

文章编号: 0253-2239(2005)03-373-4

含铅空位 PbWO_4 晶体光学性质的模拟计算*

刘廷禹 张启仁 庄松林

(上海理工大学理学院, 上海 200093)

摘要: 为了研究钨酸铅晶体中铅空位对光学性质的影响, 利用完全势级加平面波局域密度泛函近似, 按照能量最低原理采用共轭梯度方法, 对含铅空位的 PbWO_4 (PWO) 晶体进行结构优化处理。计算了含铅空位的 PWO 晶体的电子结构、复数折射率、介电函数及吸收光谱, 并与完整的 PWO 晶体进行了比较。结果表明: 完整的 PWO 晶体在可见和近紫外区域内无吸收, 而含铅空位的 PWO 晶体在可见和近紫外区域出现 2 个明显的吸收峰, 这 2 个吸收峰可分解成 4 个高斯线型的吸收带, 它们的峰值分别为 350 nm、405 nm、550 nm 和 670 nm。可以得出这样的推论: PWO 晶体中 350 nm、420 nm、550 nm 和 670 nm 吸收带的出现都与铅空位的存在有关。

关键词: 光学材料; PbWO_4 晶体; 光学性质; 电子结构; 铅空位

中图分类号: O43 文献标识码: A

Simulation on the Optical Properties for the PbWO_4 Crystal Containing Lead Vacancy

Liu Tingyu Zhang Qiren Zhuang Songling

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

Abstract: In order to study the optical properties of the PWO crystal containing V_{Pb}^{2-} , the optimization of the lattice structure containing V_{Pb}^{2-} has been performed by using LAPW+lo method and the conjugate gradient method. All other calculations are performed on the basis of the lattice structure being optimized. The electronic structure, dielectric function, complex refractive index and absorption spectra for the perfect PbWO_4 (PWO) crystal and the PWO crystal containing V_{Pb}^{2-} have been calculated by using LAPW+lo method. The peaks of the absorption spectra corresponding which electronic transitions have been studied. The calculated results indicate that the perfect PWO crystal does not have absorption band in the visible and near-ultraviolet region; however, the PWO crystal containing V_{Pb}^{2-} has two absorption bands in this region. The two absorption bands can be well fitted into four Gaussian-shape bands peaking at 350 nm, 405 nm, 550 nm and 670 nm. This predicates that the 350 nm, 420 nm, 550 nm and 670 nm absorption bands are related to the existence of the V_{Pb}^{2-} in PWO crystal.

Key words: optical materials; PbWO_4 crystal; optical properties; electronic structure; lead vacancy

1 引 言

作为本世纪初在欧洲核子中心(CERN)建设的大型强子对撞机 LHC 上 CMS 谱仪的电磁能量探测器材料^[1], 钨酸铝(PWO)晶体成为国内外的研究热点。近几年来, 对于 PWO 晶体发光和抗辐照损伤机理, 已做了大量的实验研究^[2~4], 但是缺乏理论解释, 这影响了钨酸铅发光和抗辐照损伤性能的提高。PWO 是一种非化学计量配比化合物, 由于 PbO 的挥发而使熔体生长的 PWO 晶体中既缺铅,

又缺氧, 而铅空位数大于氧空位数^[5]。PWO 晶体中一旦有铅空位, 周围就会引起晶格弛豫, 产生晶格畸变, 从而对晶体的物理性质产生影响。已有许多与铅空位相关的室温下稳定的各种缺陷模型^[6~8]。讨论 PWO 晶体本征缺陷铅空位周围的缺陷态前, 首先应该对铅空位周围的晶格结构进行详细的研究。本文按照能量最低原理采用共轭梯度方法对存在铅空位的 PWO 晶体进行结构优化处理, 计算了铅空位周围晶格的弛豫, 得到铅空位周围的晶格结

* 上海市教育委员会发展基金(04EB09)资助课题。

作者简介: 刘廷禹(1965~), 男, 浙江省缙云县人, 上海理工大学副教授, 在职博士生, 主要从事量子光学点缺陷方面的研究。E-mail: liutyxj@163.com。

收稿日期: 2004-06-28; 收到修改稿日期: 2004-09-12

构。在此基础上,利用 Wien2k 量子化学软件系统地研究完整和含空位的 PWO 晶体的电子结构和光学性质。以期揭示 PWO 晶体光学性质与晶体的电子结构以及晶体缺陷之间的关系。

