

掺钇钨酸铅晶体缺陷的理论研究*

刘峰松[†] 顾 牡 姚明珍 梁 玲 陈铭南

(同济大学物理系, 上海 200092)

(2002 年 10 月 21 日收到, 2003 年 1 月 8 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, 计算了掺钇 PbWO_4 晶体中多种相关缺陷的电荷分布和不同团簇缺陷结合能, 由能量最低原理发现 $(\chi \text{Y}_{\text{Pb}}^{3+})\text{-V}_{\text{Pb}}''$ 缺陷在各相关缺陷形式中最为稳定, 并运用过渡态方法计算了轨道跃迁的激发能, 算出掺 Y 后晶体中 $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{Y}4\text{d}$ 的跃迁能量为 3.9eV, 表明掺 Y 不会引起晶体中 350nm 和 420nm 吸收. 从掺 Y 对 PbWO_4 晶体电子结构的影响来看, 其作用机理与掺 La 的情况也有较大差异.

关键词: PbWO_4 晶体, 密度泛函, 掺 Y, 态密度分布

PACC: 7115M, 7840, 2940

1. 引 言

钨酸铅 PWO (PbWO_4) 晶体作为一种新型闪烁晶体, 因其密度高、辐照长度短和发光衰减时间快等特点被欧洲核子研究中心 (CERN) 选为正在建造的大型强子对撞机 (LHC) 上紧凑型 μ 介子圆筒探测器 (CMS) 的电磁量能器材料^[1]. 但由于在晶体生长过程中不可避免地会产生缺陷, 从而会对 PbWO_4 晶体的性能产生很大影响. 其发光和抗辐照损伤性能往往不能满足实际需要^[2]. 近年来的研究表明^[3] 通过掺杂可以提高 PbWO_4 晶体的透射率和抗辐照损伤性能, 其中掺钇的效果尤为明显^[4], 因而成为 PbWO_4 晶体掺杂研究的一个热点.

$\text{Li}^{[5]}$ 认为掺入三价离子 Y^{3+} 可导致发光衰减时间变短, 使快分量比例相应增加, 改善光产额, 提高抗辐照损伤性能. $\text{Yin}^{[6]}$ 也指出 Y 掺杂能够有效地改善晶体的抗辐照损伤性能, 并且由于适当的分凝系数能够提高大尺寸晶体的发光均匀性. $\text{Auffray}^{[7]}$ 测试掺 Y 样品的透射光谱, 认为掺 Y 可改善样品在吸收边附近的透过率. $\text{Shi}^{[8]}$ 测试了 Y^{3+} 掺杂 PbWO_4 晶体的激发光谱, 发现其发光性能与氧退火样品相似, 提出 Y^{3+} 三价离子占据 Pb 离子格位位置形成正电中心, 阻止氧空位 (V_{O}) 的形成. 刘波^[9] 通过对室温

以上纯 PWO 和 $\text{PWO}:\text{Y}$ 晶体的 γ 射线辐照前后的热释光进行测量, 发现掺 Y 对热释光的强度有较强的抑制作用, 并且热释光峰向高温方向移动, 说明掺 Y 增强了光输出的稳定性. $\text{Huang}^{[10]}$ 研究了掺 Y 样品的介电弛豫特性, 发现掺 Y 可引起介电弛豫, 并认为掺 Y 提高短波范围透过率与辐照硬度是由于 Y^{3+} 在晶体中形成 $(\chi \text{Y}_{\text{Pb}}^{3+})\text{-V}_{\text{Pb}}''$ 缺陷簇. $\text{Lin}^{[11]}$ 认为三价离子进入晶格后容易和 Pb 空位形成两种非本征缺陷簇 $[(\chi \text{M}_{\text{Pb}}^{3+})\text{-V}_{\text{Pb}}'']$ 和 $[(\text{M}_{\text{Pb}}^{3+})\text{-V}_{\text{Pb}}'']$ (M 代表阳离子). $\text{Li}^{[12]}$ 等在研究三价离子掺杂的介电弛豫曲线后发现掺 Y 与掺 La 作用机理不同, 认为 Y 也可占据 PWO 晶体中的间隙位置, 并认为富氧退火后晶体中三价稀土掺杂离子可形成 $(\chi (\text{RE}_{\text{Pb}}^{3+}) (\text{O}_i^{2-}))$ 缺陷 (RE 代表稀土离子). 由此可见, 对 $\text{PbWO}_4:\text{Y}$ 晶体的研究虽有不少的工作, 但仍没有形成一致的观点, 其主要原因是缺乏对 PbWO_4 掺杂晶体电子结构的了解. 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研究了 $\text{PbWO}_4:\text{Y}$ 晶体中可能的电荷补偿形式, 并且计算了相关缺陷的电子结构, 然后运用过渡态方法计算了相应的激发能, 以期对 $\text{PbWO}_4:\text{Y}$ 晶体中 Y 的作用机理给出更进一步的解释.

