

PbWO₄ 晶体中的填隙氧及其对晶体光学性质的影响^{*}

陈 腾 刘廷禹[†] 张启仁 田东升 张秀彦 易志军

(上海理工大学理学院, 上海 200093)

(2006 年 5 月 25 日收到, 2006 年 6 月 19 日收到修改稿)

运用 GULP 计算软件模拟计算了 PbWO₄(PWO)晶体中不同位置的填隙氧原子点缺陷的生成能, 计算结果表明: 当填隙氧原子存在于(WO₄)²⁻的周围时, 填隙氧原子点缺陷的生成能最低. 进一步运用基于密度泛函理论的全数值自洽 DV-X α 方法计算了包含填隙氧原子的 PWO 晶体的态密度, 计算结果表明: 当填隙氧处在(WO₄)²⁻的周围时, 容易与(WO₄)²⁻上的一个或两个氧离子相互作用形成分子离子 O₂²⁻ 或 O₃⁴⁻. 通过分析这些计算结果, 认为 PWO 晶体中 350 nm 吸收带的出现很可能与晶体中的氧分子离子有关.

关键词: PbWO₄ 晶体, 填隙氧原子, 计算机模拟, 态密度

PACC: 7115B, 7630M

1. 引 言

钨酸铅晶体 PbWO₄(PWO)是一种新型闪烁材料, 由于其密度大、闪烁性能好, 而被欧洲核子研究中心选为大型强子对撞机的电磁量能器的探测材料^[1-3]. 但是作为电磁量能器的 PWO 晶体, 在初始生长的晶体中具有本征 350 nm 的吸收带, 经紫外辐照后出现 420 nm 的吸收带, 该吸收带正好与 PWO 的荧光中心 410 nm 相重叠, 从而降低了该闪烁晶体光产额. 消除 PWO 的 420 nm 吸收带是当前 PWO 闪烁晶体研究的本质课题. 因此, 弄清楚 350 nm 和 420 nm 吸收带的来源对于研究 PWO 来说也就具有重要意义. 近来, 不同的退火实验发现, PWO 晶体中这两个吸收带的变化与晶体中氧的进入和溢出有很大的关系^[4-6].

退火是研究晶体缺陷的一种有效的手段, 由于在高温条件下氧可以在晶体中迁移, 所以退火的实质就是晶体中的氧与外界氧发生相互扩散的过程. 在空气或富氧气氛条件下退火, 外界的氧可扩散进入晶体中, 填补晶体中的氧空位或形成填隙氧原子. 相反, 在真空或缺氧气氛条件下退火, 则使晶体中的氧向外界扩散, 增加晶体中的氧空位浓度. 退火不仅能改变氧空位的浓度, 又因为氧空位比较

容易和铅空位结合成铅氧空位对, 所以退火也可以改变孤立铅空位的浓度^[7]. 但是, 退火是一个十分复杂的过程, 因为其牵涉到晶体中色心的产生、转型和复合等过程. 而 PWO 晶体本身又是一个典型的非化学计量配比的、且结构敏感的晶体, 因此, 其退火效应显示出十分复杂的现象, 甚至很多文献提到的实验现象也相互矛盾, 但是有一点是共同的, 那就是目前大部分学者都认识到了富氧退火在晶体中产生的填隙氧对 PWO 晶体光学性能的重要影响, 尤其是对晶体本征色心的重要影响^[4-6, 8]. 因此弄清楚填隙氧在晶体中的存在机理以及其对晶体光学性质的具体影响, 对研究 PWO 晶体具有重要的意义. 为了对晶体退火效应进行系统的研究, 以了解晶体中与填隙氧有关色心的产生、转型和复合过程, Zhu 等人在这方面作了细致地研究, 设计了 640—1040℃温度范围内的富氧退火实验, 清晰地观察到低温退火时晶体中 350 nm 本征色心吸收带先是增强, 其后随退火温度的升高逐渐降低直到完全消除的全过程^[5, 6]. Nikl 对在不同气氛中退火后 PWO 晶体吸收光谱的变化作了细致地研究^[4]. Shi 等也运用同步加速辐照实验对 PWO 晶体中的填隙氧进行了详细分析^[8]. 当然, 在不同实验的基础上, 不同的研究小组对填隙氧的观点也不尽相同, 因此, 到目前为止, 填隙氧在晶体中到底是以何种机理存在的, 仍存在

