

PbWO₄ 晶体中铅空位相关的色心模型^{*}

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)

(2004 年 6 月 8 日收到, 2004 年 7 月 15 日收到修改稿)

使用密度泛函缀加平面波法, 按照能量最低原理采用共轭梯度方法对几种含铅空位和不含铅空位的钨酸铅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构, 同时对计算结果进行了讨论; 在得到几何优化结构的基础上, 利用相对论性密度泛函离散变分法进一步计算了几种钨酸铅晶体结构的电子态密度. 计算结果表明: 1) 铅空位周围的晶格弛豫的结果使铅空位的局部电负性减弱. 2) Pb 6s 态的能级位于离价带顶 10eV 左右, 说明 Pb 6s 态上的电子很难再失去, 所以在钨酸铅中不太可能存在 Pb³⁺ 或 Pb⁴⁺. 3) 价带顶主要由 O 的 2p 态占居, 氧的 2p 态最容易失去电子. 4) 铅空位周围的可能形成的色心是 V_F⁻-V_K⁺ 缔合色心.

关键词: 铅空位, PbWO₄ 晶体, 结构优化, 电子结构, 色心

PACC: 7115B, 7630M

1. 引言

PbWO₄ (PWO) 晶体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 谱仪的电磁能量器首选探测材料^[1-3] 而成为国内外的研究热点. PWO 是一种非化学计量配比化合物, 熔体生长的 PWO 由于 PbO 的挥发而使晶体中既缺铅, 又缺氧, 而铅空位数大于氧空位数^[1, 4-8]. 到目前为止已经提出了许多与铅空位相关的室温下稳定的各种缺陷模型; 以 Annenkov^[9] 为代表的学者认为双空位 (WO₃-WO₃)²⁻ 的联合缺陷 O⁻-V_{Pb}-O⁻ 是引起 500—700nm 内诱导吸收的原因, 而冯锡淇^[5, 10] 认为 350nm 的吸收带与 [V_{Pb}-V_O-V_{Pb}]⁻ 的联合空位有关, 基于 420nm 吸收带表现为各向同性, 认为它起因于铅空位处产生复合的 [V_F-V_{Pb}-V_F]⁻ 色心. 祁金林等^[11] 认为钨酸铅晶体中的绿色发光带很可能产生于由 V_{Pb} 引起的 WO₃ + O⁻. 而 Zhang 等^[12] 认为在光诱导色心转型过程中, 铅氧空位的复合和分离起着关键的作用. 由于钨酸铅晶体结构的复杂和结构敏感, 又没有直接的实验检测缺陷模型, 同时, 又缺少比较严格的理论计算, 钨酸铅晶体的缺陷模型很少有广泛接受

的观点.

Nikl^[13-15] 认为 350nm 吸收带是由 Pb³⁺ 空穴中心引起的, 420nm 吸收带是由 O⁻ 空穴中心产生的, 而以 Annenkov^[9] 为代表的合作群的看法正好与之相反. 以上模型的提出都是基于钨酸铅晶体中存在着大量的铅空位这样的实验事实, 钨酸铅晶体中一旦有铅空位存在, 铅空位表现为二价负电性, 需要有正电中心来维持局部电中性. 问题究竟是铅空位周围的 Pb²⁺ 还是 O²⁻ 成为空穴的俘获中心, 由于钨酸铅晶体中一旦有铅空位的存在, 铅空位周围就会引起晶格弛豫, 产生晶格畸变, 对钨酸铅晶体的电子结构产生影响, 所以本文首先对缺陷结构按照能量最低原理对钨酸铅晶体进行结构优化. 在此基础上计算各种结构的钨酸铅晶体的电子态密度分布, 通过对钨酸铅晶体电子密度分布的分析来研究钨酸铅晶体中铅空位周围的缺陷模型.

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

^{*} 上海市教育委员会发展基金(批准号 D4EB09)资助的课题.