2 晶体结构和计算方法

2.1 晶体结构

PbWO₄ 晶体存在两种结构变体,白钨矿型(Scheelite)和斜钨矿型(Raspite)。从化学计量熔体中生长的 PWO 晶体结构应为白钨矿型,其空间群为 C_{4h}⁶(I4₁/a);单胞参量为 $a = b = 0.546 \text{ nm}$, $c = 1.202 \text{ nm}$ 。本文选择一个以铅为中心,包含 13 个铅

和 10 个完整的钨氧四面体的团簇进行模拟计算;该团簇挖去中心的铅来模拟铅空位存在的晶体^[7]。

2.2 电子结构及光学性质的计算

利用完全势缀加平面波局域密度泛函近似,按照能量最低原理采用共轭梯度方法对含铅空位的钨酸铅晶体进行了结构优化^[7]。计算采用 Wien2k FP-LAPW 代码,在密度泛函理论的框架下,交换相关势采用 PW91,铅、钨和氧的平面波截断能量为 340 eV。该方法的详细介绍参见文献[9,10]。首先计算得到 PWO 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:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \pi^2}{\epsilon_0 m^2 (\omega - \Delta c/h)^2} \sum_{\mathbf{V}, \mathbf{C}} \left\{ \int_{\text{BZ}} \frac{2d\mathbf{K}}{(2\pi)^3} |\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{V}, \mathbf{C}}|^2 \delta \left[E_{\mathbf{C}}(\mathbf{K}) + \frac{\Delta c}{h} - E_{\mathbf{V}}(\mathbf{K}) - \hbar\omega \right] \right\},$$

其中 \mathbf{a} 为矢量势 \mathbf{A} 的单位方向矢量, $\mathbf{M}_{\mathbf{V}, \mathbf{C}}$ 为偶极跃迁矩阵, \mathbf{C} 为导带, \mathbf{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, \hbar 为普朗克常量, \mathbf{K} 为波矢。由于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。根据计算结果 3.30 eV 与实验值 4.80 eV 的偏差,剪刀算子值取为 1.50 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。介电函数的实部根据克喇末-克朗尼格(KK)变换关系^[11]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以及 KK 变换关系,可以求出各自的色散关系。

3 计算结果与讨论

3.1 电子态密度分布图

用自洽迭代方法求解科恩-沈方程,得到基态的能量和体系处于基态的波函数,从而可得到晶体的能带结构和电子态密度。因为影响固体的物理性质主要是费米能级附近的电子结构,所以计算电子态密度的能量范围为从 -25 eV 到 10 eV,计算得到的电子态密度分布如图 1。实线表示完整 PWO 晶体的电子态密度,虚线表示含铅空位的 PWO 晶体的电子态密度。从实线可以看出:完整的 PWO 晶体的禁带宽度约为 4.8 eV,价带宽度约为 6 eV(主要由氧的 2p 态和少量钨的 5d 态组成),在价带中有 5 个态密度峰值位置,它们分别处于 -0.15 eV,

-1.10 eV, -2.44 eV, -3.85 eV, -4.66 eV。导带底 2.31 eV 处有一峰值(主要为铅的 6s 态),在 -15.13 eV 和 -16.97 eV 处分别出现 2 个态密度分布峰值(它们分别为氧的 2s 态和钨的 5d 态)。而导带出现 1 个峰值(可分解成 2 个峰,它们分别为钨的 5d 态和铅的 6p 态)。可以看出,含铅空位的 PWO 晶体的电子态密度分布在价带以及以下区域与完整的 PWO 晶体的电子态密度分布图十分接近,这说明铅空位的存在对价带电子及内层电子影响很小;而含铅空位的 PWO 晶体的禁带宽度减少了 0.5 eV 左右。

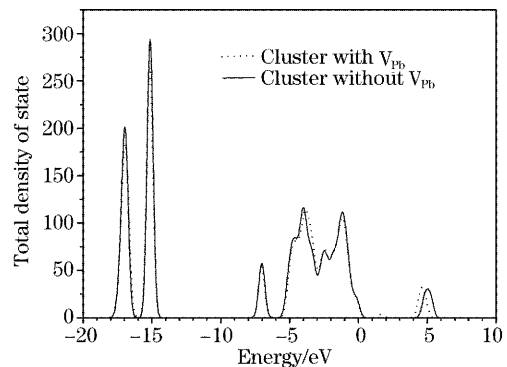


图 1 完整的和含铅空位的 PWO 晶体总电子态密度
Fig. 1 The total density of state for the perfect PWO cluster and the PWO cluster containing V_{Pb}²⁺