^{*} 上海市重点学科建设项目(批准号: J0501)和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

着很大的争议,至于其存在对晶体的闪烁性能影响的机理就更没有一致的观点了.为了搞清楚这些问题,本文通过利用 GULP (general utility lattice program) 计算软件模拟计算得到了填隙氧在 PWO 晶体中存在的最佳位置,并通过采用基于密度泛函理论的离散变分 DV-X α 方法模拟计算得到了含有填隙氧原子的 PWO 晶体的态密度,分析了填隙氧的存在对 PWO 晶体光学性能的影响.

2. 计算模拟方法

计算机模拟已广泛应用于各种材料的研究,尤

表 1 势参数的选取

相互作用	短程势参数				壳模型参数			
	A/eV	$\rho/10^{-10}m$	$C/eV(10^{-10}m)^3$	文献	离子	Y/e	$k/eV(10^{-10}m)^{-2}$	文献
O-O	9547.960	0.219200	32.000	[12,13]	Pb ²⁺	-0.09	21006.539	[12,13]
Pb-Pb	18912.114	0.313781	2.600	[12,13]	W ⁶⁺	5.89	7.690	[12,13]
Pb-O	8086.804	0.264866	3.564	[12,13]	O ²⁻	-2.04	6.300	[12,13]
W-O	767.430	0.438600	0.000	[12,13]				

在计算得到氧的最佳填隙位置之后,采用离散变分(DV-X α)方法^[10,11]模拟计算了含有填隙氧原子 PWO 晶体的电子态密度. DV-X α 方法是基于密度泛函理论的全数值自洽场方法,具有较高的理论严谨性且计算精确度比较高,是一种从头自洽的计算方法.采用团簇镶嵌到微晶中来模拟晶体行为.其出发点是 Hartree-Fock-Slater 方程,体系的轨道波函数采用原子轨道波函数的线性组合,采用离散变分法和电荷自洽的方式来进行计算.该方法适合于处理大分子、大原子簇和固体体系,特别是含重原子的体系,计算精度比较高且比较节省机时,适用于 PWO 晶体的计算.计算中原子、离子轨道基函数选取 Pb5d, Pb6s, Pb6p, W5p, W5d, W6s, O2s, O2p, O3s. 团簇中的原子坐标在 GULP 软件中已经过结构优化,这使得计算结果更加准确,合理.计算的初始基函数和 Funnel 势阱参量如表 2 所示.

表 2 初始基函数和 Funnel 势阱参量

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 ⁰	1s-5s	5p 5d 6s	-2.0	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
O ⁰	1s	2s 2p 3s	-3.0	2.5	3.0

其是在功能晶体材料点缺陷的研究方面,计算机模拟已被证实是一种行之有效的方法.某种意义上,计算机模拟已成为一种特殊的实验手段,而不仅仅是理论研究方法.在晶体缺陷的化学模拟计算中,本文采用了静态原子晶格计算机程序 GULP. 该软件基于 Born 离子晶格模型^[9],采用 Mott-Littleton 法将缺陷周围晶格简化处理为 3 个区域以便计算,从而对晶体的结构和物性进行计算机模拟.为了确定填隙氧在晶体中存在的最佳位置,在计算中选取了填隙氧可能存在的几十个位置进行了模拟计算.计算中采用的势参数如表 1 所示,计算结果如表 3 所示.

