

PbWO₄ 晶体空位型缺陷电子结构的研究*

姚明珍[†] 顾 牡 梁 玲 段 勇 马晓辉

(同济大学物理系, 上海 200092)

(2001 年 6 月 1 日收到, 2001 年 7 月 4 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计算了 PbWO₄ 晶体中与氧空位和铅空位相关缺陷的态密度分布, 并运用过渡态方法计算了其激发能. 结果表明: PbWO₄ 晶体中 WO₃ + V_O 缺陷的 O2p → W5d 跃迁可引起 350nm 和 420nm 附近的吸收, 并且发现 V_{Pb} 的存在可以使 WO₄²⁻ 基团的禁带宽度明显变小.

关键词: PbWO₄ 晶体, 密度泛函, 氧空位和铅空位, 态密度分布

PACC: 7115M, 7840, 2940

1 引 言

PbWO₄ 晶体是一种新型闪烁材料, 具有密度高、辐射长度短、辐照硬度好、衰减时间短、价格便宜等优点, 已被欧洲核子研究中心(CERN)选为建造大型强子对撞机(LHC)上 CMS 谱仪的电磁量能器探测材料^[1]. 但大量的实验^[1-3]表明, 不少 PbWO₄ 晶体中存在 350nm 和 420nm 的两个本征吸收带, 它们的存在会降低 PbWO₄ 在 350—500nm 范围内的透过率, 由于 420nm 吸收带与 PbWO₄ 晶体蓝光发光带重合, 所以会影响 PbWO₄ 晶体的光产额和辐照硬度, 而 350nm 吸收带靠近吸收边, 会影响透射截止波长向长波方向位移. 为了优化晶体的性能, 近年来国际上许多学者对其吸收带展开了大量的研究, 但仍没有得到一致的观点. Nikl 等人认为 350nm 和 420nm 吸收分别是由 Pb³⁺ 和 O 缺陷引起的, 同时, 电子中心 F 和 F⁺ 是引起 500—700nm 吸收带的原因^[4,5]. Annenkov 等人认为, 双空位(WO₃—WO₃)⁻ 和缺陷中心 O⁻ V_{Pb} O⁻ 是引起 500—700nm 内诱导吸收的原因, 而且受 Frenkel 缺陷所扭曲的(WO₃)⁻ 可以引起 400nm 以下的吸收^[6]. 而 Lin^[7]认为 350nm 的吸收带与 [V_{Pb}-V_O-V_{Pb}] 的铅氧联合空位有关, 认为晶体中存在 [V_F⁻-V_{Pb}-V_F⁻] 的缺陷态, 其中 V_F⁻ (由

一个铅空位 V_{Pb} 俘获 O₂³⁻ 形成)是引起 350nm 吸收的原因.

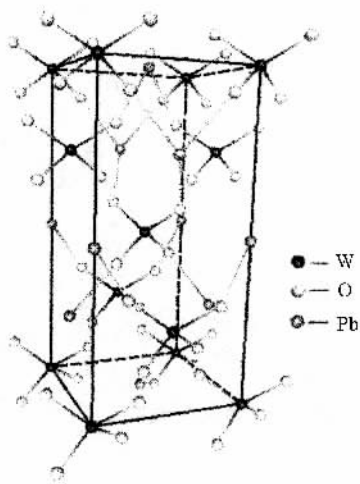
毫无疑问, PbWO₄ 晶体的光谱吸收产生于晶体中的某种缺陷, 至今为止虽然已进行了大量的实验研究, 但是仍未能对其吸收起源有令人满意的解释, 其主要原因是缺乏对 PbWO₄ 晶体中缺陷电子结构的准确认识, 这就需要理论工作的配合. Zhang^[8], 童宏勇^[9]和叶小玲^[10]等分别计算了 PbWO₄ 晶体的本征电子结构, 但尚未涉及对其缺陷态电子结构的理论分析. 考虑到晶体生长过程中的组分挥发, 晶体中最可能出现的点缺陷分别与铅空位 V_{Pb} 和氧空位 V_O 有关. 本文采用基于密度泛函理论的相对论性离散变分和嵌入团簇方法系统地计算了 PbWO₄ 晶体中与 V_{Pb} 和 V_O 相关缺陷的电子结构, 并运用过渡态方法计算了相应的激发能.

