

# 含铅空位的 $\text{PbWO}_4$ 晶体光学性质及其 偏振特性的研究\*

刘廷禹<sup>1)</sup> 张启仁<sup>1)†</sup> 庄松林<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>上海理工大学理学院, 上海 200093)

<sup>2)</sup>上海理工大学光学与电子信息工程学院, 上海 200093)

(2004 年 7 月 23 日收到, 2005 年 2 月 21 日收到修改稿)

利用完全势缀加平面波局域密度泛函近似, 计算了含铅空位的  $\text{PbWO}_4$  (PWO) 晶体的电子结构, 模拟计算了复数折射率、介电函数及吸收光谱的偏振特性. 比较含铅空位的 PWO 晶体与完整的 PWO 晶体的吸收光谱及其偏振特性, 得到与铅空位相关的吸收光谱及其偏振特性, 计算结果与实验结果基本相符. 计算得到的含铅空位的 PWO 晶体的光学偏振特性反映了 PWO 晶体的结构对称性. 计算结果表明 PWO 晶体中 350, 420, 550 和 680 nm 的吸收带的出现与 PWO 晶体中铅空位的存在直接相关.

关键词:  $\text{PbWO}_4$  晶体, 电子结构, 光学性质, 铅空位

PACC: 7115B, 7800

## 1. 引 言

$\text{PbWO}_4$  (PWO) 晶体作为本世纪初在欧洲核子中心建设的大型强子对撞机上 Compact Muon Spectrometer 的电磁能量器探测材料<sup>[1-3]</sup>, 已成为国内外的研究热点. 它在室温下的发光效率很低, 发光性能和抗辐照硬度都与样品有关, 所以人们尝试了不同生长条件和后处理措施来改进它的性能. 但由于缺乏对其发光机理的了解, 成效不大. 近几年来, 对于 PWO 晶体发光和抗辐照损伤机理, 已做了大量的试验研究<sup>[4-12]</sup>, 但由于缺乏理论解释, 影响了 PWO 晶体光产额和抗辐照损伤性能的进一步提高.

Zhang 等<sup>[13]</sup>曾用线性缀加平面波 (LAPW) 方法计算了  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4$  和 PWO 能带结构. 叶小玲等<sup>[14]</sup>用相对论离散变分法对完整的 PWO 晶体电子能级结构进行了计算, 并从理论上初步分析了 PWO 晶体发光起源问题. 姚明珍等<sup>[15]</sup>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试图计算 PWO 晶体中与铅、氧空位相关的本征缺陷的

态密度分布, 提出了 350 和 420 nm 吸收带的可能起因. Hizhnyi 等<sup>[16]</sup>利用从头算法通过对发光中心电子结构的计算揭示 PWO 中可能的本征和缺陷态的发光中心. 到目前为止, 虽然有大量有关 PWO 晶体光谱性质及其结构起因的报道, 但未见有系统地理论上模拟计算 PWO 晶体光学性质的报道.

PWO 晶体是一种非化学计量的晶体, PWO 晶体中存在着大量的铅空位, 有关 PWO 晶体中铅空位周围的缺陷模型及其对晶体物理性质的影响是国内外研究的热点<sup>[4, 6, 7]</sup>. PWO 晶体经高能辐照后出现 4 个吸收带, 它们的峰值分别位于 350, 420, 550 和 680 nm<sup>[12, 17]</sup>. 但它们的归属问题尚无定论, 没有一致的观点. PWO 晶体是一种二色性的晶体, 表现出各向异性<sup>[2]</sup>. 利用 WIEN2K 计算晶体的光学性质已有很多成功的例子<sup>[18-20]</sup>. 因此本文将利用 WIEN2K 量子计算软件系统地研究含铅空位的 PWO 晶体的光学性质及其偏振特性, 以期揭示 PWO 晶体光学性质与晶体的电子结构以及晶体结构之间的关系, 尤其是与本征缺陷铅空位相关的光学性质, 为进一步研究 PWO 晶体中与铅空位有关的缺陷模型提供理论基础.