3. 计算结果与讨论

3.1. 填隙氧原子在晶体中存在的最佳位置

表 3 填隙氧在不同位置点缺陷生成能

(a) 晶格能量 (eV)			
格点	能量/eV		
PbWO ₄	-247.67		
(b) 孤立点缺陷			
点缺陷	生成能/eV	点缺陷	生成能/eV
O _A	-4.834 746 71	O _E	-4.835 635 2
O _B	-4.834 745 72	O _F	-4.835 503 5
O _C	-4.834 745 62	O _x	-4.550 070 19
O _D	-4.834 744 82		

本文利用 GULP 计算软件对填隙氧在 PWO 晶体中可能存在的几十个位置进行了模拟计算,当氧原子以填隙的形式进入晶体时,即在晶体中形成了点缺陷.在晶体中形成能最低的缺陷将占优势^[14],计算发现,当填隙氧原子存在于(WO₄)²⁻的周围形成点缺陷 O_i 时,其形成能相对其他位置来说要低,其中当填隙氧处在图 1 所示的(WO₄)²⁻近似立方体

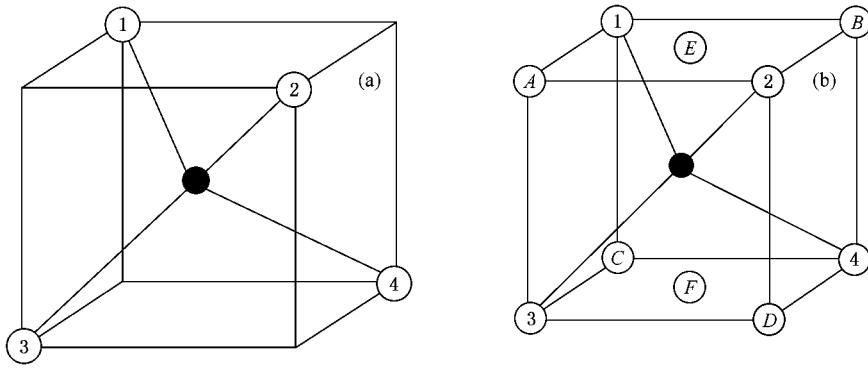


图 1 (a) $(\text{WO}_4)^{2-}$ 的结构 (b) 填隙氧在晶体中最有可能存在的填隙位置, 黑色圆圈代表 W, 白色圆圈代表 O, A, B, C, D, E 和 F 为氧最有可能的填隙位置

的 A, B, C 和 D 四个空顶点以及 E, F 上下两个面心这几个位置时, 点缺陷的生成能相差很少, 而且这几个位置的生成能与其他所有位置相比为最低, 其次是侧面的四个面心位置. 而当填隙氧出现在晶体中其他位置时, 生成能相对都比较高. 各个位置填隙氧原子点缺陷生成能的计算结果列于表 3, 除 A, B, C, D, E 和 F 六个位置的生成能外, 填隙氧在其他位置生成能只列出了一个最小值(在表 3 中以 O_x 表示). EXAFS 实验^[6]发现, 对于初始生长的 PWO 晶体, W 周围的配位数约为 4, 在 840°C 退火后, 测量发现 W 周围的配位数约为 4.6, 说明空气中的氧大量进入晶体, 并存在于钨氧四面体的周围. 从理论计算和实验检测结果可以推断, 当晶体中存在填隙氧时, 填隙氧原子最可能存在于 $(\text{WO}_4)^{2-}$ 的周围, 而理论计算给出了氧原子存在的最佳填隙位置.

3.2. 填隙氧的存在对晶体光学性能的影响

在确定了填隙氧在晶体中的最佳位置之后, 本文对完整 PWO 晶体及含有填隙氧的 PWO 晶体的态密度进行了计算, 图 2 为完整 PWO 晶体的总态密度及各分态密度图, 计算得到完整晶体的禁带宽度约为 4.8 eV, 与实验值非常接近. 当填隙氧处于图 1 (b) 中的 A 位置, 即填隙氧居于 $(\text{WO}_4)^{2-}$ 近似立方体的一个空顶点上时, 计算所得总的态密度及各分态密度如图 3 所示. 比较图 3 和图 2 的总态密度, 可以发现, 当晶体中含有填隙氧时, 在禁带中靠近价带顶的位置出现了一个小峰, 通过分态密度图可以发现, 这个小峰是填隙氧和它旁边最近邻的 O_3 的 2p 态复合而成的, 而团簇中的其他的氧(图中用 O_0 表示计算团簇中其他的氧)在禁带中没有出现新的

