

文章编号: 0253-2239(2005)10-1361-4

斜钨矿结构钨酸铅晶体电子结构和光学的 偏振性质研究*

刘廷禹 张启仁 庄松林

(上海理工大学理学院, 上海 200093)

摘要: 利用完全势缀加平面波局域密度泛函近似, 计算了完整的白钨矿结构和斜钨矿结构的钨酸铅(PbWO_4)晶体的电子结构, 模拟计算了复数折射率、介电函数及吸收光谱的偏振特性。分析了各个吸收光谱的峰值所对应的可能的电子跃迁以及钨酸铅晶体的偏振特性。钨酸铅晶体的光学性质的各向异性反映了钨酸铅晶体的晶格结构的各向异性。计算结果表明: 斜钨矿结构的钨酸铅晶体的光学性质与白钨矿结构的钨酸铅的光学性质之间存在明显的差异。这说明钨酸铅晶体是一种结构敏感的晶体; 计算结果为研究钨酸铅晶体的光学性质与晶体结构之间的关系提供理论基础。

关键词: 光学材料; 钨酸铅晶体, 光学性质, 电子结构, 斜钨矿结构

中图分类号: O384 文献标识码: A

Study on the Electronic Structure and Optical Polarized Properties for the Perfect Raspite-Structured PbWO_4 Crystal

Liu Tingyu Zhang Qiren Zhuang Songlin

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

Abstract: In order to study the optical properties which are sensitive to the lattice structures for the PbWO_4 (PWO) crystal, the electronic structure, dielectric function, complex refractive index and absorption spectra of the perfect scheelite- and raspite-structured PWO crystal have been calculated using linearized augmented plane wave + local orbitals (LAPW + lo) method. The peaks of the absorption spectra corresponding to electronic transition and polarization of optical properties have been studied. The optical properties of PWO occur anisotropy. It may be caused by the anisotropy of lattice structure of PWO crystal. The differences of physical property between raspite-structured PWO and scheelite-structured PWO are remarkable. This indicates that the physical properties of PWO crystal are sensitive to the lattice structures. The calculated results provide a theoretical base for further studying the relationship between the optical properties and structures.

Key words: optical materials; PbWO_4 crystal; optical properties; electronic structure; raspite structure

1 引 言

PbWO_4 (PWO) 晶体作为欧洲原子核研究组织 (CERN) 大型强子对撞机首选探测材料^[1], 成为国内外的研究热点。但是它在室温下的发光效率很低, 发光性能和抗辐照硬度都与样品有关。人们尝试了不同生长条件和后处理措施来改进它的性能, 但由于缺乏对发光机理的了解, 成效不大。近几年来, 对于 PbWO_4 晶体发光和抗辐照损伤机理, 已做

了大量的实验研究^[2~6], 但是缺乏理论解释。这影响了其发光和抗辐照损伤性能的提高。钨酸铅晶体是一种特殊的晶体, 在通常情况下, 白钨矿结构和斜钨矿结构可同时存在, 而且几种结构相可在一种晶体中出现^[1,7]。钨酸铅晶体又是一种物理性质结构敏感的晶体, 这就给研究其光谱现象的物理本质带来困难, 到目前为止, 虽然有大量有关白钨矿结构的钨酸铅晶体的研究报道, 但有关斜钨矿结构的钨酸

* 上海市重点学科建设项目 (T0501) 资助课题。

作者简介: 刘廷禹 (1965~), 男, 浙江缙云县人, 副教授, 博士, 主要从事量子光学、点缺陷的研究。E-mail: liutyxyj@163.com

收稿日期: 2004-10-13; 收到修改稿日期: 2005-05-14

铅的研究很少有报道。要充分理解钨酸铅晶体的物理性质,对斜钨矿结构钨酸铅晶体的研究就显得十分必要了。因此本文将利用 Wien2k 量子化学软件系统地研究完整的斜钨矿结构的钨酸铅晶体的偏振性质,以期揭示钨酸铅晶体光学性质与晶体的电子结构以及晶体结构之间的关系,并为进一步研究含缺陷的钨酸铅晶体光学性质打下基础。

2 计算方法和晶体结构

2.1 晶体结构

PbWO₄ 晶体存在两种结构变体:一种是白钨矿型(Scheelite)结构,另一种是斜钨矿型(Raspite)结构。从化学计量熔体中生长的钨酸铅晶体结构中大

部分为白钨矿型,其空间群为 C_{4h}⁶(I₄₁/a);单胞参数为 $a=b=0.546$ nm, $c=1.202$ nm。而斜钨矿结构的钨酸铅晶体其空间群为 P2₁/c^[8],单胞参数为 $a=0.5555$ nm, $b=0.4976$ nm, $c=1.3561$ nm, $\beta=107.63^\circ$ 。白钨矿结构的钨酸铅选择一个以 Sb 为中心,包含 16 个 Sb,16 个 W 和 64 个 O 的团簇进行模拟计算,而斜钨矿晶体选择相同团簇。