\* 上海市教育委员会教育发展基金 (批准号 D4EB09) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhqrsys@163.com

## 2. 晶体结构和计算方法

### 2.1. 晶体结构

PWO 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  $C_{4h}^6(I4_1/a)$ , 单胞参数为  $a = b = 0.546 \text{ nm}$ ,  $c = 1.202 \text{ nm}$ , 如图 1 所示.

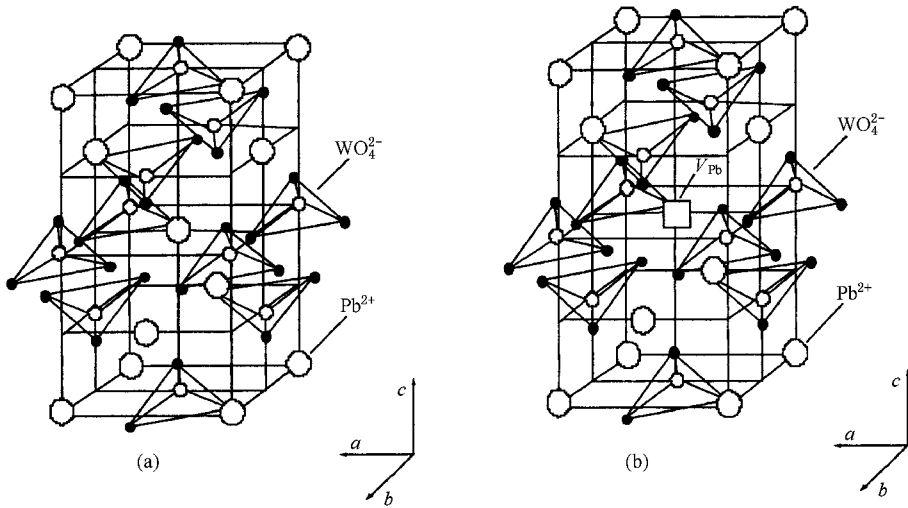


图 1 完整的 PWO 晶体(a)和含铅空位的 PWO 晶体(b)结构示意图

### 2.2. 结构优化

本文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,计算出团簇的总能量及其对所有离子坐标的所有分量的能量梯度矢量,由于采用的团簇是以铅为对称中心,挖去对称中心的铅,优化过程中团簇有理由保持良好的对称性.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  $340 \text{ eV}$ .收敛条件为(1)每个原子最大的能量变化小于  $0.00001 \text{ eV}$ ; (2)原子的最大位移小于  $0.0001 \text{ nm}$ ; (3)每个原子上受到的最大作用力小于  $0.5 \text{ eV/nm}$ .从而得到几何优化及铅空位附近稳定的晶格结构.

### 2.3. 方法概述

本文计算采用 WIEN2K FP-LAPW 代码,在密度

一个以铅为中心,包含 13 个铅、10 个钨和 40 个氧(10 个钨氧四面体)的团簇结构如图 1(a)所示,该团簇中挖去中心的铅来模拟团簇中铅空位的存在,如图 1(b)所示.由于 PWO 晶体中钨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  $\text{WO}_4^{2-}$  作为大的负离子整体放入团簇中,考虑电荷配比问题,计算时让团簇带 6 价正电荷,同时我们选择团簇以铅为中心,以便模拟铅空位存在的情况,使其结果更可靠.

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  $340 \text{ eV}$ .该方法的详细介绍参见文献[18—20].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<sup>[20,21]</sup>:

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) = & \frac{e^2 \pi^2}{\epsilon_0 m^2 (\omega - \Delta c/h)^2} \\ & \times \sum_{v,c} \left\{ \int_{\phi_{\text{BZ}}} \frac{2dk}{(2\pi)^3} |a \cdot M_{vc}|^2 \delta[E_c(k) \right. \\ & \left. + \Delta c/h - E_v(k) - \hbar\omega] \right\}, \quad (1) \end{aligned}$$

式中,  $a$  为矢量势  $A$  的单位方向矢量,  $c$  为导带,  $v$  为价带,  $M_{vc}$  为偶极跃迁矩阵,  $\phi_{\text{BZ}}$  为布里渊区,  $\Delta c$  为剪刀算子值的偏移量,  $e$  为电荷电量,  $\epsilon_0$  为真空中的介电常数,  $m$  为自由电子的质量,  $\omega$  为入射光子的频率,  $h$  为普朗克常数,  $k$  为波矢.用密度泛函理论计算得到的固体能带的禁带宽度偏小,所以采用剪刀算子进行修正,根据完整的 PWO 晶体计算结果