[†] E-mail: liutyxj@163.com

(Scheelite)型结构,另一种是黑钨矿(Raspite)型结构.目前认为从化学计量熔体中生长的钨酸铅晶体结构应为白钨矿型,其空间群为 $C_{4h}^6(I4_1/a)$ 单胞参数为 $a = b = 0.546\text{nm}$, $c = 1.202\text{nm}$,如图1所示. Pb^{2+} 和 WO_4^{2-} 沿 c 轴成四度螺旋排列,而在 c 轴方向上 Pb^{2+} 和 WO_4^{2-} 成间隔分布, Pb^{2+} 离子和 W^{6+} 离子位置的空间对称性都满足 S_4 群. WO_4^{2-} 离子团在晶体中的结构为沿 c 轴略微压缩的四面体,具有 D 点群对称性,其中W-O间距为 0.1795nm ,O-W-O的夹角为 $113^\circ 17'$ 和 $107^\circ 15'$.晶体中 Pb^{2+} 离子被8个氧离子包围,分属8个不同的 WO_4^{2-} 离子团,这8个不同的氧离子又沿 c 轴方向分成上下两组,每组4个,分别形成两种扁平的四面体,其Pb-O键长分别为

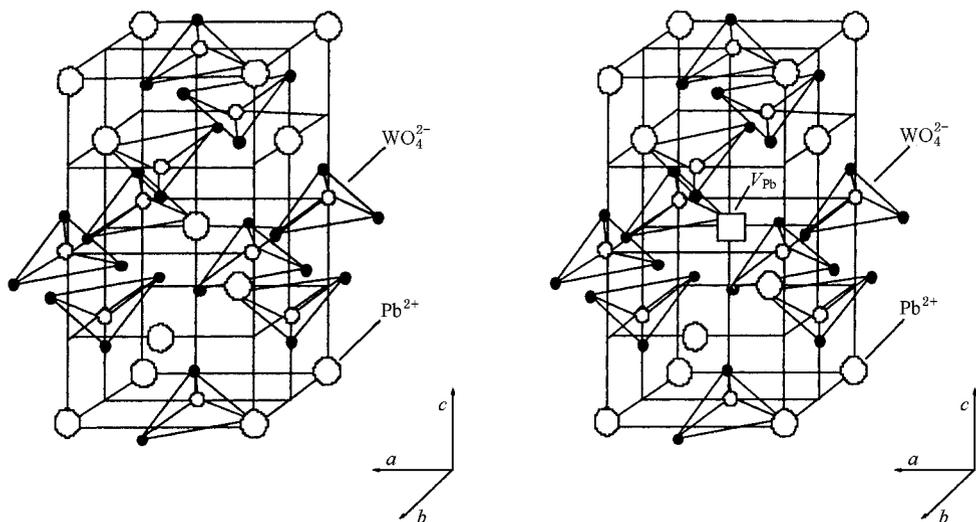


图1 PbWO_4 晶体和含铅空位的钨酸铅晶体的结构示意图

2.2. 方法概述

由于钨酸铅晶体中有铅和钨两种重元素,相对论效应明显,计算中应该考虑相对论效应,一方面由于相对论性密度泛函离散变分法在结构优化计算中本身存在的缺陷(计算总能量精度不高),另一方面利用密度泛函相对论性平面波赝势法,计算量太大无法进行.所以本文结构优化计算采用密度泛函平面波赝势法,不考虑相对论效应,采用局域密度近似.交换相关势采用PW91,铅、钨和氧的平面波剪断能量为 340eV .

铅空位的引入使得其周围的Pb、W和O离子发生弛豫,由于本文采用的团簇是以铅为对称中心,挖去对称中心的铅,优化过程中可认为团簇仍然保持

0.2580nm 和 0.2637nm .为了系统地分析几种不同结构的钨酸铅晶体电子结构.本文将以白钨矿型结构(记为SS)和分别从x射线衍射和中子衍射实验数据中得到的类白钨矿结构($\text{Pb}_{7.5}\text{W}_8\text{O}_{32}$)¹⁶(分别记为XS和NS)这三种结构为研究的基本结构.由于要采用团簇来模拟整个晶体的行为,因此团簇的选取是关键性的问题.考虑到 PbWO_4 晶体结构的复杂性,由于 PbWO_4 晶体中 W^{6+} 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,所以把 WO_4^{2-} 作为大的负离子整体放入团簇中.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,该团簇挖去中心的铅来模拟铅空位存在的晶体.