2.2 方法概述

计算采用 Wien2k FP-LAPW 代码^[4]。在密度泛函理论的框架下,交换相关势采用 PW91,Pb、W 和 O 的平面波截断能量为 340 eV。计算得到钨酸铅晶体的能带结构、跃迁矩阵元和电子态密度,利用以下关系计算晶体的介电函数的虚部:

$$\epsilon_i(\omega) = \frac{e^2 \pi}{\epsilon_0 m^2 (\omega - \Delta c/h)^2} \sum_{V,C} \left\{ \int_{BZ} \frac{2d\mathbf{K}}{(2\pi)^3} | \mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{V,C} |^2 \delta[E_C(\mathbf{K}) + \Delta c/h - E_V(\mathbf{K}) - \hbar\omega] \right\}$$

其中 \mathbf{a} 为矢量势 \mathbf{A} 的单位方向矢量。 $\mathbf{M}_{V,C}$ 为偶极跃迁矩阵, C 为导带, V 为价带。BZ 为布里渊区。 Δc 为剪刀算子值的偏移量, e 为电子电量, ϵ_0 为真空中的介电常量, m 为自由电子的质量, ω 为入射光子的频率, h 为普朗克常量, \mathbf{K} 为波矢。用密度泛函理论计算得到的固体能带的禁带宽度偏小,采用剪刀算子进行修正。根据白钨矿结构的计算结果(3.3 eV)与实验值(4.8 eV)的偏差,剪刀算子值取为 1.5 eV。洛仑兹展宽系数取为 0.2 eV。对于布里渊区积分,选取了 108 个独立的 k 点。为了比较白钨矿结构和斜钨矿结构的性质,两种不同结构采用完全相同的参量进行模拟计算。入射光偏振方向由矢量势 \mathbf{A} 的单位矢量 \mathbf{a} 决定,用 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 和 \mathbf{c} 分别表示入射光偏振方向沿 a 、 b 和 c 轴。介电函数的实部根据克拉默斯-克勒尼希(KK)变换关系^[9]计算得到。利用折射率、吸收系数、吸收光谱等与介电函数的关系,可以求出各自的函数。

3 计算结果与讨论

3.1 电子态密度分布

通过用自洽迭代方法求解科恩-山姆(Kohn-Sham)方程,得到基态的能量和体系基态的波函数,从而可得到晶体的能带结构和总电子态密度(Total density of states, TDOS)。计算得到的总电子态密度分布如图 1。白钨矿结构相关的曲线用实线表

示,而与斜钨矿结构的相关的曲线用虚线表示。有关完整的白钨矿结构的钨酸铅晶体的电子态密度分布、介电函数、吸收光谱和折射率等在文献^[10]中已有详细讨论。本文重点讨论与斜钨矿结构有关的问题。

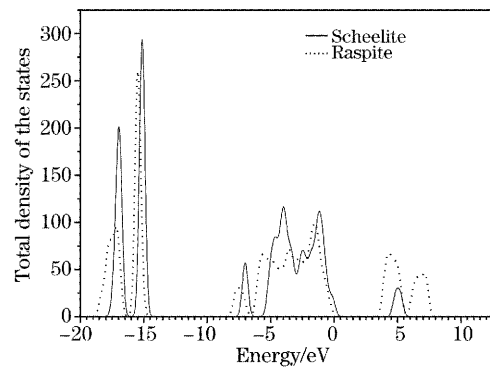


图 1 完整的白钨矿结构和斜钨矿结构的钨酸铅晶体总电子态密度

Fig. 1 Total density of the state of perfect scheelite- and raspite-structured PWO crystal

与白钨矿结构的钨酸铅晶体相比,斜钨矿结构晶体的电子结构有以下特点:1) 禁带宽度明显减小,禁带宽度约为 3.5 eV^[11],价带宽度增大为 7.3 eV(主要由 O 的 2p 态和少量 W 的 5d 态组成);2) 价带的电子态密度峰整体向低能区移动。白钨矿结构和斜钨矿结构的电子态密度的峰存在某种对应关系,两者相差不是很大。3) 两者的导带的结构存在很大差异,斜钨矿结构的导带出现两个明显

的峰。结果显示斜钨矿结构的钨酸铅晶体的电子结构与白钨矿结构有很大的差别,这将预示着钨酸铅晶体的性质是结构敏感的。白钨矿结构的计算结果与相关文献[12]报道的结果吻合得较好。