分析比较总的电子态密度图 1 和氧的 2p 态分密度图 2,可以发现:含铅空位的 PWO 晶体在禁带中出现一小的峰,其峰值位于 1.63 eV 左右(主要是由氧的 2p 态构成)。说明铅空位使部分氧的 2p 态

失去电子；同时，价带顶也主要由氧的 $2p$ 态构成。说明 PWO 晶体中最容易失去电子的是氧的 $2p$ 态。该计算结果与相关文献[7,12]报道吻合得较好。说明在此基础上所作的计算是可靠的。

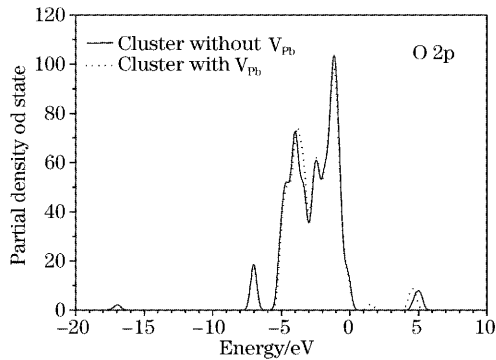


图2 完整的和含铅空位的 PWO 晶体中氧的 $2p$ 的电子态密度

Fig. 2 The partial density of state of the O $2p$ for the perfect PWO cluster and the PWO cluster containing V_{Pb}^{2-}

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的色散关系，如图 3 所示。完整的 PWO 晶体介电函数在能量小于 15 eV 的范围内出现 6 个介电函数虚部峰，它们的位置分别为：4.95 eV, 6.03 eV, 6.82 eV, 7.82 eV, 9.18 eV 和 11.77 eV，而 11.77 eV 处为一小的峰值。能量大于 15 eV 的出现 1 个很小的峰值，位于 21.84 eV。含铅空位的 PWO 晶体的介电函数虚部在低频区出现 2 个新的峰。其峰值位置分别位于 1.69 eV 和 3.07 eV。在 1.69 eV 处出现 1 个很强的峰。

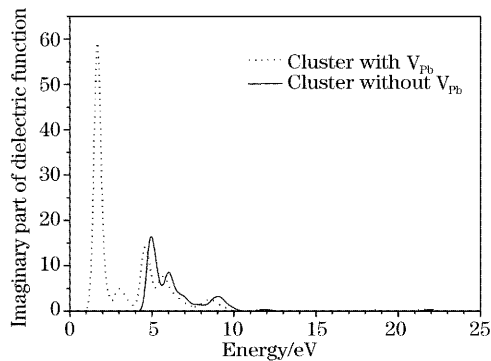


图3 完整的和含铅空位的 PWO 晶体介电函数的虚部

Fig. 3 The imaginary part of dielectric function for the perfect PWO cluster and the PWO cluster containing V_{Pb}^{2-}

3.3 吸收光谱

利用介电函数与吸收系数之间的关系，得到吸收系数为： $\alpha = \frac{\omega}{nc} \epsilon_2$ ，计算结果如图 4 所示，其吸收峰

位置和强度与介电函数的虚部存在某种联系，但两者的区别还是十分明显。

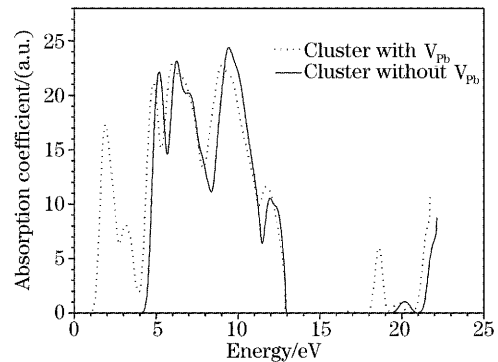


图4 完整的和含铅空位的 PWO 晶体的吸收光谱

Fig. 4 The absorption spectra for the perfect PWO cluster and the PWO cluster containing V_{Pb}^{2-}