(禁带宽度为 3.3 eV)与实验值(禁带宽度为 4.8 eV)的偏差,剪刀算子值取为 1.5 eV. 洛伦兹展宽系数取为 0.2 eV. 对于布里渊区积分,选取了 108 个独立的  $k$  点. 入射光偏振方向由矢量势  $A$  的单位矢量  $a$  决定,用(100)(010)和(001)分别表示入射光偏振方向沿  $a$  轴、 $b$  轴和  $c$  轴. 介电函数的实部根据 Kramers-Krönig (KK)变换关系<sup>[21]</sup>计算得到. 利用折射率、吸收系数与介电函数的关系,可以求出各自的色散关系.

### 3. 计算结果及讨论

#### 3.1. 电子态密度分布

本文中含铅空位的 PWO 晶体都首先经过结构优化<sup>[22]</sup>,在此基础上再计算物理性质. 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分布. 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 到 10 eV,计算得到的电子态密度分布如图 2 所示. 从完整的 PWO 晶体的总电子态密度(TDOS)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 O 2p 态和少量 W 5d 态组成),在价带中出现 5 个态密度峰,其峰值位置分别处于 -0.15, -1.10, -2.44, -3.85, -4.66 eV;离价带底 2.31 eV 处有一峰值(主要为 Pb 6s 态),在 -5.13 和 -16.97 eV 处分别出现 2 个态密度分布峰值(分别为 O 2s 态和 Pb 5d 态). 导带出现 1 个峰值(由 W 5d 态和 Pb 6p 态组成). 比较含铅空位的和完整的 PWO 晶体的电子态密度分布图,含铅空位的 PWO 晶体的电子态密度分布在价带及其以下区域与完整的 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约 0.5 eV. 分析比较总的电子态密度(图 2)和 O 2p 态的分态密度(PDOS)(图 3)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 O 2p 态构成),这说明由于铅空位的存在使部分 O 2p 态失去电子. 有关完整的 PWO 晶体计算结果与文献[13—15]报道的结果符合较好,这说明在此基础上所作的计算是有依据的.

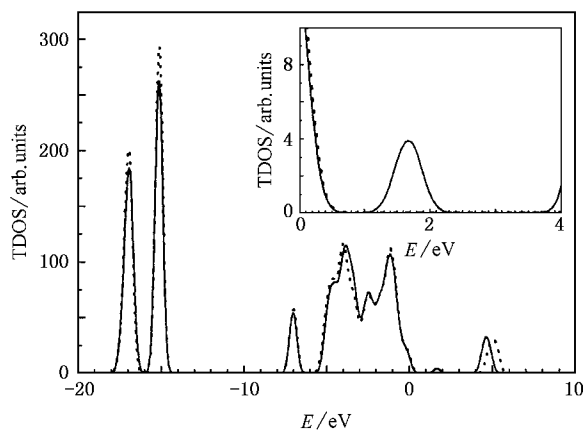


图 2 完整的 PWO 晶体 TDOS(虚线)和含铅空位的 PWO 晶体 TDOS(实线)内插图为含铅空位的 PWO 晶体在禁带中 TDOS 的放大图

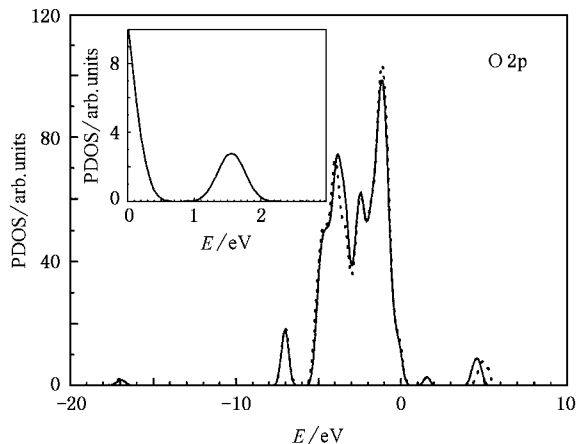


图 3 完整的 PWO 晶体 O 2p 态的 PDOS(虚线)和含铅空位的 PWO 晶体 O 2p 态的 PDOS(实线)内插图为含铅空位的 PWO 晶体 O 2p 态在禁带中的 PDOS 的放大图