3.2 介电函数的虚部

利用介电函数与能带之间的关系,计算得到介电函数虚部随入射光频率的色散关系,如图2所示。与白钨矿结构相比,斜钨矿结构的介电函数有以下特点:1)入射光偏振方向分别沿 a 和 b 轴时,两者的介电函数曲线表现为各向异性。白钨矿结构在 a 和 b 轴方向上表现为各向同性,这反映了斜钨矿结构对称性降低。而与沿 c 轴方向相比,都明显地表现为各向异性,这正确地反映了它们结构的对称性。2)沿不同方向的介电函数的峰值位置基本相同,只是它们的强度有明显的差异,在能量小于 25 eV 的范围内出现一系列介电函数峰值,位置分别为: 5.6 eV, 6.6 eV, 7.7 eV, 8.6 eV, 9.8 eV, 4.2 eV 和 22.4 eV。

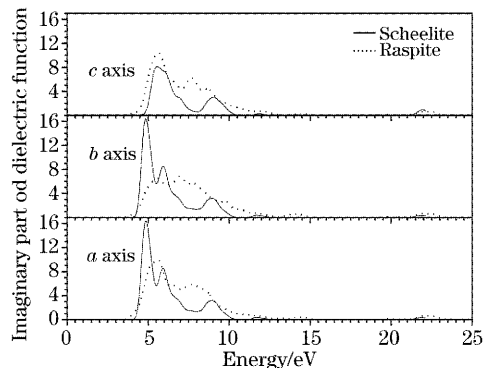


图2 完整的白钨矿结构和斜钨矿结构的钨酸铅晶体偏振光的复数介电函数

Fig. 2 Complex dielectric function for polarized light in perfect scheelite- and raspite-structured PWO crystal

3.3 吸收光谱

利用介电函数与吸收系数之间的关系: $\alpha = \frac{\omega}{nc} \epsilon_i$, 计算结果如图3所示。斜钨矿结构的吸收谱具有以下特点:1)其吸收峰位置与介电函数的虚部的峰值位置十分接近,但两者的强度分布相差较大。2)明显地表现为各向异性。吸收光谱沿 a 、 b 和 c 轴方向各不相同。3)其峰值位置与电子从价带中处于峰值位置跃迁到导带中的峰值位置相对应。这反映了介电函数与电子结构之间的关系。4)完整的斜钨矿结构的钨酸铅晶体在可见光范围内没有吸收,应该是一种透明的晶体。5)与白钨矿结构相比,斜钨矿结构吸收带明显变宽,在高频区吸收明显增大。这

与斜钨矿结构电子结构中价带变宽,导带变宽而且出现两个明显的峰有关。

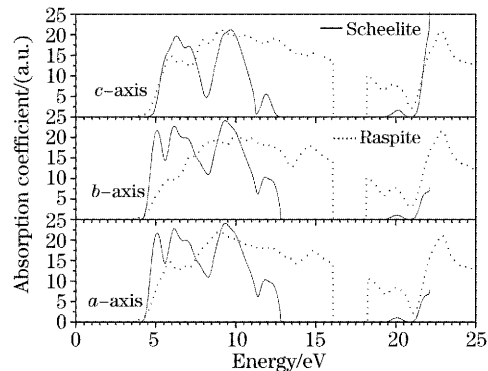


图3 完整的白钨矿结构和斜钨矿结构的钨酸铅晶体偏振吸收光谱

Fig. 3 Polarized absorption spectra of perfect scheelite- and raspite-structured PWO crystal

3.4 复数折射率

根据以下关系: $n^2 - \kappa^2 = \epsilon_r$, $2n\kappa = \epsilon_i$, 从介电函数导出折射率 n 和消光系数 κ , 折射率计算结果如图4所示。折射率在低频区,斜钨矿结构与白钨矿结构的结果十分接近,趋向 2.0 左右;而在高频区,两者相差很大。斜钨矿结构的折射率表现为各向异性。比较折射率的峰值位置与介电函数的虚部以及吸收光谱的峰值位置,发现存在着对应关系。说明它们之间存在着内在的联系,都与电子从价带到导带的跃迁有关。在可见光范围内折射率的计算结果与实验所测得的数据[13]吻合得较好。可见白钨矿结构的钨酸铅晶体的光学性质与斜钨矿结构存在着比较大的区别。这表明钨酸铅晶体是一种结构敏感的晶体。另一方面,它们也存在许多相似的地方,体现了它们的结构

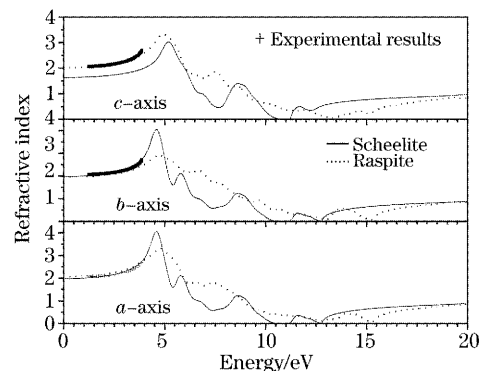


图4 完整的白钨矿结构和斜钨矿结构的钨酸铅晶体的折射率和实验测得的折射率数据

Fig. 4 The refractive index of perfect scheelite- and raspite-structured PWO crystal and experimental refractive index