2 计算方法和团簇的选取

我们采用的是相对论性离散变分方法(DVM), 这种方法以较少的计算工作量获得较高的计算精度, 适合于大分子的计算. 该方法是一种基于密度泛函理论框架的全数值自洽场方法, 在构造局部密度时, 采用 Ceperley 和 Alder 的参量化公式产生交换-关联函数.

* 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、教育部高等学校骨干教师资助计划和上海高等学校科技发展基金资助的课题.

[†] E-mail: mgu@tongji.edu.cn 或 yao_mz@263.net

图1 PbWO₄ 晶体的结构示意图

在运用嵌入团簇方法进行计算时,团簇的选取是至关重要的.实验室生长的 PbWO₄ 晶体是 Stolizite (钨铅矿) 结构: Pb²⁺ 和 WO₄²⁻ 沿 *c* 轴成四次螺旋排列,晶体中每个 Pb²⁺ 被八个氧离子包围,分属八个不同的 WO₄²⁻ 基团,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.键长分别为: W—O : 0.1795nm, Pb—O : 0.2580/0.2637nm. 图1给出 PbWO₄ 晶体的结构示意图.考虑到 PbWO₄ 晶体结构的特点,在选取团簇时我们把 WO₄²⁻ 基团作为大的负离子整体放入团簇中,分别选取 (Pb₅W₈O₃₂)⁻ 和 (Pb₈W₅O₂₀)⁺ 两种母团簇.前者是以 Pb 为中心,周围有八个 WO₄²⁻ 基团,四个 Pb 离子,后者以 W 为中心,周围有四个 WO₄²⁻ 基团,八个 Pb 离子.

PbWO₄ 晶体生长的原材料是 PbO 和 WO₃, 由于组分挥发,晶体中一般存在铅空位 V_{Pb} 和氧空位 V_O 等缺陷.为了系统地研究 V_{Pb} 和 V_O 相关缺陷的电子结构,以前面两种不同的母团簇为基础,设计了三种不同的缺陷态模型.选取的团簇如表 1 所示.设计团簇 1 的目的是为了准确地研究 V_{Pb} 附近的 WO₄²⁻ 基团的电子结构.团簇 2 是以另外一种团簇计算 V_{Pb} 附近的 WO₄²⁻ 基团的电子结构,目的是为了加强团簇 1 计算结果的可靠性.计算团簇 3 是为了研究与 V_O 相关的 WO₃ 的电子结构.

在计算中采用“嵌入团簇法”^[11]来处理边界效应,使与簇原子相邻的外部几层原子的电子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,应用赝势方法稳定团簇

与晶体环境的电荷转移.采用自由原子或离子轨道构造初始基,并在迭代过程中根据分子轨道占据数对基函数不断进行修正.在计算中我们一共用了 125 个晶胞(近 3000 个原子)构成晶体环境,取样点分布采用 Diaphantus 规则,取样总数为 24000 个点(即每个原子至少有 500 个点).具体参数如表 2 所示.

