PbWO₄电子结构的密度泛函计算*

童宏勇 顾 牡 汤学峰 梁 玲 姚明珍

(同济大学物理系,上海 200092) (2000年1月3日收到 2000年1月25日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的相对论性离散变分和嵌入团簇方法模拟计算了 PbWO₄ 晶体的本征能级结构.发现 价带主要由 O2p 轨道组成,含有部分 W5d 轨道;导带主要由 W5d 和 O2p 的轨道组成.发现导带底由 Pb6_{P1/2}的狭窄 能级占有.禁带宽度和价带宽度分别约为 4.8 和 4eV.计算结果很好地解释了实验得到的反射谱,并从理论上分析 了 PbWO₄ 晶体蓝光的发光模型.

关键词:密度泛函,电子结构,PbWO₄ PACC:7115M,7840,2940

1 引 言

PbWO₄ 晶体是一种新型的闪烁材料,具有密度 高 辐射长度短,辐照硬度高,衰减时间短,价格便宜 等优点,被欧洲核子研究中心(CERN)选为大型强 子对撞机(LHC)上CMS 谱仪的电磁量能器探测材 料¹¹.

对于 PbWO₄ 晶体发光和抗辐照损伤机理,尽 管已有大量的实验研究,但还没有一致的观点,影响 了 PbWO₄ 晶体发光和抗辐照损伤性能的提高,关 键原因是缺乏对 PbWO₄ 晶体电子结构的准确认 识.而至今对 PbWO₄ 晶体电子结构的理论计算还 很有限. Zhang 等²]曾用缀加平面波(LAPW)方法 计算了 CaMoO₄,CaWO₄,PbMoO₄和 PbWO₄ 晶体 能带结构的部分结果,但其禁带宽度明显比实验结 果要小. 叶小玲等^{3,4}]用离散变分 DV-Xα 方法对 PbWO₄ 晶体的本征电子能级结构进行了计算,但由 于所采用的团簇在靠近边界处发生严重的断键,虽 应用了"种子原子法 (seed atoms)⁵]也很难使计算 真正收敛.而且由于没有考虑电子的关联效应,其结 果与实验有一定差距,特别是 Pb5d 能级与实验值 有较大出入.

我们用基于密度泛函理论框架^{6,7}的自洽离散 变分法(DVM)⁸分别应用于以W为中心和以Pb 为中心的不同团簇,对PbWO4 晶体的本征电子能 级进行了严格模拟.

2 晶体结构

实验室生长的 PbWO₄ 晶体都是 Stolzite 结构 (白钨矿),具有 CaWO₄ 晶体(Sheelite)相同的晶体 结构,属 C_{4h}^6 ($I4_1/a$)空间群,如图 1 所示. Pb²⁺和 WO₄²⁻ 沿 c 轴成四次螺旋排列 ,Pb²⁺离子和 W⁶⁺离 子的位置对称性都是 S_4 . WO₄²⁺成沿 c 方向略微压 缩的规则四面体 ,具有 D_{2d} 点群对称性 ,W—O 间距 为 0. 1795 nm. 晶体中 Pb²⁺离子被八个氧离子包 围,分属八个不同的 WO₄²⁻ 根团 ,这八个氧离子又 分成两组 ,每组四个 ,分别形成两种互相贯穿的四面 体 ,其 P—O 键长为 0. 2580 和 0. 2637 nm.

我们使用的具体晶体结构参量来自 Moreau 等⁹的结果 a = b = 0.5456 nm c = 1.202 nm.

3 计算方法

我们采用的是相对论性离散变分方法(DVM), 这是一种基于密度泛函理论框架的从头计算方法. 这种方法在保证较高的计算精度的同时,大大减少 了计算工作量,比较适合于大分子的计算.在构造局 部密度时,采用 Ceperley 和 Alder 的参量化公式^{10]} 产生交换-关联函数.

在用团族来模拟晶体时 ,对团族模型的选取非

^{*}国家自然科学基金(批准号:19774043)上海市教育委员会重点学科发展基金和上海市高等学校技术发展基金资助的课题。



图 1 PbWO₄ 晶体的结构示意图

常关键.由于 PbWO₄ 晶体中 W⁶⁺ 离子与最近邻的 氧离子的距离比它们的离子半径之和要小很多,所 以我们把 WO₄²⁻ 作为大的负离子整体放入团簇中. 为了更好地检验计算结果的可靠性我们选取分别以 W⁶⁺和 Pb²⁻离子为中心的两种不同的团簇进行计 算[(Pb₈W₉O₃₆)²⁻ 和(Pb₅W₈O₃₂)⁵⁻,都属 S_4 点 群],并尽量使 Pb,W 和 O 的比例接近 1:1:4.