#### 3.2. 介电函数的虚部

利用介电函数与能带之间的关系式(1),计算得到介电函数虚部的色散关系,见图 4. 首先分析完整的 PWO 晶体的介电函数虚部的特点(1)对于完整的 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,它们的峰值位置分别为 4.95, 6.03, 6.82, 7.82, 9.18 和 11.77 eV,而 11.77 eV 处为一小的峰值. 能量大于 15 eV 的区域出现 1 个很小的峰,其峰值位于 21.84 eV. (2)而沿  $c$  轴方向存在明显的差异,4.95 eV 处的峰值没有出现,其他峰仍然存在,峰值位置有小的移动,由此可见介电函数明显地表现出各向异性. 而 PWO 晶体结构沿  $a$

轴和  $b$  轴对称性相同,沿  $a$  轴和  $b$  轴与  $c$  轴对称性不同, PWO 晶体介电函数的各向异性反映了 PWO 晶体结构的对称性.

含铅空位的 PWO 晶体的介电函数虚部与完整的 PWO 晶体的介电函数虚部相比较有以下特点:

- (1) 在低频区出现 2 个新的峰,峰值位置分别位于 1.69 和 2.90 eV. 1.69 eV 处为一个很强的峰.
- (2) 其他峰值位置与完整的 PWO 晶体相比整体向低频方向移动.
- (3) 与入射光偏振方向沿  $a$  轴和  $b$  轴方向的结果相比,入射光偏振方向沿  $c$  轴方向的介电函数的虚部在 4.5 eV 处的峰值不曾出现.

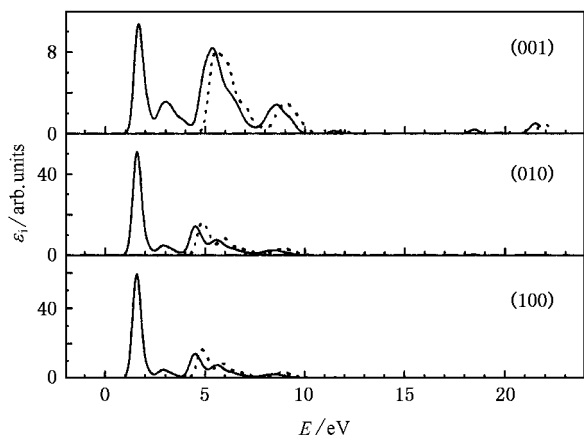


图 4 完整的 PWO 晶体偏振光的介电函数虚部(虚线)和含铅空位的 PWO 晶体偏振光的介电函数虚部(实线)

### 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

$$\alpha = \frac{\omega}{nc} \epsilon_2. \quad (2)$$

计算所得结果如图 5 所示.

首先讨论完整的 PWO 晶体的吸收光谱. 从吸收光谱图中容易看出,吸收光谱沿  $a$  轴和  $b$  轴方向是相同的,而沿  $c$  轴方向则有明显的区别. 比较电子态密度分布图和入射光偏振方向分别沿  $a$  轴和  $b$  轴方向吸收光谱的峰值位置可以发现:(1)电子从价带中分别处于 5 个峰值位置跃迁到导带中的峰值位置,即  $O 2p \rightarrow W 5d$ ,对应的跃迁能量(峰值位置能量的差)分别为 5.03, 6.03, 7.37, 8.93 和 9.59 eV. 其结果与吸收光谱的 5 个峰值位置(5.23, 6.28, 7.03, 9.44 和 9.93 eV)比较接近,但存在一定的偏差. 这种偏差存在的一个原因可能是电子跃迁吸收能量应考虑电子跃迁过程中发生的弛豫效应,而不