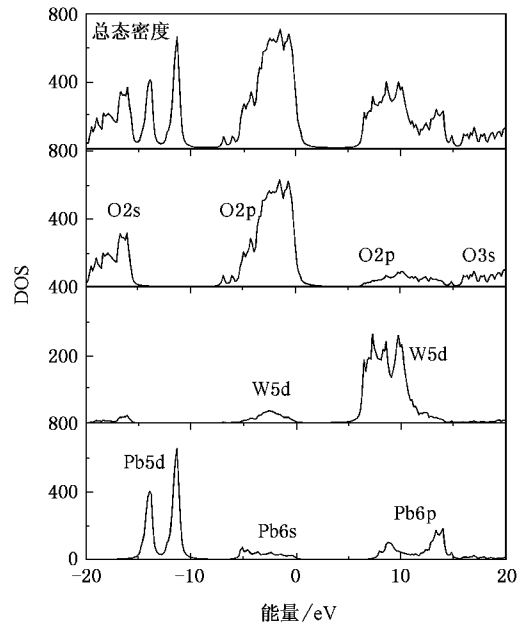
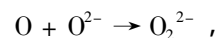


图 2 完整 PWO 晶体的总态密度和分态密度

态密度分布. 比较结构优化前后填隙氧原子 A 到 W 原子周围各氧原子的距离可以发现, 结构优化后, 填隙氧到 O_3 的距离变短, 它们之间的距离为 1.5032 Å, 与化学中 O_2^{2-} 的化学键长 1.49 Å^[14] 非常接近, 极易成键. 同时我们知道, 在碱卤晶体中, 一个填隙卤素原子与一个格位卤素离子可以结合成一个卤素分子离子 $X_2^{-[15]}$, 而氧原子比卤素原子具有更强的共价键特性, 因此, 在氧化物晶体 PWO 中也存在着类似的情况, 填隙氧原子与一个格位氧离子结合形成了氧分子离子 O_2^{2-} , 即



在完整的钨酸铅晶体中没有类似的分子离子出现,

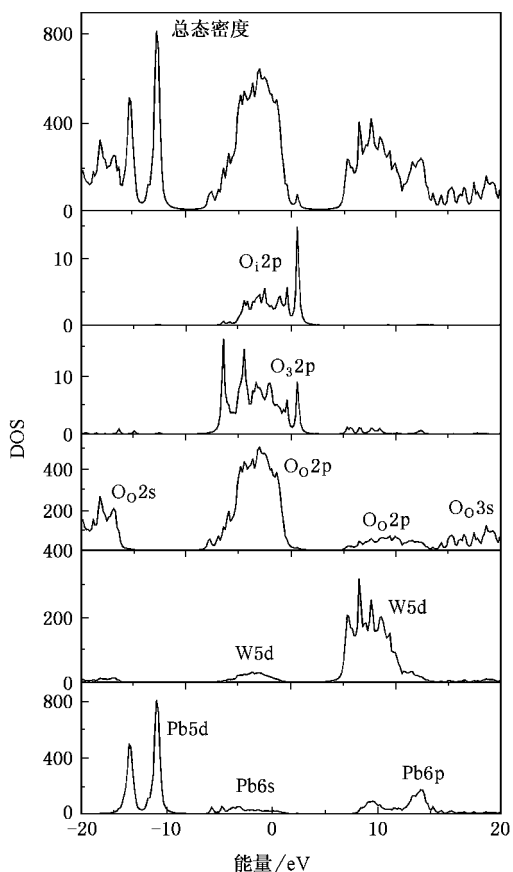


图 3 包含填隙氧的 PWO 晶体的总态密度和分态密度(填隙氧原子处于图 1 的 A 位置)