比较完整的 PWO 晶体的电子态密度分布图和吸收光谱的峰值位置发现：1) 电子从价带中分别处于 5 个峰值的位置跃迁到导带中的峰值位置，即： $\text{O } 2p \rightarrow \text{W } 5d$ 。其对应的跃迁能量(峰值位置能量的差)分别为：5.03 eV, 6.03 eV, 7.37 eV, 8.93 eV 和 9.59 eV。结果与吸收光谱的 5 个峰值位置 (5.23 eV, 6.28 eV, 7.03 eV, 9.44 eV 和 9.93 eV) 比较接近。但存在一定的偏差，一个原因可能是计算电子跃迁能量时应考虑电子跃迁过程中发生的弛豫效应，而不是简单的两个能级差。2) 从 Pb 6s 到 W 5d 跃迁对应的能量为 11.9 eV，对应吸收光谱峰值位于 12.4 eV 的小的吸收峰。3) 位于 15 eV 以上的 2 个小的峰可能与铅的 5d 态和氧的 2s 态向导带的跃迁有关。4) 完整的 PWO 晶体在可见光范围内没有吸收，应该是一种透明无色的晶体。5) 含铅空位的 PWO 晶体的吸收光谱与完整的 PWO 晶体的吸收光谱相比，其峰值整体向低频区偏移；同时，在

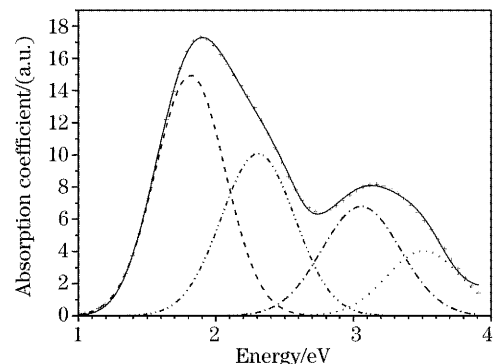


图5 吸收光谱高斯线形谱分解图

Fig. 5 The decomposition of the absorption band range from 1 eV to 3.8 eV for the PWO cluster containing V_{Pb}^{2-}

近紫外和可见范围内出现 2 个吸收峰,如图 5 所示。它们可以很好地分解成 4 个高斯线形的吸收谱,峰值分别位于 3.50 eV(350 nm)、3.05 eV(405 nm)、2.30 eV(550 nm)和 1.81 eV(670 nm)处。这说明 PWO 晶体在可见光及近紫外范围内的吸收与铅空位的存在有关。有关 PWO 晶体中与铅空位有关的缺陷模型和对应的电子跃迁有待进一步研究。

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 , 结果如图 6 所示。完整的 PWO 晶体的折射率在低频区, 趋向 2.0 左右, 在高频区, 趋向 0.9 左右。折射率在 4.68 eV, 5.86 eV, 6.72 eV, 7.89 eV, 8.69 eV, 9.13 eV, 11.54 eV 和 12.4 eV 处出现峰值, 其位置与介电函数的虚部的峰值位置比较接近。而含铅空位的 PWO 晶体, 其折射率在可见光范围内折射率出现比较大的变化, 在 2~4 eV 区域, 其折射率在 1 附近变化, 而 0~2 eV 区域, 其折射率在 4~7 之间激烈变化。完整的 PWO 晶体的折射率在可见光范围内计算结果与实验所测得的数据^[13]吻合得很好。晶体中铅的空位数与正常格位上的铅离子数相比, 比例还是很小的。从总体上看, 铅空位对折射率的影响是有限的。

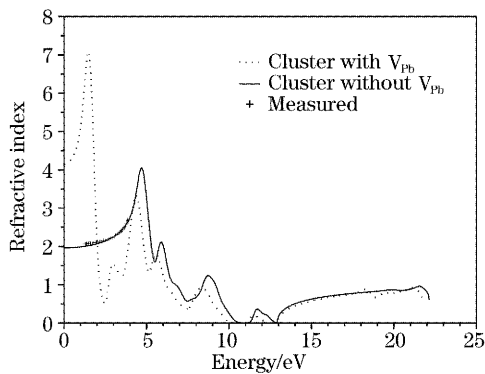


图 6 完整的和含铅空位的 PWO 晶体的折射率和实验测得的折射率数据

Fig. 6 The refractive index for the perfect PWO cluster and the PWO cluster containing V_{Pb}^- and experimental refractive index