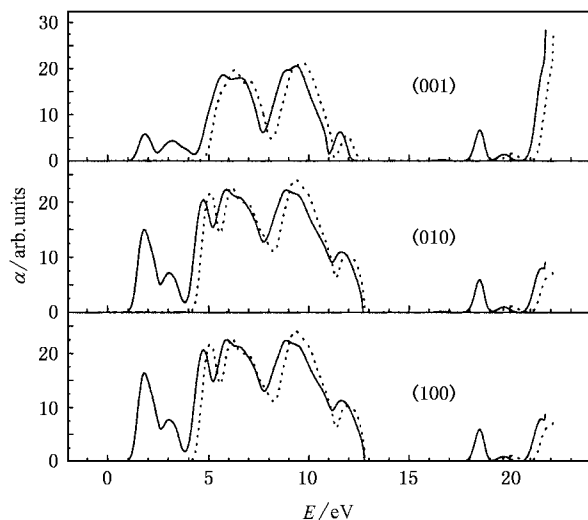


图 5 完整的 PWO 晶体的偏振吸收光谱(虚线)和含铅空位 PWO 晶体的偏振吸收光谱(实线)

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 的小吸收峰.(3)位于 15 eV 以上的 2 个小峰可能与  $Pb 5d$  态和  $O 2s$  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,所以 PWO 晶体应该是一种无色透明的晶体.(5)比较入射光偏振方向沿  $a$  轴和  $b$  轴方向与  $c$  轴方向的吸收谱可以看出,沿  $c$  轴方向不出现 5.03 eV 的吸收峰. 这表明完整的 PWO 晶体沿  $a$  轴和  $b$  轴方向与沿  $c$  轴方向明显表现出各向异性. 吸收峰的出现以及消失的内在原因有待根据群论和电子跃迁理论作进一步深入讨论.

比较含铅空位的 PWO 晶体与完整的 PWO 晶体的吸收谱及偏振特性发现有以下特点(1)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,含铅空位的 PWO 晶体的吸收谱在近紫外和可见光范围内出现 2 个明显的峰,它们的峰值位置分别位于 1.9 和 3.1 eV 附近. 分析完整的 PWO 晶体和含铅空位的 PWO 晶体的电子态密度分布,可以推测这 2 个峰的出现与含铅空位的 PWO 晶体在禁带中出现电子态密度分布有关. 分析电子态密度峰值位置,可以知道在近紫外和可见光范围内出现的 2 个峰对应的跃迁是从价带顶的能级到禁带中的能级( $-0.15 \text{ eV} \rightarrow 1.63 \text{ eV}$ )和从禁带中的能级到导带底的能级跃迁( $1.63 \text{ eV} \rightarrow 4.62 \text{ eV}$ ).(2)沿  $a$  轴和  $b$  轴方向在 4.8 eV 处出现一个强吸收峰,而沿  $c$  轴方向在该处吸收

峰消失,在别处它们的峰值位置对应得较好。(3)在 500—700 nm 之间,表现出明显的偏振特性,它们都可以分解为 2 个吸收带,峰值分别位于 550 和 670 nm,偏振化方向垂直于 *c* 轴的吸收带明显要强于平行于 *c* 轴的吸收带。(4)在 300—500 nm 区域,存在偏振特性,偏振方向垂直于 *c* 轴吸收带可很好地分解为 2 个高斯线型的吸收带,它们的峰值位置分别为 350 和 405 nm,如图 6 所示。偏振方向平行于 *c* 轴的吸收带可分解为 3 个高斯线型的吸收带,它们的峰值位置分别为 330,360 和 410 nm,如图 7 所示。

