

无缺陷 PbWO₄ 晶体光学性质的模拟计算*

刘廷禹¹ 张启仁¹ 庄松林²

(1 上海理工大学 理学院, 上海 200093)

(2 上海理工大学 光学与电子信息工程学院, 上海 200093)

摘要 利用完全势缀加平面波局域密度泛函近似研究 PbWO₄ (PWO) 晶体的光学性质. 计算了完整的 PWO 晶体的电子结构、复数折射率、介电函数、光电导谱和吸收光谱. 介电函数的虚部、吸收光谱、折射率等的峰值位置存在一一对应关系, 这与电子从价带到导带的跃迁吸收有关. 完整的 PWO 晶体在可见光范围内没有吸收, 所以完整的 PWO 晶体是无色透明的晶体.

关键词 PbWO₄ 晶体; 电子结构; 光学性质

中图分类号 O483 **文献标识码** A

0 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 谱仪的电磁能量器探测材料^[1], PWO 晶体成为国内外的研究热点. 近几年来, 对于 PbWO₄ 晶体发光和抗辐照损伤机理, 已做了大量的试验研究^[2~5], 有关 PWO 晶体的电子结构和光谱性质及其结构起因已有大量报道^[4~7], 有关材料的光学性质计算也已有不少报道^[8,9], 本文将利用 Wien2k 量子化学软件系统地研究完整 PWO 晶体的光学性质. 以期揭示 PWO 晶体光学性质与晶体的电子结构之间的关系, 并为进一步研究 PWO 晶体的缺陷态的光学性质提供基础.

1 计算方法和晶体结构

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. 目前认为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}²(I4₁/a); 单胞参数为 a=b=0.546 nm, c=1.202 nm. 本文选择一个以铅为中心, 包含 13 个铅, 10 个钨和 40 个氧的团簇进行模拟计算^[5].

本文计算采用 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[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

$$\epsilon_i(\omega) = \frac{e^2 \pi^2}{\epsilon_0 m^2 (\omega - \Delta c/h)^2} \sum_{V,C} \left\{ \frac{2dK}{BZ(2\pi)^3} \right\} |a \cdot$$

$$M_{V,C} |^2 \delta[E_C(K) + \Delta c/h - E_V(K) - \hbar\omega] \quad (1)$$

式中 a 为矢量势 A 的单位方向矢量. $M_{V,C}$ 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 为真空中的介电常数, m 为自由电子的质量, ω 为入射光子的频率, h 为普朗克常数, 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(禁带宽度为 3.55 eV)与实验值(禁带宽度为 4.8 eV)的偏差, Δc 值取为 1.25 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^[10,11]计算得到. 利用折射率、光电导、吸收光谱等与介电函数的关系, 可以求出各自的色散关系.

2 计算结果与讨论

2.1 电子态密度分布图

通过用自洽迭代方法求解 Kohn-Shame 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, 所以本文计算电子态密度能量范围为从 -25 eV 到 10 eV, 计算得到的电子态密度分布如图 1. 从电子态密度分布曲线可以看出: 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 eV, -1.2 eV, -2.6 eV, -3.9 eV, -4.5 eV, 离价带底 2 eV 处有一峰值(为铅的 6s 态), 在 -15 eV 和 -17 eV 处分别出现 2 个态密度分布峰值(它们分别为氧的 2s 态和铅的 5d 态). 而在导带出现 2 个峰值(它们分别为钨的

*上海市教委发展基金(04EB09)资助课题

Tel: 021-65686483 Email: liutyxj@163.com

收稿日期: 2004-06-21

5 d 态和铅的 6 p 态). 该计算结果与相关文献[6, 7]报道的结果吻合得较好. 这说明在此基础上所作的进一步计算是有依据的.

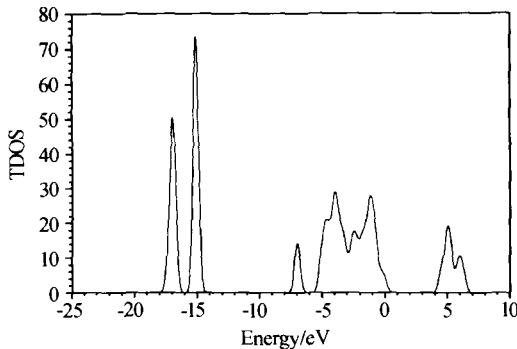


图 1 完整 PWO 晶体电子的总态密度
Fig. 1 The total density of state of the perfect PbWO₄ single crystal

2.2 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虚部随入射光频率的关系, 参见图 2. 在能量小于 15 eV 的范围内出现 6 个介电函数峰值, 它们的位置分别为: 4.8 eV, 6.2 eV, 7.2 eV, 8.6 eV 和 9.1 eV, 而 13.0 eV 处为一小的峰值. 能量大于 15 eV 的出现 3 个小的峰值, 它们分别位于 20.0 eV, 21.2 eV 和 22.0 eV. 利用复数介电函数实部与虚部的 KK 关系^[11]

$$\epsilon_r = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_i(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2)$$

P 为科西积分的主值, 可求得的介电函数的实部如图 2 中虚线表示.