良好的对称性,所以本文是在保持晶体 P_4 点群的对称性条件下利用共轭梯度法寻找能量的极小值.结构优化的收敛条件为:1)每个原子最大的能量变化小于 0.00001eV ,2)原子的最大位移小于 0.0001nm ,3)每个原子上受到的最大作用力小于 0.5eV/nm .从而得到几何优化及铅空位附近的稳定的晶格结构.

本文计算钨酸铅晶体的电子结构采用的是相对论性密度泛函离散变分法(DV- $X\alpha$ 法),它是一种从头自洽的团簇计算方法,其优点是在保持较高的理论严谨性和计算精度的同时大大减少了计算工作量,从而比较适用于包含重金属原子的大分子体系的计算.这方面已有不少成功的例子^{17,18}].

为处理边界效应,采用“嵌入团簇法”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 E_{wald} 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.一共用了 125 个晶胞(近 6000 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.

离散变分法采用一组选择的函数为初始基组,并在迭代过程中计算程序将根据原子轨道占据数对基组的变分参数不断自行修正,直至相邻两次计算的哈密顿量的差为最小值.通常采用自由原子或离子轨道作为初始基组,选择的初始基组为 PWO 晶体中各原子或离子的数值离子 SSO 基,由于 W 的原子序数为 74,电子构型为 $4f^{14}5s^25p^65d^46s^2$,当 W 完全失去最外层的 6 个电子形成的 W 离子呈 +6 价;O 的原子序数为 8,电子构型为 $2s^22p^4$,当 O 获得 2 个电子形成 O 离子时呈 -2 价;Pb 的原子序数为 82,电子构型为 $4f^{14}5s^25p^65d^{10}4f^{14}6s^26p^2$,Pb 离子通常呈 +2 价.所选择的基组如表 1 所示^[19,20].

表 1 初始基函数和 funnel 势阱参量

原子种类	冻芯	作为基函数的轨道	funnel 势阱/arb. units		
			V_0	R_1	R_2
W	1s—5s	5p 5d 6s	-2.5	1.5	2.5
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

3. 计算结果与讨论

3.1 优化结果及讨论

由于 XS 和 NS 两种结构是在缺铅比较严重的情况下测量得到的,其晶格畸变比较严重,所以我们对这两种结构中不含铅空位和含铅空位四种团簇都进行了优化计算(优化后的团簇分别记为 XSO, NSO, XSVO 和 NSVO),另对白钨矿结构含铅空位的团簇(记为 SSV)也进行了结构优化计算(优化后的团簇记为 SSVO).

表 2 列出了八种团簇中铅空位(正常铅位置)与铅、钨离子的距离以及钨氧四面体的钨氧键情况.

通过分析含铅空位的团簇优化前后的离子位置,得到以下结论:1)铅空位周围的正离子(Pb^{2+} 和 W^{6+})向铅空位迁移,而铅离子的迁移量比钨离子的迁移量要大.2)铅空位周围的负离子(O^{2-})向远离

铅空位的方向迁移.3)与正常钨酸铅晶体比较,氧离子与铅空位的距离有所增加.4)钨氧四面体中的钨氧键长度也有所增加.