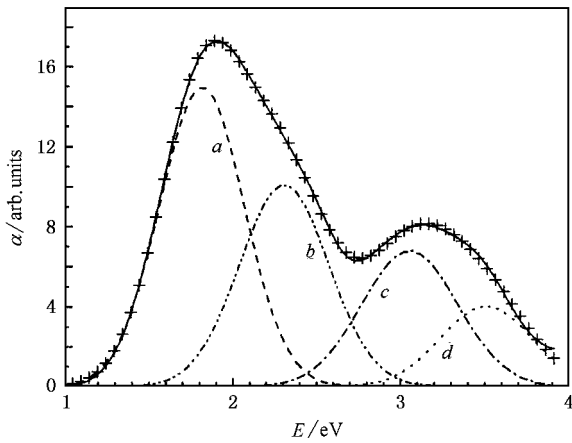


图 6 入射光偏振方向垂直于 *c* 轴方向在 1—3.8 eV 范围内吸收光谱高斯线型谱分解图。曲线 *a*、曲线 *b*、曲线 *c* 和曲线 *d* 为高斯谱分解曲线,它们的峰值分别为 1.82 eV (680 nm)、2.30 eV (540 nm)、3.00 eV (410 nm) 和 3.51 eV (350 nm);—+—为拟合曲线。

PWO 晶体偏振光吸收谱的实验曲线如图 8 所示,其吸收光谱可分解为 4 个吸收带,它们对应的峰值位置分别位于 350,420,550 和 680 nm。350 nm 吸收带具有弱的偏振性,平行于 *c* 轴的吸收带强于垂直于 *c* 轴的吸收带,而 420 nm 吸收带表现为各向同性。500—700 nm 区域垂直于 *c* 轴的吸收带强于平行于 *c* 轴的吸收带,波长在 500—700 nm 的范围,计算得到的偏振特性与实验结果符合较好。实验结果表明,350 nm 吸收带还可分解为 2 个高斯线型的吸收带,它们的峰值分别位于 330 和 360 nm<sup>[23]</sup>,在 300—500 nm 之间,计算结果与实验结果也基本符合。

根据以上分析,在可见光和近紫外区域内,实验中测得的 PWO 晶体 4 个吸收带与含铅空位的 PWO 晶体理论计算得到的 4 个吸收带相比,它们的峰值位置和偏振特性都符合得比较好。这说明 PWO 晶体在可见光及近紫外范围内的吸收带与铅空位的存在直接相关。有关 PWO 晶体中与铅空位有关的缺陷

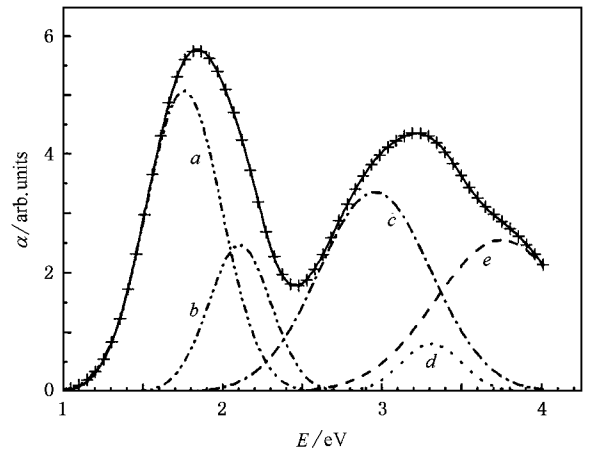


图 7 入射光偏振方向平行于 *c* 轴方向在 1—3.8 eV 范围内含铅空位的 PWO 晶体的吸收光谱高斯线型谱分解图。曲线 *a*、曲线 *b*、曲线 *c*、曲线 *d* 和曲线 *e* 为高斯谱分解曲线,它们的峰值分别为 1.78 eV (700 nm)、2.15 eV (570 nm)、3.95 eV (420 nm)、3.35 eV (370 nm) 和 3.75 eV (330 nm);—+—为拟合曲线。

