKAUSKAS A, BROQVIST P, PASQUARELLO A. Defect energy levels in density functional calculations: Alignment and band gap problem[J]. *Physical Review Letters*, 2008, **101**(4):046405.
- [23] VAN DE WALLE C G, NEUGEBAUER J. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, **95**(8):3851-3879.
- [24] ZHANG S B, NORTHRUP J E. Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: Application to Ga self-diffusion[J]. *Physical Review Letters*, 1991, **67**(17):2339.
- [25] KUMAGAI Y, OBA F. Electrostatics-based finite-size corrections for first-principles point defect calculations[J]. *Physical Review B*, 2014, **89**(19):195205.
- [26] FREYSOLDT C, NEUGEBAUER J, VAN DE WALLE C G. Electrostatic interactions between charged defects in supercells[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2011, **248**(5):1067-1076.
- [27] CHEN W, PASQUARELLO A. Correspondence of defect energy levels in hybrid density functional theory and many-body perturbation theory[J]. *Physical Review B*, 2013, **88**(11):115104.
- [28] JANOTTI A, VAN DE WALLE C G. Oxygen vacancies in ZnO[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(12):122102.
- [29] ALKAUSKAS A, LYONS J L, STEIAUF D, *et al.* First-principles calculations of luminescence spectrum line shapes for defects in semiconductors: the example of GaN and ZnO[J]. *Physical Review Letters*, 2012, **109**(26):267401.
- [30] ALKAUSKAS A, MCCLUSKEY M D, VAN DE WALLE C G. Tutorial: defects in semiconductors—combining experiment and theory[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, **119**(18):181101.
- [31] HUANG K, RHYS A. Theory of light absorption and non-radiative transitions in F-centres[C]. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. The Royal Society, 1950, **204**(1078):406-423.
- [32] PETROSYAN A, OVANESYAN K, SHIRINYAN G, *et al.* The melt growth of large LuAP single crystals for PET scanners[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2005, **537**(1):168-172.
- [33] MAKHOV V N, KIRIKOVA N Y, KIRM M, *et al.* Luminescence properties of YPO<sub>4</sub>: Nd<sup>3+</sup>: a promising VUV scintillator material[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2002, **486**(1):437-442.
- [34] CHEN J, ZHAO G, LIU T. Optical polarized properties of the F<sub>2</sub> center in YAlO<sub>3</sub> crystal[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2010, **182**(1):47-50.

**Foundation item:** The National Natural Science Foundation of China (No. 61675132)

引用格式: LI Jin, LIU Ting-yu, FU Ming-xue, *et al.* Optical Properties Simulating Calculation of the F or F<sup>+</sup> Center in LuPO<sub>4</sub> Crystal [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(7):0716001

李金, 刘廷禹, 付明雪, 等. LuPO<sub>4</sub>晶体中 F 心和 F<sup>+</sup> 心的光谱性质模拟计算[J]. *光子学报*, 2018, **47**(7):0716001