在禁带中也没有相应的能级出现,而由于填隙氧的存在,填隙氧与周围的氧离子构成分子离子,在禁带中出现新的能级,因此,本文推测禁带中的能级与氧的分子离子的出现直接有关。

当填隙氧原子处于图 1(b)中 E 位,即(WO₄)²⁻近似立方体的上表面的面心位置时,计算所得总态密度与分态密度如图 4 所示。与完整 PWO 晶体的总态密度相比较,可以发现在禁带中靠近价带顶的位置同样出现了一个态密度小峰,不同的是,这个小峰是由填隙氧和它旁边近邻的两个氧 O₁ 和 O₂ 的态密度共同叠加而成的。比较结构优化前后填隙氧原子 E 到 W 原子周围各个氧原子的距离可以发现,填隙氧原子 O_i 到 O₁ 与 O₂ 的距离分别由结构优化前的 1.4521 Å 和 1.4521 Å 变为 1.3001 Å 和 1.2987 Å。这两个距离与臭氧分子 O₃ 中的 O—O 键长 1.28 Å^[14] 很接近,也是极易成键的,同时在碱卤晶体中,一个填隙卤素原子填补到一个碱离子空位中可以与 110 两侧的两个格位 X⁻ 结合成 X₃²⁻ 分子离子,

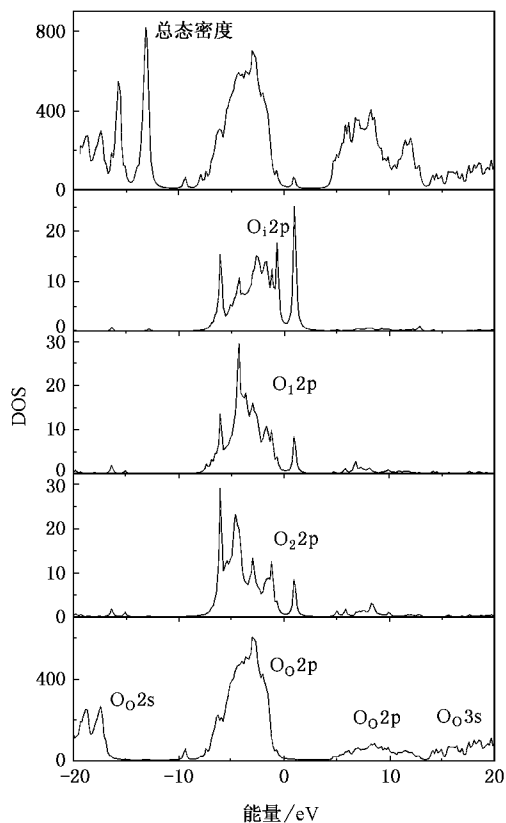


图 4 包含填隙氧的 PWO 晶体的总态密度和分态密度(填隙氧原子处于图 1 的 E 位置)



表 4 晶格优化前后填隙氧原子到 W 周围其他的氧的距离

	优化前距离/Å	优化后距离/Å
O _A -O ₁	2.0786	2.1375
O _A -O ₂	2.0786	2.1346
O _A -O ₃	1.8308	1.5023
O _A -O ₄	3.4331	3.3225
O _E -O ₁	1.4521	1.3001
O _E -O ₂	1.4521	1.2987
O _E -O ₃	2.3368	2.3245
O _E -O ₄	2.3368	2.3257

即 V_T 心^[15],在氧化物晶体 PWO 中,虽然填隙氧原子不是处在阳离子空位上,但是这三个氧的距离比较小,它们相互作用容易形成共价键,因此,同样可以得出结论:处于 E 点的填隙氧原子也应该出现了与碱卤晶体中类似的情况,它与对角线两个角上的氧离子结合形成了分子离子 O₃⁴⁻,即

$$O + 2O^{2-} \rightarrow O_3^{4-}$$

同样禁带中新的态密度峰的出现与 O₃⁴⁻ 分子离子

直接相关.