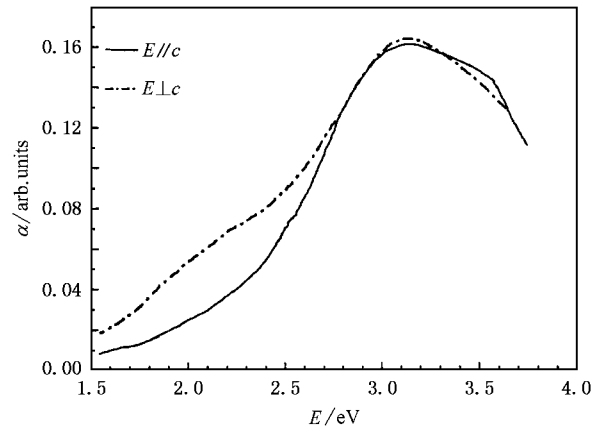


图 8 表面平行于 *c* 轴样品的偏振吸收光谱

模型和对应的电子跃迁有待进一步深入研究。

### 3.4. 复数折射率

根据关系

$$n^2 - \kappa^2 = \epsilon_r, \tag{3}$$

$$2n\kappa = \epsilon_i, \tag{4}$$

可导出折射率 *n* 和消光系数  $\kappa$ , 计算结果如图 9 所示。完整的 PWO 晶体的入射光偏振方向沿 *a* 轴和 *b* 轴方向折射率有以下特点: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, 5.86, 6.72, 7.89, 8.69, 9.13, 11.54 和 12.4 eV 处出现峰值,位置与介电函数的虚部的峰值位置相关联。而入射光偏振方向沿 *c* 轴在 4.68 eV 处的峰不曾出

现,而别处两者的峰值位置基本相符。

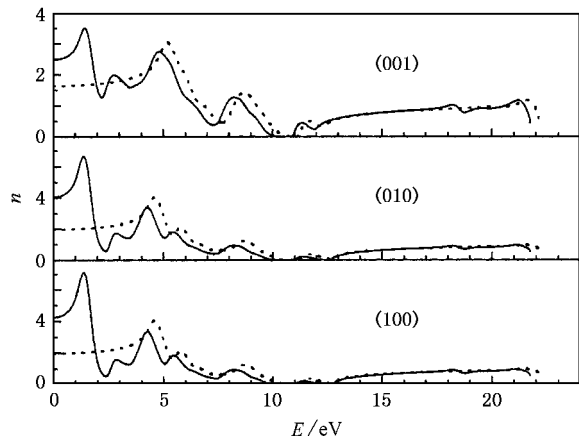


图9 完整的 PWO 晶体(虚线)和含铅空位的 PWO 晶体(实线)沿 3 个不同的入射光偏振方向折射率的色散关系

含铅空位的 PWO 晶体,其折射率与完整的 PWO 晶体相比有以下特点:(1)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,而在 0—2 eV 区域,其折射率出现激烈变化。(2)含铅空位的 PWO 晶体的折射率整体向低频区移动。

含铅空位的 PWO 晶体折射率表现为各向异性,

入射光的偏振方向沿  $a$  轴和  $b$  轴方向在 4.2 eV 处出现一个大的峰,入射光的偏振方向沿  $c$  轴的折射率在该处不出现峰。折射率的数值沿  $a$  轴和  $b$  轴方向要明显大于沿  $c$  轴方向。

## 4. 结 论

本文利用完全势缀加平面波局域密度泛函近似,计算了完整的 PWO 晶体和含铅空位的 PWO 晶体的电子结构和介电函数虚部,并利用 KK 关系导出完整的 PWO 晶体和含铅空位的 PWO 晶体折射率及吸收光谱的偏振特性。分析了 PWO 晶体可能的跃迁及其对应的吸收光谱。介电函数虚部、吸收光谱以及复折射率的实部,它们的峰值位置一一对应,说明它们之间存在着内在的联系,这些都与电子态密度分布直接相关,即与电子从价带到导带的跃迁相关联。PWO 晶体光学性质明显地表现出各向异性,这是由 PWO 晶体结构的各向异性决定的。通过对计算得到的含铅空位的 PWO 晶体的吸收光谱以及它们的偏振特性和实验测得的吸收光谱性质的比较,推测 PWO 晶体中 350, 420, 550 和 680 nm 的吸收带的出现与 PWO 晶体中铅空位的存在有关。

[1] Korzhik M V 1996 *Proc. Internat. Conf. Inorganic Scintillators and Their Applications* (Delft, Netherlands: Delft University Press) p241

[2] Feng X Q, Ying Z W 1997 *J. Inorg. Mater.* **12** 449 (in Chinese) [冯锡淇、殷之文 1997 无机材料学报 **12** 499]

[3] Nikl M, Nitsch K, Hybler J *et al* 1996 *Phys. Stat. Sol. B* **195** 311

[4] Liu T Y, Zhang Q R, Zhuang S L 2004 *Solid State Commun.* **132** 169

[5] Moreau J M, Gladyshevshii R E, Galez P *et al* 1999 *J. Alloys Compd.* **284** 104