为处理边界效应,采用'嵌入团族法¹⁰¹把晶体 中位置与簇原子相邻的外部几层原子的电子密度也 加入计算中进行考虑,并用 Ewald 求和方法构造 Madelung 势来模拟长程库仑势.环境原子的电荷密 度用的是前一次迭代的团簇中化学键最完备的对应 原子的电荷密度.我们一共用了 125 个晶胞(近 3000 个原子)构成晶体环境,应用了赝势方法稳定 团簇与晶体环境的电荷转移.

我们采用自由原子或离子轨道作为初始基,并 在迭代过程中根据原子轨道占据数对基组不断进行 修正.具体参量如表1所示.

Funnel 势阱参量/arb. units 冻芯 作为基函数的轨道 V_0 R_1 R_2 \mathbf{W}^0 1s-5s5p 5d 6s -2.51.5 2.5 Pb^{2+} 1s-5p 5d 6s 6p -2.52.5 3.0 O^2 1s2s ,2p ,3s -3.02.5 3.0

表 1 初始基和 Funnel 势阱参量

取样点分布采用 Diaphantus¹²规则,取样总数 为 24000 个点(即每个原子至少有 500 个点).

4 计算结果与讨论

能隙宽度和各离子的电荷计算结果如表 2 所 示.这里的能隙宽度即计算得到的所有能级中处于 费密能级两边且距离最近的两能级的能量差,而离 子电荷是根据对角权重的密立根集聚数分析得到 的.从表 2 中不难看出两种团簇的计算结果是非常 接近的,而且计算得到的能隙宽度与实验预计值^{13]} (~4.8 eV)也很符合.

表 2 能隙和各离子的电荷及价带宽度

团族	能隙宽度 ∆ _g /eV		离子电荷			价带宽度 △,
	理论	实验	W	Ο	Pb	/eV
${\rm Pb_5W_8O_{32}}^{6-}$	4.74	4.8 ^[13]	4.17	-1.47	1.64	4.30
${\rm Pb_8W_9O_{36}}^{2-}$	4.77		4.20	-1.45	1.73	4.06



图 2 给出态密度分布情况,虚线表示团簇

图 2 电子态密度分布图 实线表示 $Pb_5W_8O_{32}{}^{6-}$ 团簇 ;虚线表 示 $Pb_8W_9O_{36}{}^{2-}$ 团簇

(Pb₈W₉O₃₆)^{2−}, 实线表示(Pb₅W₈O₃₂)^{2−}.图2中两 种团簇的态密度峰位完全一致,说明计算结果是稳 定的.由从总态密度和分态密度分布可以看到,价带 主要有 O2p 构成,包含部分 W5d,价带劈裂成两部 分,高能部分全部是 O2p,而低能部分由 O2p 和 W5d 共同构成;导带主要由 W5d 和 O2p 的混合态 组成,也劈裂成两块,这与 Zhang 用缀加平面波法计 算的结果一致.但不同的是在导带最底部出现了 Pb6p_{1/2}的狭窄的能带.这与 Belsky 等^{14]}预言的情 况却恰好一致,并且他根据光子激发效率谱推测价 带宽度约为 4 eV,与我们的计算结果也很符合.而 Pb6s 在价带底下约 3 eV 处形成狭窄的能带,并且 有少部分与价带的 O2p 轨道杂化.

由于对纯 PbWO₄ 晶体性质研究比较多的实验 方法是反射谱实验,而发射峰与吸收峰是近似对应 的,所以我们用价态和导带的态密度峰间的能量差 来近似模拟吸收峰峰位,这样模拟的结果很好地解 释了实验得到的反射峰^{15]},如表 3 所示.从计算中 得到的 Pb5d_{5/2}和 Pb5d_{3/2}电子的束缚能分别为 19.05和 21.77 eV,相距 2.72 eV,与叶小玲等的光 电子能谱实验结果¹³(19.9和 22.5 eV)相近.而从 表 3 中可以看到 Pb5d_{3/2}→Pb6p_{1/2}跃迁能量要明显 大于实验结果,可能是由于形成 Pb5d-Pb6p 芯层激 子(core exciton)的缘故,在反射谱中 Pb5d 相关的两 个峰特别尖也可说明这一点.