氧的 2p 态出现在禁带中对 PWO 晶体的光学性质有着重要影响,利用过渡态的方法计算发现,当填隙氧处在六面体的角上时,处在禁带中 O 的 2p 态到 W 的 5d 态的跃迁能量为 3.8 eV,对应的是 326 nm 吸收,当填隙氧处在面心位置上时,处在禁带中 O 的 2p 态到 W 的 5d 态的跃迁能量是 3.5 eV,对应的是 355 nm 的吸收.

初始生长的 PWO 晶体存在着 350 nm 吸收,350 nm 吸收带可以分解成 330 nm 和 360 nm 两个吸收带^[16],通过对初始生长的 PWO 晶体的偏振吸收实验分析发现^[17],330 nm 和 360 nm 吸收分别是由 V_F^- 心和 V_K^+ 心引起的,离铅空位最近邻的两个氧离子共享一个空穴形成的分子离子 O_2^{3-} 称之为 V_F^- 心,离铅空位次近邻的两个氧离子共享一个空穴形成的分子离子称之为 V_K^+ 心. 结合本文计算结果可以发现,无论是初始生长的 PWO 晶体还是退火后存在大量填隙氧的 PWO 晶体,只要在晶体中形成了氧的分子离子,都可能引起 350 nm 附近的吸收.

实验发现^[5,6],当退火温度低于 740℃时,350 nm 吸收带逐渐增强,当退火温度达到 740℃时,350 nm 吸收最强,而且实验中发现,350 nm 吸收最强时 W^{6+} 周围的配位数为 4.6,但是当退火温度高于 740℃时,350 nm 吸收峰逐渐减弱,当退火温度达到 1040℃时,晶体在可见光和近紫外区域没有任何吸收,根据本文计算结果可以很好地对实验现象做出解释,在初始生长的 PWO 晶体中,350 nm 吸收带的出现主要是由 V_F^- 和 V_K^+ 心即存在于晶体中的 O_2^{3-} 分子离子引起的,这在本课题组以前的工作中已有详细阐述^[17]. 当 PWO 晶体在空气或富氧气氛中退火时,在一定的温度范围内,空气中氧的偏压要高于晶体中氧的偏压,这时空气中的氧会进入晶体

填补晶体中的氧空位或以填隙原子的形式存在于晶体中,从计算结果中可以发现,存在于晶体中的填隙氧原子会跟晶体中的氧相互作用结合成分子离子 O_2^{2-} 或 O_3^{4-} ,这两种分子离子的存在都会引起 350 nm 附近的吸收,所以随着退火温度的升高,进入晶体的填隙氧原子逐渐增加,从而引起 350 nm 吸收逐渐增强. 但是当退火温度升高到一定程度时,晶体中的氧偏压高于空气中的氧的偏压,这时晶体中的氧溢出,晶体中的填隙氧数量逐渐减少,氧空位数逐渐增加,而铅氧空位对是一种比较稳定的结构,增加的氧空位将与铅空位结合成铅氧空位对,使孤立的铅空位也逐渐减少,从而引起 350 nm 吸收逐渐减弱,到一定的温度,晶体中的氧空位完全与铅空位结合成在可见光和近紫外区域没有任何吸收的铅氧空位对,使得晶体在可见光和近紫外区域不会产生任何吸收^[18].

4. 结 论

本文运用 GULP 计算软件首先模拟计算了填隙氧原子存在于晶体中不同位置所形成的点缺陷的生成能,通过比较生成能的大小确定了氧原子在晶体中最佳的填隙位置,在此基础上根据 GULP 优化之后的分子坐标运用基于密度泛函的全数值自洽 DV-X α 方法模拟计算了完整 PWO 晶体和含有填隙氧原子 PWO 晶体的态密度. 计算结果表明,填隙氧原子在晶体中最有可能存在于 $(WO_4)^{-}$ 的周围,并与部分氧离子相结合形成氧的分子离子,通过过渡态的计算发现,在晶体中形成了氧的分子离子,可能会引起 350 nm 附近的吸收,据此得出 PWO 晶体中的 350 nm 吸收很可能与晶体中的氧分子离子有关的结论. 模拟计算结果可以对退火实验现象作出很好地解释.