[6] Liao J Y, Shen B F 1997 *J. Inorg. Mater.* **12** 286 (in Chinese) [廖晶莹、沈炳孚 1997 无机材料学报 **12** 286]

[7] Liu T Y, Zhang Q R, Zhuang S L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 863 (in Chinese) [刘廷禹、张启仁、庄松林 2005 物理学报 **54** 863]

[8] Annenkov A, Auffray E, Korzhik M *et al* 1998 *Phys. Stat. Sol. A* **170** 47

[9] Feng X Q, Lin Q S, Mai Z Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2 (in Chinese) [冯锡淇、林奇生、满振勇等 2002 物理学报 **51** 2]

[10] Yao M Z, Gu M 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 459 (in Chinese) [姚明珍、顾 牡 2003 物理学报 **52** 459]

[11] Liu T Y, Zhang Q R, Zhuang S L 2005 *Chin. Phys.* **14** 1142

[12] Zhang Q R, Liu T Y, Chen J *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **68** 064101

[13] Zhang Y, Holzwarth N A, Williams R T *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **57** 12738

[14] Ye X L, Yang S Y, Shi C S *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 10 (in Chinese) [叶小玲、杨啸宇、施朝淑等 1999 物理学报 **48** 10]

[15] Yao M Z, Gu M, Liang L *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 125 (in Chinese) [姚明珍、顾 牡、梁 玲等 2002 物理学报 **51** 125]

[16] Hizhnyi Y A, Nediko S G 2003 *J. Lumin.* **102—103** 688

[17] Zhang Q R, Liu T Y, Yan F N *et al* 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1131

[18] Wang Y X, Wang C L, Zhong W L *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 214 (in Chinese) [王渊旭、王春雷、钟维烈等 2004 物理学报 **53** 214]

[19] Wu L 2003 *Chin. Phys.* **12** 6

[20] Goubin F, Montardi Y 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 89

[21] Fan R C 2001 *Spectroscopy of Solid* (Hefei: University of Science and Technology of China Press) (in Chinese) [方容川 2001 固体光谱学(合肥:中国科学技术大学出版社)]

[22] Liu T Y, Zhang Q R, Zhuang S L 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1596

[23] Liu T Y, Zhang Q R, Mi X W *et al* 2001 *Phys. Stat. Sol. A* **184** 341

# Optical polarized properties for the $\text{PbWO}_4$ crystal containing lead vacancy<sup>\*</sup>

Liu Ting-Yu<sup>1)</sup> Zhang Qi-Ren<sup>1)†</sup> Zhuang Song-Lin<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

<sup>2)</sup> College of Optics and Electronics Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

( Received 23 July 2004 ; revised manuscript received 21 February 2005 )

## Abstract

The electronic structure, dielectric functions, complex refractive indices and absorption spectra for the polarized light from the perfect  $\text{PbWO}_4$  (PWO) crystal and the PWO crystal containing  $V_{\text{Pb}}^{2-}$  have been calculated using LAPW + LDA method with lattice structure optimized. The peaks of the absorption spectra corresponding to the electronic transitions have been studied. The optical properties of PWO crystal containing  $V_{\text{Pb}}^{2-}$  are anisotropic. It may be caused by the anisotropy of lattice structure of the PWO crystal. Our calculated results indicate that the perfect PWO crystal does not have absorption band in the visible and near-ultraviolet region, but the PWO crystal containing  $V_{\text{Pb}}^{2-}$  has absorption bands in visible and near-ultraviolet region. The absorption bands can be well decomposed into four Gaussian-shape bands peaking at about 350, 405, 550 and 670 nm. It predicates that these absorption bands are related to the existence of the  $V_{\text{Pb}}^{2-}$  in the PWO crystal.

**Keywords** :  $\text{PbWO}_4$  crystal, electronic structures, optical properties, lead vacancy

**PACC** : 7115B, 7800

<sup>\*</sup> Project supported by the Educational Development Foundation of the Education Committee of Shanghai, China ( Grant No. 04EB09 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zhqrsys@163.com