存在着内在的联系。在一定的条件下,钨酸铅晶体白钨矿结构的可以转型为斜钨矿结构^[8]。

4 结 论

利用完全势缀加平面波局域密度泛函近似,计算了完整的白钨矿结构和斜钨矿结构的钨酸铅晶体的电子结构以及介电函数、吸收光谱和折射率的偏振特性。斜钨矿结构的钨酸铅晶体在可见光范围内没有吸收,是一种透明的晶体。钨酸铅晶体表现为各向异性与其结构的对称性相吻合。而白钨矿结构的物理性质与斜钨矿结构存在着明显的差异也存在着某些相似的地方,这一方面说明钨酸铅晶体是一种结构敏感的晶体,另一方面也说明白钨矿结构与斜钨矿结构存在着相似的地方。

参 考 文 献

- 1 Lecoq P. The lead tungstate calorimeter of the CMS experiment at LHC[C]. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95, Netherlands: Delft University Press, 1996. 5261
- 2 Liang Ling, Gu Mu, Duan Yong *et al.*. Improvement of luminescence performance of PbWO₄ crystal by Nb₂O₅-doping [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(6): 736~739 (in Chinese)
梁玲,顾牡,段勇等. Nb₂O₅ 掺杂对提高钨酸铅晶体发光性能的微观研究[J]. *光学学报*, 2003, **23**(6): 736~739
- 3 Wang Shaohua, Shen Dingzhong, Ren Guohao *et al.*. Improvement of optical and scintillation performances of PbWO₄ crystal by Sb₂O₃-doping[J]. *Acta Optica Sinica*, 2000, **20**(8): 1123~1127 (in Chinese)
王绍华,沈定中,任国浩等. Sb₂O₃ 掺杂对提高 PbWO₄ 晶体光学及闪烁性能的作用[J]. *光学学报*, 2000, **20**(8): 1123~1127
- 4 Liu Tingyu, Zhang Qiren, Zhuang Songlin. Simulation on the optical properties for the PbWO₄ crystal containing lead vacancy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(3): 373~376 (in Chinese)
刘廷禹,张启仁,庄松林. 含铅空位 PbWO₄ 晶体光学性质的模拟计算[J]. *光学学报*, 2005, **25**(3): 373~376
- 5 Qiren Zhang, Tingyu Liu, Jun Chen *et al.*. Light-induced coloration and transformation process in PWO₄ crystals and the effects of the defect pair V_{Pb}²⁻-V_O[J]. *Phys. Rev. (B)*, 2003, **68**: 064101~064104
- 6 Liu Tingyu, Zhang Qiren, Zhuang Songlin. Local lattice distortion around V_{Pb}²⁻ in PbWO₄ and the origin of the 420 nm luminescence band [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2004, **21**(8): 1596~1599
- 7 Shmurak S G. Proc. Int. Conf. On Inorganic Scintillators and Their Applications [C]. SCINT95. The Netherlands: Delft University Press. 1996. 253
- 8 T. Fujita, I. Kawada, K. Kato. Raspite from Broken hill[J]. *Acta Cryst.*, 1977, **33**: 162~164
- 9 Fan Rongchuan. *Spectroscopy of Solid* [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2001 (in Chinese)
方容川. *固体光谱学* [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001
- 10 Liu Tingyu, Zhang Qiren, Zhuang Songlin. Study on the optical polarized properties related to the oxygen vacancy defect in the PbWO₄ crystal[J]. *Chin. Phys.*, 2005, **14**(6):1142~1146
- 11 Minoru Itoh, Masami Fujita. Optical properties of scheelite and raspite PbWO₄ crystals [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(19): 12825~12830
- 12 Yao Minzhen, Gu Mu, Liang Ling *et al.*. Electronic structures of defects associated with intrinsic vacancies in PbWO₄ crystals [J]. *Acta Physica Sinica*, 2002, **51**(1): 125~128 (in Chinese)
姚明珍,顾牡,梁玲等. PbWO₄ 晶体空位型缺陷电子结构的研究[J]. *物理学报*, 2002, **51**(1): 125~128
- 13 Shao Ming, Zhang Yanwen, Zhang Ziping *et al.*. Study on light collection uniformity of long lead tungstate crystal by Monte Carlo method[J]. *High Energy Physics and Nuclear Physics*, 2001, **25**(1): 50~56 (in Chinese)
邵明,刘衍文,张子平等. 利用蒙特卡罗对 PWO 长晶体光吸收均匀性的研究[J]. *高能物理和核物理*, 2001, **25**(1): 50~56