4 结 论

利用完全势缀加平面波局域密度泛函近似, 在对 PWO 晶体中铅空位周围进行结构优化的基础上, 计算了完整的和含铅空位的 PWO 晶体的电子结构和光学常数的色散关系。计算结果显示: 介电函数虚部, 吸收光谱以及复折射率的实部, 他们的峰

值位置都与电子态密度分布直接相关。与电子从价带到导带的跃迁相关联。从电子态密度分布图可以看出 PWO 晶体中最容易失去电子的是氧的 2p 态, 且由于铅空位的存在将使部分氧的 2p 态失去电子。含铅空位的 PWO 晶体的吸收光谱的计算结果表明 PWO 晶体中 350 nm, 420 nm, 550 nm 和 670 nm 的吸收带的出现与 PWO 晶体中铅空位的存在有关。

参 考 文 献

- Lecoq P. The lead tungstate calorimeter of the CMS experiment at LHC. In: Pieter Dorenbos, Carel W E van Eijk edit., Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95, Netherlands: Delft University Press, 1996. 5261
- Liang Ling, Gu Mu, Duan Yong *et al.*. Improvement of luminescence performance of $PbWO_4$ crystal by Nb_2O_5 -doping[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(6): 736~739 (in Chinese)
梁玲, 顾牡, 段勇等. Nb_2O_5 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
- Wang Shaohua, Shen Dingzhong, Ren Guohao *et al.*. Improvement of optical and scintillation performances of $PbWO_4$ crystal by Sb_2O_3 -doping[J]. *Acta Optica Sinica*, 2000, **20**(8): 1123~1127 (in Chinese)
王绍华, 沈定中, 任国浩等. Sb_2O_3 掺杂对提高 $PbWO_4$ 晶体光学及闪烁性能的作用[J]. *光学学报*, 2000, **20**(8): 1123~1127
- Sun Shangwen, Han Aizhen, Li Minghua *et al.*. Improvement of $PbWO_4$ crystal optical properties[J]. *Acta Optica Sinica*, 1997, **17**(6): 817~819 (in Chinese)
孙尚文, 韩爱珍, 李铭华等. 提高 $PbWO_4$ 晶体光学性能的研究[J]. *光学学报*, 1997, **7**(6): 817~819
- Moreau J. M., Gladyshevskii R. E., Galez Ph. *et al.*. A new structural model for Pb-deficient $PbWO_4$ [J]. *J. Alloys and Compounds*, 1999, **284**: 104~107
- Liu Tingyu, Zhang Qiren, Zhuang Songlin *et al.*. Local lattice distortion Around V_{Pb}^- in $PbWO_4$ and the origin of the 420 nm luminescence band[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2004, **21**(8): 1596~1599
- Liu Tingyu, Zhang Qiren, Zhuang Songlin *et al.*. The hole trappers related to lead vacancy in $PbWO_4$ crystal[J]. *Sol. Stat. Commun.*, 2004, **132**(3~4): 169~173
- Zhang Qiren, Liu Tingyu, Chen Jun *et al.*. Light-induced coloration and transformation process in PWO_4 crystals and the effects of the defect pair $VPb-VO$ [J]. *Phys. Rev. (B)*, 2003, **68**: 064101-1~064101-5
- Yonas B. Abraham, N. A. W. Holzwarth, R. T. Williams *et al.*. Electronic structure of oxygen related defects in $PbWO_4$ and $CaMoO_4$ crystals[J]. *Phys. Rev. (B)*, 2001, **64**: 245109-1~245109-10
- F. Goubin, Y. Montardi, P. Deniard *et al.*. Optical properties of $CaBO_3$ and CeB_3O_6 compounds: first-principles calculations and experimental results[J]. *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**: 89~100
- Fang Rongchuan. *Spectroscopy of Solid* [M]. Beijing: China University of Science and Technology Press, 2001 (in Chinese)
方容川. 固体光谱学[M]. 北京: 中国科学技术大学出版社, 2001
- Yao Mingzhan, Gu Mu, Liang Ling *et al.*. Electronic structures of defects associated with intrinsic vacancies in $PbWO_4$ crystals[J]. *Acta Physica Sinica*, 2002, **51**(1): 125~128 (in Chinese)
姚明珍, 顾牡, 梁玲等. $PbWO_4$ 晶体空位型缺陷电子结构的研究[J]. *物理学报*, 2002, **51**(1): 125~128
- Shao Ming, Liu 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