表 2 [$\text{Pb}_{13}\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ J^+ 和 $\text{Pb}_{12}\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ J^+ 离子之间的距离(单位/nm)]

团簇	Pb—Pb/ V_{Pb} —Pb	Pb—W/ V_{Pb} —W	Pb—O/ V_{Pb} —O	W—O 键
XS	0.4001	0.3860	0.2583	0.1785
			0.2639	0.1798
XSO	0.4061	0.3860	0.2574	0.1836
			0.2606	0.1836
XSVO	0.3905	0.3860	0.2604	0.1819
			0.2665	0.1846
NS	0.4006	0.3860	0.2486	0.1677
			0.2605	0.1678
NSO	0.4069	0.3860	0.2583	0.1837
			0.2603	0.1836
NSVO	0.3898	0.3860	0.2668	0.1863
			0.2647	0.1849
SS	0.4059	0.3858	0.2580	0.1795
			0.2637	
SSVO	0.3894	0.3845	0.2610	0.1814
			0.2665	0.1846

通过分析不含铅空位的优化前后的离子坐标,发现优化后的钨酸铅晶体结构都趋向于完整的白钨矿结构,这说明完整的白钨矿结构是一种最稳定的结构.

晶体中一旦有铅空位的存在,在铅空位周围必然存在着两种不同形式的势场,即铅空位引起的两价电负性的电势场和结构空位引起的力势场.力学势场吸引铅空位周围的所有其他粒子向空位处偏移,使得铅空位处由于空位的存在而引起的密度畸变趋于缓和,相当于将空位向外迁移.而电势能只吸引与铅空位为次近邻的铅离子和钨离子向铅空位处偏移,并排斥与铅空位最近邻的氧离子,使其背离铅空位向外迁移.而电势场要远大于力学势场,所以其结果是,铅离子及钨离子的向铅空位中心迁移,而氧离子向外迁移.由于铅离子及钨离子的向中心迁移及氧离子的向外迁移,使得铅空位处的电负性减少,而由于与铅空位为最近邻的氧离子的向外迁移使得这些氧离子与再外层的氧离子相互靠近,使得该处的电负性增大.