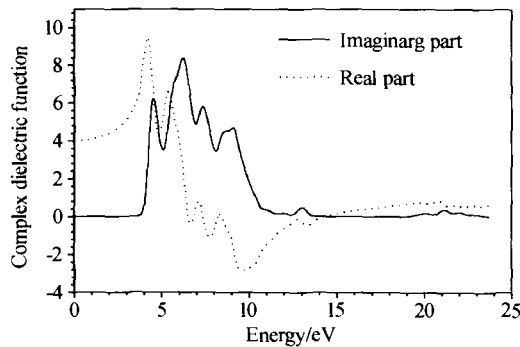


图 2 PWO 晶体复数介电函数
Fig. 2 The complex dielectric function of the perfect PbWO₄ single crystal

2.3 吸收光谱

利用介电函数与吸收系数之间的关系

$$\alpha = \frac{\omega}{nc} \epsilon_{im} \quad (3)$$

计算得到吸收系数, 计算结果如图 3, 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. 吸收光谱的最强吸收峰位于 10 eV 左右. 比较电子态密度分布图和吸收光谱的

峰值位置发现: 1) 电子从价带中的分别处于 5 个峰值位置跃迁到导带中的峰值位置, 即: O 2p → W 5d. 其对应的跃迁能量(峰值位置能量的差)分别为: 4.7 eV, 6.4 eV, 7.4 eV, 9.3 eV 和 10.2 eV. 其结果与吸收光谱的 5 个峰值位置(5.0 eV, 6.2 eV, 7.6 eV, 8.9 eV 和 9.5 eV)比较接近. 但存在一定的偏差, 这种偏差存在的主要原因可能是电子吸收跃迁能量应考虑电子跃迁过程中发生的驰豫效应, 而不是简单的两个能级差. 2) Pb 6s → W 5d 跃迁对应的能量为 12.5 eV, 对应吸收光谱峰值在 13.0 eV 的小的吸收峰. 3) 而位于 15 eV 以上的 3 个小的峰可能与铅的 5 d 态和氧的 2 s 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, 所以完整的 PWO 晶体应该是一种无色透明的晶体.

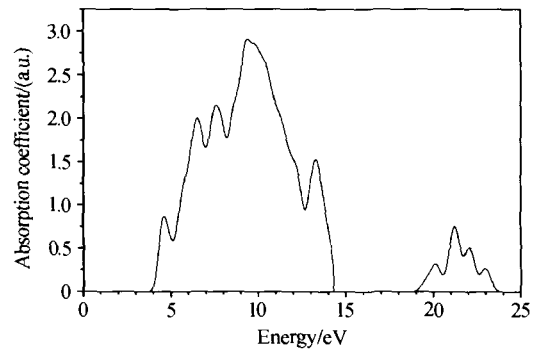


图 3 PWO 晶体的吸收光谱
Fig. 3 The absorption spectra of the perfect PbWO₄ single crystal

2.4 复数折射率

根据复数折射率与复数介电函数的关系

$$n^2 - \kappa^2 = \epsilon_r \quad (4)$$

$$2n\kappa = \epsilon_{im} \quad (5)$$

可以导出折射率 n 和消光系数 κ , 计算结果如图 4. 折射率在低频区, 趋向 2.0, 在高频区, 趋向 0.9. 在 4.3 eV, 5.4 eV, 6.2 eV, 7.2 eV, 8.3 eV, 9.0 eV 和 13.7 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. 比较计算得到的折射率与可见光范围内实验测得的折射率数据^[12], 发现两者

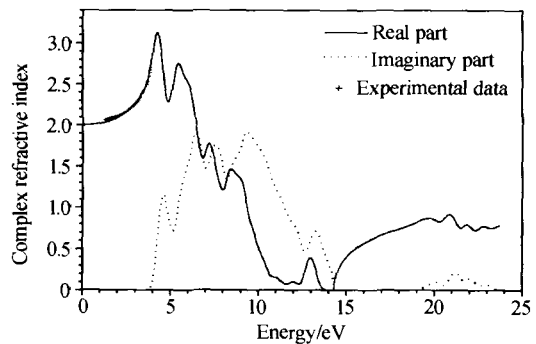


图 4 PWO 晶体的复数折射率和实验测得的折射率数据
Fig. 4 The complex refractive index of the perfect PbWO₄ single crystal and experimental refractive index

吻合得很好. 而在其他区域未见相关实验报道. 可见, 我们的计算结果是可靠的.

2.5 光电导的实部

光电导的实部与介电函数的虚部的关系为

$$\sigma_r(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon_i(\omega) \quad (6)$$

计算得到的光电导实部如图 5, 光电导的实部计算结果显示其峰值位置以及强度分布都与介电函数的虚部十分相近.