* 国家自然科学基金 (批准号: 19774043), 教育部高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划 (教人司 (2002) 123), 上海市教育委员会重点学科研究项目、曙光计划 (批准号: 02SG19) 和青年教师项目 (批准号: 01QN18) 资助的课题.

[†] E-mail: fnglu@mail.tongji.edu.cn 或 fengsongliu@sohu.com

2. 计算方法和团簇选取

计算方法采用相对论性离散变分方法 (DVM)^[12], 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. 这种方法可以用较少的计算工作量获得较高的计算精度, 特别适合于大分子的计算. 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 PbWO_4 晶体是 Stolzite(钨铅矿)结构: Pb^{2+} 和 WO_4^{2-} 沿 c 轴成四次螺旋排列, 晶体中每个 Pb^{2+} 被八个氧离子包围, 分属八个不同的 WO_4^{2-} 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: $\text{W-O}: 0.1795\text{nm}$, $\text{Pb-O}: 0.2580/0.2637\text{nm}$.

图 1 给出 PbWO_4 晶体的结构示意图. 考虑到 PbWO_4 晶体结构的特点, 在选取团簇时我们把 WO_4^{2-} 基团作为大的负离子整体放入团簇中, 选取 $(\text{Pb}_8\text{W}_5\text{O}_{20})^{9+}$ 作为母团簇. 此团簇以 W 为中心, 周围有八个 Pb 离子, 四个 WO_4^{2-} 基团.

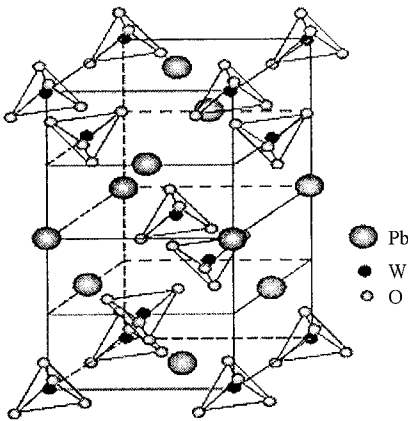


图 1 PbWO_4 晶体结构示意图

钇 (Y) 位于元素周期表的第五周期 III B 主族, 外层电子构型为 $[\text{Kr}4d^1 5s^2]$, 它的主要氧化数为 +3, Y 在 PbWO_4 晶体中将以 Y^{3+} 的形式存在. Y^{3+} 的离子半径为 0.10nm , 电负性为 1.20; Pb^{2+} 的离子半径为 0.12nm , 电负性为 1.60. 由于 Y^{3+} 离子与 Pb^{2+} 离子半径相差不大, 这使得 Y^{3+} 离子可占据 Pb^{2+} 离子格位或空位或间隙位置. 鉴于目前对 Y 在 PbWO_4 晶体中占据的可能形式的猜测, 我们分别设计了团簇 1—5

来研究 $(\text{Y}^{3+})_{\text{Pb}}^{3+} [(\text{Y}^{3+})_{\text{Pb}}^{3+}] [(\text{Y}^{3+})_{\text{Pb}}^{3+}]_{\text{Pb}}^{3+}$ 和 $(\text{Y}^{3+})_{\text{Pb}}^{3+} (\text{O}_i^{2-})_{\text{Pb}}^{2-}$ 缺陷.