	跃迁能量 E/eV					
跃 迁	理	论				
	(Pb ₅ W ₈ O ₃₂) ⁻	(Pb ₈ W ₉ O ₃₆) ⁻	头短、反射谱りどう			
O2p→Pb6p _{1/2}	5.17	5.17	5.4			
O2p→W5d+O2p	6.80	6.80	6.6			
$O2p + W5d \rightarrow Pb6p_{1/2}$	8.16	8.16	8.1			
O2p+W5d→W5d+O2	p 9.80	9.80	9.9			
$Pb5d_{5/2} \rightarrow Pb6p_{1/2}$	21.77	21.77	21.2			
$Pb5d_{3/2} \rightarrow Pb6p_{1/2}$	24.49	24.22	22.6			

表 3 实验结果对应的吸收跃迁

同时我们计算了(Pb₅W₈O₃₂)[→] 团簇的联合态 密度分布(JDOS)(在计算中,态密度按 Pb:W:O为 1:1:4 的正常 PbWO₄ 晶体成分比进行了调整),并 与 Shpinkov 得到的吸收谱(根据在 10 K 低温下精 确测量的反射谱应用 Kramers-Kroning 关系计算得 到)进行比较(如图 3 所示).从图 3 中不难看出,联 合态密度峰与实验吸收谱的峰位基本是符合的.在 吸收谱中约 4.3 eV 的很尖的吸收峰在 JDOS 中找 不到相应的峰,这个峰一般被认为是激子峰^{13,141}.



图 3 联合态密度(JDOS)和吸收谱

由于在计算联合态密度时假定了所有可能跃迁的跃 迁概率是相同的,所以导致了JDOS 图中 3 和 4 两 峰的重叠区域形成一尖峰.对照图 2 可以发现图 3 吸收谱中峰 5 对应的是 Pb6s→Pb6p_{1/2}跃迁,而峰 6 可能是 Pb6s→W5d + O2p 和 Pb6s→Pb6p_{3/2}跃迁的 共同结果,峰 7 对应 O2s→Pb6p_{1/2}.对于 JDOS 图, 峰 8 对应 Pb5d_{5/2}→Pb6p_{1/2}和 O2s→W5d + O2p,峰 9 对应 Pb5d_{5/2}→W5d + O2p,峰 10 对应 Pb5d_{3/2}→ Pb6p_{1/2}和 Pb5d_{3/2}→W5d + O2p.但由于形成 Pb5d— Pb6p_{1/2}的芯层激子使 Pb5d_{3/2}→Pb6p_{1/2}的跃迁能量 降至峰 9 的位置,所以导致 9 和 10 两峰在吸收谱和 JDOS 中的较大差异.

大量的实验表明 "PbWO4 晶体蓝光的激发与激 子有关^[13,14,16-18]. Belsky 等^{14,19}]发现 PbWO₄ 晶 体的反射谱与其他钨酸盐相比多了 4.17 eV 的很尖 的反射峰,并且其发光量子产额谱表现出明显的激 子性质,所以认为4.17 eV的反射峰与激子吸收有 关.考虑到 PbWO4 和 CaWO4 晶体的蓝光最小激发 能相差很大^[13] 而发光峰却很相似,都在 2.9 eV 附 近¹²⁰],说明蓝光发光是 WO,²⁻基团的本征发光或 WO42-基团有关的缺陷发光.与其他钨酸盐不同的 是 PbWO4 晶体蓝光发光的衰减时间只有几至几十 纳秒^{14]},而其他钨酸盐的发光在微秒级,可见 Pb- WO_4 晶体中蓝光的激发与 Pb^{2+} 密切相关. 因为蓝 光的激发谱最大峰位²¹ (约为 4.2 eV)与 4.17 eV 的反射峰很接近,可以认为 PbWO₄ 晶体的蓝光发 光与激子有关,即激子把能量转移到 WO42-基团形 成的蓝光发光中心. Belsky 提出 Pb6s→Pb6p 的激子

结

5

语

 $Pb^{2+} + e - O^{2-} + h 激子激发模型.$

模型. 但无论从 Zhang 的结果和我们的计算结果都 可以看到 Pb6s 能级主要处在价带以下(约为 3 eV), 与 Pb6p_{1/2}能级约有 13 eV 的能量差,所以 4.17 eV 的反射峰对应 Pb6s—Pb6p 的激子吸收的可能性很 小. Mürk^[13]通过比较 Pb 和 Ca 的二次电离势,提出 Pb²⁺ + e—O²⁻ + h 的激子模型,我们的计算结果显 示 Pb6p_{1/2}的狭窄能级处于导带底而价带顶由 O2p 能级占有,因此形成 Pb²⁺ + e—O²⁻ + h 的激子的可 能性最大.