表 1 计算团簇模型

团簇标号	团簇描述	母团簇
1	去掉离中心最近邻的一个 Pb, 形成 V_{Pb}	(Pb ₈ W ₅ O ₂₀) ⁺
2	去掉离中心最近邻的一个 Pb, 形成 V_{Pb}	(Pb ₅ W ₈ O ₃₂) ⁻
3	去掉中心处的 WO ₄ ²⁻ 基团的一个 O 离子, 形成 V_O	(Pb ₈ W ₅ O ₂₀) ⁺

表 2 初始基和 Funnel 势阱参数

离子	冻芯	作为基函数的轨道	Funnel 势阱参数/arb. units		
			V_0	R_1	R_2
W ⁶⁺	1s-5s	5p, 5d, 6s	-2.5	1.5	2.0
Pb ²⁺	1s-5p	5d, 6s, 6p	-2.5	2.5	3.0
O ²⁻	1s	2s, 2p, 3s	-3.0	2.5	3.0

考虑到晶体中电子跃迁时产生的弛豫效应,在计算激发能时采用过渡态方法^[12].其中电离能计算的具体做法是在原中性分子的轨道上拿走了半个电子,这样计算所得该轨道能量的负值即轨道电离能 E_{ion} .

$$E_{ion} = E(n_i - 1) - E(n_i) \cong - \left. \frac{\partial E}{\partial n_i} \right|_{n_i - \frac{1}{2}} = -\epsilon_{iT} \quad (1)$$

与此类似,激发能的计算可在第 i 个轨道拿走半个电子,而在第 j 个轨道加上半个电子,这样计算得到的两个能级差即从轨道 i 跃迁到轨道 j 所需要的激发能

$$E_{i \rightarrow j} = E(n_i - 1, n_j + 1) - E(n_i, n_j) = \epsilon_{jT} - \epsilon_{iT} \quad (2)$$

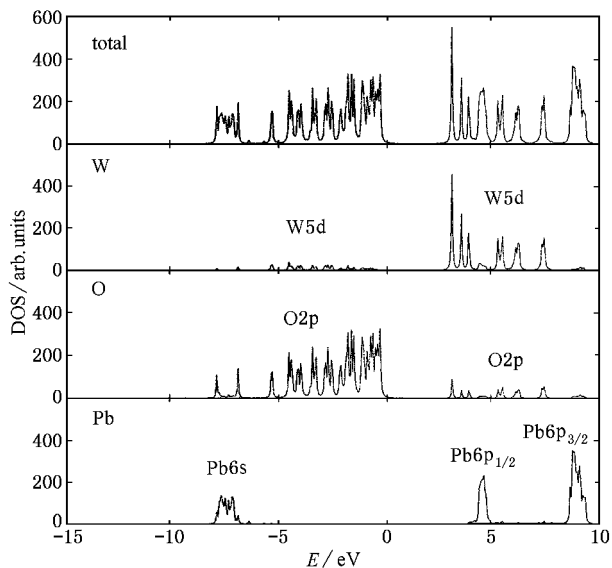
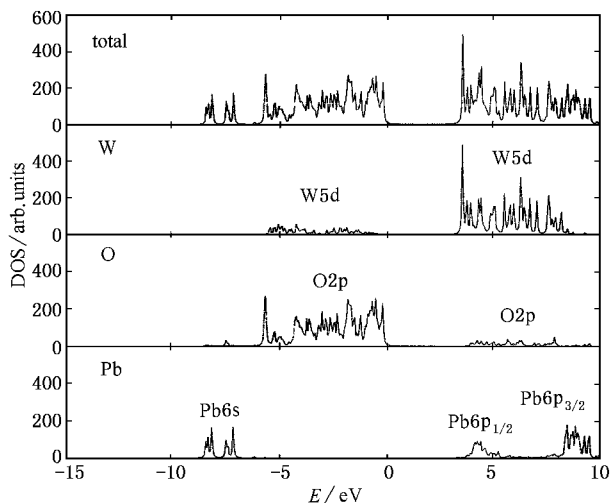
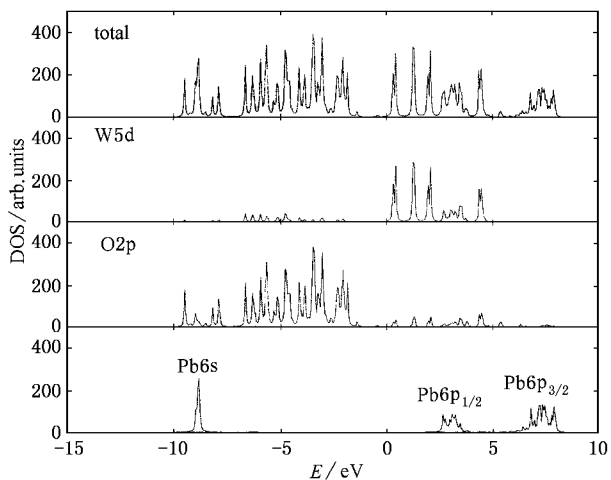
3 计算结果及讨论