3.2. 电子结构计算结果及讨论

通过对电子态密度分布图(图 2)的分析可以得

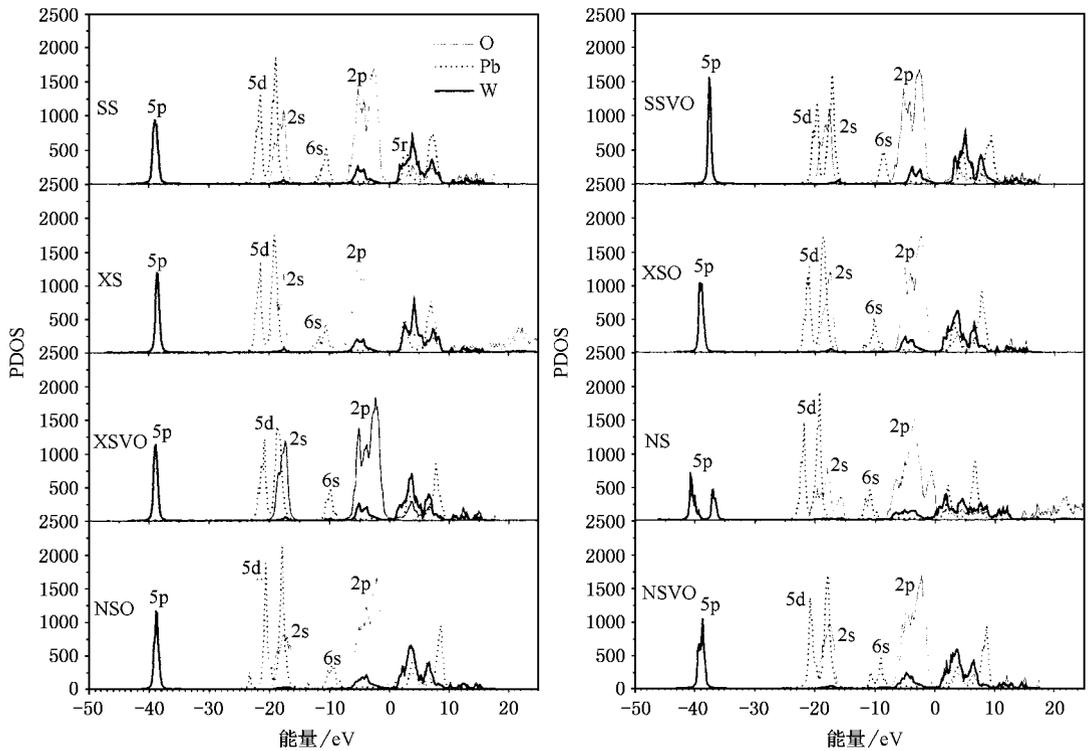


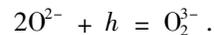
图 2 八种钨酸铅晶体结构的铅、钨和氧电子态密度

到以下的结论:除 XS 和 NS 两种团簇的电子态密度分布有较大不同外,其余六种团簇的电子态密度的峰值位置及形状都十分接近;尤其是:1)铅的 6s 态位于离价带底 3eV 左右;2)价带顶主要由 O 的 2p 态占据。

所有的电子态密度分布图都显示铅的 6s 态都处于离价带底 3eV 左右的位置,这说明铅的 6s 态应该是满轨道, Pb^{2+} 不太可能再失去电子成为 Pb^{3+} 或 Pb^{4+} , 因此在室温下钨酸铅晶体中存在 Pb^{3+} 或 Pb^{4+} 的可能性很小. 这与室温下检测不到 Pb^{3+} 的 ESR 信号的实验事实是一致的. 而 O 的 2p 态占据价带顶, 说明钨酸铅中氧是最容易失去电子, 即氧离子是铅空位周围的主要空穴俘获中心. 因此, 在钨酸铅晶体中一旦有铅空位的存在, 维持铅空位周围局部电中性所需要的空穴俘获中心应该是氧离子而不是铅离子.

模拟计算和理论分析都表明:钨酸铅晶体中一旦有铅空位的存在, 由于铅离子及钨离子的向中心迁移及氧离子的向外迁移, 使得铅空位处的电负性减少, 而由于与铅空位为最近邻的氧离子的向外迁移使得这些氧离子与其外层的氧离子相互靠近, 使得该处的电负性增大. 这样, 铅空位处最近邻的氧只

需共同俘获一个空穴形成 V_F^- 心, 而在其再次近邻的氧离子处, 由于呈现的电负性也将俘获一个空穴而形成 V_K^+ 心. 在碱卤晶体中, 一旦有碱离子空位的形成, 其一价负电性是由其最近邻的两个卤素离子共同俘获一个空穴来维持, 并形成 V_F^- 心, 而不是由一个卤素离子单独俘获一个空穴来维持电中性^[21]. 由于铅空位有八个最近邻的氧离子分成两组, 每组由四个离子组成, 参照碱卤晶体的情况, 我们有理由相信铅空位最近邻的两个氧离子共同俘获一个空穴形成 V_F^- 心, 而再次近邻的两个氧共同俘获一个空穴形成 V_K^+ 心:



这两个色心聚集在附近, 相互束缚形成局部电中性的缺陷对, 即 $V_F^- - V_K^+$ 缔合色心.

4. 结 论

在钨酸铅晶体中一旦有铅空位的存在, 其周围的晶格发生弛豫使铅空位处的电负性减弱. 电子态计算结果显示:铅的 6s 态远离价带顶, Pb^{2+} 再失去电子的机会很小, 而价带顶是由 O 的 2p 态占据, 在钨酸铅晶体中 O^{2-} 最容易失去电子. 所以, 钨酸铅晶

体中维持铅空位周围电中性的其最近邻的两个氧共同俘获一个空穴形成 V_{F}^- , 而再次近邻的两个氧俘

获一个空穴形成 V_{K}^+ 心; V_{F}^- 心和 V_{K}^+ 心相互束缚形成电中性的缔合色心 $V_{\text{F}}^- - V_{\text{K}}^+$.