- [1] P. Lecoq SCINT95 .p. 52.
- [2] Y. Zhang ,N. A. Holzwarth et al. , Phys. Rev. , B57(1998), 12738.
- [3] X.L.Ye,X.Y.Yang et al., Acta Physica Sinica, **48**(1999), 1923(in Chinese 【叶小玲、杨啸宇等,物理学报,**48**(1999), 1923].
- [4] X.L.Ye, Thesis for Master Degree (University of Science and Technology of China, 1998) in Chinese] 叶小玲,硕士学位论 文(中国科学技术大学, 1998)].
- [5] J. Guo D. E. Ellis et al. , Phys. Rev. B16 (1977) 3308.
- [6] P. Hohenberg , W. Kohn. , Phys. Rev. , 136 (1964), B864.
- [7] W. Kohn , L. J. Sham , Phys. Rev. ,140 (1965), A1133.
- [8] B. Delley , D. E. Ellis J. Chem. Phys. , 76 (1982), 1949.
- [9] J. M. Moreau et al., J. Alloys and Compounds ,238(1996), 46.
- [10] D. M. Ceperley , B. J. Alder , Phys. Rev. Lett. 45 (1980), 1200.
- [11] D.E.Ellis J.Guo Electronic Density Functional Theory of

Molecules Clusters ,and Solids (Kluwer ,Dordrecht ,1995),p. 263.

本文应用相对论性的密度泛函理论计算了 Pb-

WO4 晶体的电子结构,计算的能隙宽度,价带宽度

与实验结果非常一致,而且用计算结果很好地解释

了反射谱的结果.发现 PbWO4 晶体导带底被狭窄

的 Pb6p1/2 的能级占有 从理论上说明了蓝光发光的

- [12] D.E.Ellis, Int. J. Quant. Chem. 25(1968) 35.
- [13] V. Mürk M. Nikle et al. J. Phys. C9 (1997) 249.
- [14] A. N. Belsky , V. V. Mikhailin et al., Chem. Phys. Lett. ,243 (1995) 552.
- [15] I. N. Shpinkov, I. A. Kamenskikh et al., Phys. Stat. Sol., A170 (1998), 167.
- [16] R. Grasser , E. Pitt et al. , Phys. Stat. Sol. , B69(1975), 359.
- [17] V. Kolobanov J. Becker et al. SCINT95 p. 249.
- [18] S.G. Nedel 'ko "A.S. Voloshinovshii SCINT95 "p. 263.
- [19] A. N. Belsky, I. A. Kamenskikh et al., Phys. Scripta, 41 (1990) 530.
- [20] F.A. Kroger Some Aspects of the Luminescence of Solids (Elsevier Publishing Company Inc. New York 1948).
- [21] M. Springis , V. Tale et al. J. Lumin. 72-74 (1997), 784.

ELECTRONIC STRUCTURES OF PbWO₄ CRYSTAL CALCULATED IN TERMS OF DENSITY FUNCTIONAL THEORY *

TONG HONG-YONG GU MU TANG XUE-FENG LIANG LING YAO MING-ZHEN

(Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China) (Received 3 January 2000; revised manuscript received 25 January 2000)

Abstract

The electronic structure of PbWO₄ crystal is studied with the relativistic self-consistent discrete variational embedded cluster method in the framework of density functional theory. The results show that the valence band is mainly made up of O2p with a certain amount of W5d component, and the conduction band is mainly made up of the hybrid states of W5d and O2p. The bottom of the conduction band is first found to be occupied by a narrow Pb6p_{1/2} state. The band gap and the width of valence band are around 4.8 and 4.0 eV, respectively. The results can successfully interpret the reflective spectrum of the crystal. The mechanism of the blue luminescence of the crystal is discussed.

Keywords : density functional theory , electronic structure , PbWO_4 PACC : 7115M , 7840 , 2940

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19774043).