图 2 给出了团簇 1 中与 V_{Pb} 相关的 WO₄²⁻ 基团的态密度分布.从图中可以看到,当邻近有 V_{Pb} 存在时,WO₄²⁻ 基团的禁带宽度明显变小.这可能是由于在 V_{Pb} 的影响下,处于 V_{Pb} 最近邻的氧离子的 2p

能级被提高到费米能级附近,形成了局部能级.图3给出了团簇2中与 V_{Pb} 相关的 WO_4^{2-} 基团的态密度分布.我们发现其能级分布与团簇1结果基本相同,说明团簇1计算结果稳定可靠.图4给出了团簇3中与 V_{O} 相关的 WO_3 的态密度分布.我们发现图中有三个W5d轨道进入禁带区域,它们分别可形成电子的俘获能级.表3列出了团簇1和团簇3中各缺陷态不同能级间可能跃迁对应的能量值.由跃迁能量结果可以看出,团簇3中能级跃迁结果中2.91eV、3.61eV分别于实验上350nm和420nm的光吸收相对应.

表3 相关轨道的跃迁能量

团簇	跃迁	基态计算结果/eV	过渡态计算结果/eV
1	$\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{W}5\text{d}$	3.52	3.96
		3.90	4.27
		4.28	4.59
3	$\text{O}2\text{p}(1) \rightarrow \text{W}5\text{d}$	2.28	2.91
		3.14	4.00
	$\text{O}2\text{p}(2) \rightarrow \text{W}5\text{d}$	3.90	4.69
		2.49	3.61
	$\text{O}2\text{p}(3) \rightarrow \text{W}5\text{d}$	3.36	4.24
		4.12	5.08
		2.76	4.01
		3.63	4.85
		4.39	5.25

图2 团簇1中 V_{Pb} 相关缺陷态密度分布图图3 团簇2中 V_{Pb} 相关缺陷态密度分布图图4 团簇3中 V_{O} 相关缺陷态密度分布图

计算结果表明: V_{Pb} 空位的存在可以使周围的 WO_4^{2-} 基团的禁带变窄,约3.9eV(完整晶体的 WO_4^{2-} 基团的禁带约4.8eV^[9,13]).它可能是导致 PbWO_4 晶体吸收边(约4eV^[1])的原因.而对团簇3的计算发现与 V_{O} 相关的 WO_3 中 $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{W}5\text{d}$ 跃迁可引起350nm和420nm的吸收.廖晶莹^[14]等通过对 PbWO_4 晶体样品的优化氧退火过程研究,发现氧退火后样品的光透过率明显变好,即抑制氧空位 V_{O} 的浓度可望提高 PbWO_4 晶体的透光和抗辐照性能.Zhu^[15]等对不同退火条件下的 PbWO_4 晶体样品的辐照损伤性能进行了研究和比较,发现富氧退火有利于 PbWO_4 晶体抗辐照损伤能力的提高.汤学峰等^[16]利用正电子湮没寿命谱(PAT)和X射线电子能

谱(XPS)研究发现:掺 La^{3+} 将抑制氧空位,增加铅空位浓度,并改善了 PbWO_4 晶体的发光和抗辐射性能.运用我们提出的 $\text{WO}_3 + V_{\text{O}}$ 缺陷的 $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{W}5\text{d}$ 跃迁模型,以上现象均可得到很好的解释.