- [1] Korzhik M V Proc. Internet. Conf. Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT96 Delft University Press Delft (The Netherlands) 1996 (p241)
- [2] Feng X Q et al 1997 *J. Inorganic Materials* **12** 449 (in Chinese) [冯锡琪等 1997 无机材料学报 **12** 499]
- [3] Nikl M et al 1996 *Phys. Status Solidi (b)* **195** 311
- [4] Moreau J M et al 1996 *J. Alloys and Compounds* **238** 46
- [5] Lin Q S et al 2001 *Sol. Stat. Comm.* **118** 221
- [6] Liao J Y et al 1997 *J. Inorganic Materials* **12** 286 (in Chinese) [廖晶莹等 1997 无机材料学报 **12** 286]
- [7] Epelbaum B M et al 1997 *J. Cryst. Growth.* **178** 426
- [8] Annenkov A N et al 1998 *Phys. Status Solidi (a)* **170** 47
- [9] Annenkov A N et al 1996 *Phys. Status Solidi (a)* **156** 493
- [10] Lin Q S et al 2000 *Phys. Status Solidi (a)* **181** R1
- [11] Qi J L et al 2000 *Nuclear Power Engineering* **23** 433 (in Chinese) [祁金林等 2000 核技术 **23** 433]
- [12] Zhang Q R et al 2003 *Phys. Rev. B* **68** 064101
- [13] Nikl M et al 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 5758
- [14] Nikl M et al 1996 *Phys. Status Solidi (b)* **196** k7
- [15] Nikl M et al 1997 *Materials Science Forum* **239 - 241** 271
- [16] Moreau J M et al 1999 *J. Alloys and Compounds* **284** 104
- [17] Wu L 2003 *Chin. Phys.* **12** 6
- [18] Wang Y X et al 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 214 (in Chinese) [王渊旭等 2004 物理学报 **53** 214]
- [19] Yao M Z et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 125 (in Chinese) [姚明珍等 2002 物理学报 **51** 125]
- [20] Ye X L et al 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1923 (in Chinese) [叶小玲等 1999 物理学报 **48** 1923]
- [21] Fang S G and Zhang Q R 1989 *Physics of colour centers in crystals* (Shanghai Jiaotong University press) [方书淦、张启仁 1989 晶体色心物理学 (上海交通大学出版社)]

The colour centre model related to lead vacancy in PbWO_4 crystal^{*}

Liu Ting-Yu¹⁾ Zhang Qi-Ren¹⁾ Zhuang Song-Lin²⁾

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

²⁾ College of Optics and Electronic Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

(Received 8 June 2004 ; revised manuscript received 17 July 2004)

Abstract

The local structure geometry around a lead vacancy V_{Pb}^{2-} in PbWO_4 is optimized using a plane-wave pseudo-potential formulation within the framework of local density approximation (LDA), with generalized gradient correction in the form of Perdew-Wang-91. The results of the lattice relaxation decrease the electrical negativity on V_{Pb}^{2-} site and increase the electrical positivity on O^{2-} site near by the V_{Pb}^{2-} . All of the electronic structures around V_{Pb}^{2-} in PWO crystal are studied in the molecular-cluster model with the framework of the fully relativistic self-consistent Dirac-Slater theory by using a numerically discrete variational (DV-X α) method. By analyzing the electronic structures, we can reasonably believe that once V_{Pb}^{2-} is formed in PWO crystal, O^{2-} turns to be prior to trap holes to compensate the electrical negativity of V_{Pb}^{2-} . Pb^{2+} may never be the hole-trapper compensating V_{Pb}^{2-} , and Pb^{3+} and Pb^{4+} in PWO crystal may not actually exist. The possible defect micro-model caused by V_{Pb}^{2-} in the as-grown PWO crystal is that each V_{Pb}^{2-} creates a $V_{\text{K}}^+ - V_{\text{F}}^-$ aggregate color center.

Keywords : lead vacancy V_{Pb}^{2-} , PbWO_4 , geometry optimization, electronic structure, color centre

PACC : 7115B, 7630M