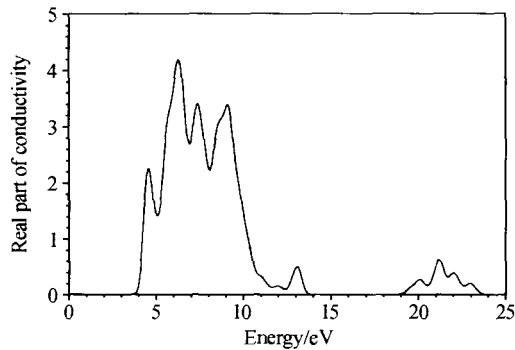


图 5 PWO 晶体光电导的实部

Fig. 5 Real part of the conductivity of the perfect PbWO₄ single crystal

综上所述, 介电函数虚部, 吸收光谱, 光电导谱以及复数折射率的实部, 它们的峰值位置十分接近, 说明它们存在着内在的联系, 都与电子态密度分布直接相关. 它们的本质都与电子的跃迁存在着直接的关系.

3 结论

该文利用完全势级加平面波局域密度泛函近似, 计算了完整的 PWO 晶体的电子结构和介电函数, 并利用 KK 关系导出完整的 PWO 晶体复数折射率、光电导谱及吸收光谱等. 分析了完整的 PWO 晶体可能的跃迁及其对应的吸收光谱. 结果显示 PWO 晶体的光学性质与电子从价带到导带的跃迁相关. PWO 晶体在可见光范围内没有吸收, PWO 晶体是一种无色透明的晶体. 计算结果为进一步研究 PWO 晶体的吸收光谱的结构起因提供理论基础.

参考文献

- 1 Korzhik M V Proc. Internet. Conf. Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT96, Delft (The Netherlands); Delft University Press, 1996 (p241)
- 2 Zhang Q R, Liu T Y, Chen J, et al. Light-induced coloration and transformation process in PWO₄ crystals and the effects of the defect pair V_{Pb}-V_O. *Physical Review B*, 2003, **68**:064101
- 3 Lin Q S, Feng X Q, Man Z Y, et al. Formation of the 350 nm intrinsic color center in PbWO₄ crystals. *Phys Stat Sol (A)*, 2000, **181**:R1
- 4 Liu T Y, Zhang Q R, Zhuang S L, et al. Local lattice distortion around V_{Pb}²⁻ in PbWO₄ and the origin of the 420 nm luminescence band. *Chin Phys Lett*, 2004, **21**(8): 1596~1599
- 5 Liu T Y, Zhang Q R, Zhuang S L. The hole trappers related to lead vacancy in PbWO₄ crystal. *Sol Stat Comm*, 2004, **132**(3-4):169~173
- 6 Zhang Y, Holzwarth N Z, Williams R T, et al. Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO₄, CaWO₄, PbMoO₄, and PbWO₄. *Phys Rev B*, 1998, **57**, 12738
- 7 姚明珍, 顾牡, 梁玲, 等. PbWO₄ 晶体空位型缺陷电子结构的研究. *物理学报*, 2002, **51**(1):125~128
Yao M Z, Gu M, Liang L, et al. *Acta Phys Sin*, 2002, **51**(1):125~128
- 8 李玮楠, 邹快盛, 赵卫, 等. EDWA 基质玻璃中 Er³⁺ 的光谱参数计算. *光子学报*, 2004, **33**(7):846~849
Li W N, Zou K S, Zhao W, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(7): 846~849
- 9 牛春晖, 曹望和, 陈宝玖, 等. Tm³⁺ 在亚硝酸盐中升频发光的研究及其光谱性质的 J-D 计算. *光子学报*, 2002, **31**(5):624~628
Niu Q H, Cao W H, Chen B J, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(5): 624~628
- 10 Goubin F, Montardi Y, Philippe D. Optical properties of CeBO₃ and CeB₃O₆ compounds: first-principles calculations and experimental results. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**(1):89~100
- 11 方容川. 固体光谱学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001
Fan R C. *Spectroscopy of Solid*. Hefei: China University of Science and Technology Press, 2001
- 12 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. *高能物理和核物理*, 2001 **25**(1):50~56
Shao M, Liu Y W, Zhang Z P, et al. *High Energy Physics and Nuclear Physics*, 2001, **25**(1):50~56

Simulation of the Optical Properties for the Perfect PbWO_4 Single Crystal

Liu Tingyu¹, Zhang Qiren¹, Zhuang Songlin²

¹ College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093

² College of Optics and Electronics Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093

Received date: 2004-06-21

Abstract The electronic structure, dielectric function, complex reflectivity index and absorption spectra of the perfect PbWO_4 crystal have been calculated using full-potential (linearized) augmented plane-wave ((L) APW) + local orbitals (lo) method. The peaks of the absorption spectra corresponding with electronic transition have been studied. The calculated results indicate that the dielectric function, complex reflectivity index and absorption spectra of the crystal are related to the electronic structures of the crystal. Since the perfect PWO crystals do not occur absorption spectra in the visible region, the perfect PWO crystals are transparent crystals.

Keywords PbWO_4 ; Electronic structure; Optical properties



Liu Tingyu was born in Zhejiang Province in 1965. He obtained his master degree in College of Physics, Shanghai University in 1991. And now he is an associate professor and a Ph. D. candidate in optical engineering in the University of Shanghai for Science and Technology.