- [1] Korzhik M V 1996 *Proc. Internet. Conf. Inorganic scintillators and Their Application* (Delft, Netherlands: Delft University Press) p241
- [2] 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]
- [3] Liu T Y, Zhang Q R, Zhuang S L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3782 (in Chinese)[刘廷禹、张启仁、庄松林 2005 物理学报 **54** 3782]
- [4] Bohacek P, Nikl M 2005 *Nuc. Ins and Phy. Res. Sec. A* **537** 76
- [5] Zhu W L, Feng X Q, Wu Z H, Man Z Y 2002 *Phys. B* **324** 53

- [6] Huang Y L, Zhu W L, Feng X Q 2003 *Jou. Ele. Spe. and Rel. Phe.* **133** 39
- [7] Tao K 2004 *The electronic structure of radiation inducing color center in PbWO₄ crystals* (in Chinese)[陶 琨 钨酸铅晶体辐照诱导色心电子结构研究 硕士学位论文 2004]
- [8] Qi Z, Shi C S, Zhong D F 2001 *Phys. B* **307** 45
- [9] Gulp G J 1997 *J. Chem Soc Faraday Trans.* **93** 1963
- [10] D. E. Ellis, G. S. Painter 1970 *Phys. Rev. B* **2** 2887
- [11] Yao M Z, Gu M 2002 *Acta Phys. Sin.* **52** 459 (in Chinese)[姚明

- 珍、顾 牡 2002 物理学报 **52** 459] (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)]
- [12] Lin Q S , Feng X Q , Man Z Y 2001 *Phys. Rev. B* **63** 105
- [13] Lin Q S , Feng X Q 2003 *J. Phys. Cond. Mat.* **15** 1963
- [14] Shen H 2004 *Inorganic Chemistry* (Chemistry Industry Press) [沈虹 2004 无机化学 (化学工业出版社)]
- [15] Fang S G , Zhang Q R 1989 *Physics of color 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)]
- [16] Liu T Y , Zhang Q R Mi X W 2001 *Phys. Stat. Sol. (a)* **2** 341
- [17] Zhang Q R , Liu T Y , Yan F N 2004 *Chin. Phys. Lett.* **6** 1131
- [18] Liu TY , Zhang Q R , Zhuang S L 2005 *Jou. of Elec. Spec. and Rel. Phen.* **142** 139

The interstitial oxygen atoms and its effects for optical properties of PWO crystals *

Chen Teng Liu Ting-Yu[†] Zhang Qi-Ren Tian Dong-Sheng Zhang Xiu-Yan Yi Zhi-Jun

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

(Received 25 May 2006 ; revised manuscript received 19 June 2006)

Abstract

The positions of the interstitial oxygen atoms in PWO crystals are numerically simulated by . It was found that the formation energy of isolated point defect is small when oxygen atom exists around the $(\text{WO}_4)^{2-}$. Based on the computed results , the total density of states and partial density of states of perfect PWO crystals and PWO crystals with interstitial oxygen atoms were calculated using DV-X α program. It is concluded that interstitial oxygen atoms will combine with oxygen ions of $(\text{WO}_4)^{2-}$, forming oxygenic molecule ions which are related to the 350 nm absorption band.

Keywords : PbWO_4 , interstitial oxygen atoms , computer simulation , density of states

PACC : 7115B , 7630M

* Project supported by the Shanghai Leading Academic Discipline Project (Grant No. T0501) , and the Scientific Development Foundation of Shanghai Municipal Education Committee (Grant No. 04EB09) .

[†] E-mail : liutyxj@163.com