4 总 结

本文应用相对论性的密度泛函理论计算了

PbWO_4 晶体与氧空位和铅空位有关缺陷的电子结构,并运用过渡态方法计算了激发能.发现缺陷 $\text{WO}_3 + V_{\text{O}}$ 的 $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{W}5\text{d}$ 的跃迁可引起 350nm 和 420nm 的吸收.而 V_{Pb} 的存在使得 WO_4^{2-} 基团的禁带宽度明显变小.

- [1] Van Loo W 1975 *Phys. Stat. Sol(a)*. **27** 565
- [2] Korzhik N V *et al* 1996 *Phys. Stat. Sol(a)*. **154** 779
- [3] Nikl M *et al* 1996 *Phys. Stat. Sol(b)*. **196** K7
- [4] Nikl M, Nitsch K, Hybler J, Chval J and Reiche P 1996 *Phys. Stat. Sol(b)*. **196** K7
- [5] Nikl M, Rosa J, Niiscii K, Asatryan H R *et al* 1997 *Mater. Sci. Forum.* **271** 239
- [6] Annenkov A, Auffray E, Korzhik M, Lecoq P and Peigneux J P 1998 *Phys. Stat. Sol(a)*. **170** 47
- [7] Lin Q S, Feng X Q, Man Z Y, Shi Z S and Zhang Q R 2000 *Phys. Stat. Sol(a)*. **181** R1
- [8] Zhang Y, Holzwarth N A *et al* 1998 *Phys. Rev.* **B57** 12738
- [9] Tong H Y, Gu M *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1543 (in Chinese) [童宏勇、顾牡等 2000 物理学报 **49** 1545]
- [10] Ye X L, Yang X Y *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1923 (in Chinese) [叶小玲、杨啸宇、施朝淑、郭常新 1999 物理学报 **48** 1923]
- [11] Ellis D E and Guo J 1995 *Electronic Density Functional Theory of Molecules, Clusters, and Solids* (Kluwer, Dordrecht) p263
- [12] Xu G X *et al* 1999 *Fundamental Theory and ab-initial Calculation in Quantum Chemistry*(Science Press), p1075 (in Chinese) [徐光宪等 1999 量子化学基础理论和从头算法(科学出版社) p1075]
- [13] Mürk V, Nikl M *et al* 1997 *J. Phys.* **C9** 249
- [14] Liao J Y *et al* 1997 *Journal of Inorganic Materials* **12** 286 (in Chinese) [廖晶莹等 1997 无机材料学报 **12**(3) 286]
- [15] Zhu R Y *et al* 1998 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **45** 686
- [16] Tang X F, Gu M *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2007 (in Chinese) [汤学峰、顾牡等 2000 物理学报 **49** 2007]

Electronic structures of defects associated with intrinsic vacancies in PbWO_4 crystals^{*}

Yao Ming-Zhen Gu Mu Liang Ling Duan Yong Ma Xiao-Hui

(Department of Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China)

(Received 1 June 2001 ; revised manuscript received 4 July 2001)

ABSTRACT

This paper presents a study on electronic structures of defects associated with oxygen vacancy V_{O} and lead vacancy V_{Pb} in lead tungstate crystals (PbWO_4), by the relativistic self-consistent discrete variational embedded cluster method. Furthermore, the excitation energy is also calculated. We found that $\text{WO}_3 + V_{\text{O}}$ could be the absorption center at 350nm and 420nm, and the existence of V_{Pb} can diminish the band gap of WO_4^{2-} .

Keywords: PbWO_4 crystal, density functional theory, oxygen and lead vacancies, density state

PACC: 7115M, 7840, 2940

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19774043) & Key Subject Development Foundation of Shanghai Educational Commission.