我们以团簇 $(\text{Pb}_8\text{W}_5\text{O}_{20})^{9+}$ 为母团簇, 去掉其中离中心最近邻的一个 Pb^{2+} 形成 V_{Pb} , 形成团簇 1. 然后我们在这种团簇的基础上设计了 V_{Pb} 作为电荷补偿的缺陷模型 2, 3. 团簇 2 是在团簇 1 的基础上, 取出距团簇中心最近邻的另一个 Pb^{2+} 形成 V_{Pb} , 用来分析由 V_{Pb} 补偿电荷的情形. 团簇 3 是去掉离中心最近邻的三个 Pb^{2+} 形成 V_{Pb} , 两个 Y^{3+} 分别占据其中两个 V_{Pb} , 另一 V_{Pb} 作为电荷补偿. 考虑到晶体的结构, 我们在团簇 2 的计算中设计了掺杂 Y^{3+} 离子与铅空位分别处于最近邻与次近邻的情形, 团簇 3 的计算中也设计了两 Y^{3+} 掺杂离子分别处于最近邻及此近邻的构型, 具体描述见表 1. 另外我们还以团簇 $(\text{Pb}_8\text{W}_5\text{O}_{20})^{9+}$ 为母团簇, 将 Y^{3+} 放入 Pb^{2+} 离子的间隙位置设计了团簇 4, 以期用来考虑 $\text{Y}_{\text{Pb}_i}^{3+}$ 间隙缺陷在晶体中存在的可能性. 为了研究晶体富氧退火后形成 $(\text{Y}^{3+})_{\text{Pb}}^{3+} (\text{O}_i^{2-})_{\text{Pb}}^{2-}$ 缺陷的可能性, 我们以团簇 $(\text{Pb}_8\text{W}_5\text{O}_{20})^{9+}$ 为母团簇设计了团簇 5. 具体的做法是去掉其中离中心最近邻的两个 Pb^{2+} 形成 V_{Pb} , Y^{3+} 分别占据这两个铅空位的位置, 我们在晶体中氧离子的间隙位置放入 O^{2-} , 形成间隙氧. 在团簇 1—5 的整个计算过程中均保持团簇电荷与母团簇电荷数一致, 目的是为了观察引入缺陷后对晶体电子结构的影响以及在团簇中电荷补偿的可能方式.

表 1 相关缺陷的计算模型

团簇标号	计算模型描述
1	中心处是 WO_4^{2-} 基团, 周围由 8 个 Pb^{2+} 离子和 4 个 WO_4^{2-} 基团包围, 去掉离中心最近邻的一个 Pb^{2+} 离子形成 V_{Pb} , Y^{3+} 占据该位置
2	中心处是 WO_4^{2-} 基团, 周围由 8 个 Pb^{2+} 离子和 4 个 WO_4^{2-} 基团包围, 去掉离中心最近邻的一个 Pb^{2+} 离子形成 V_{Pb} , Y^{3+} 占据该位置, 同时在离中心最近邻另一 Pb 处形成 V_{Pb} 作为电荷补偿
3	中心处是 WO_4^{2-} 基团, 周围由 8 个 Pb^{2+} 离子和 4 个 WO_4^{2-} 基团包围, 去掉离中心最近邻的两个 Pb^{2+} 离子, 形成 V_{Pb} , 两个 Y^{3+} 分别占据这两个位置, 同时在离中心最近邻另一 Pb 处形成 V_{Pb} 作为电荷补偿
4	中心处是 WO_4^{2-} 基团, 周围由 8 个 Pb^{2+} 和 4 个 WO_4^{2-} 基团包围, Y^{3+} 占据最近邻的 Pb^{2+} 离子间隙位置
5	中心处是 WO_4^{2-} 基团, 周围由 8 个 Pb^{2+} 和 4 个 WO_4^{2-} 基团包围, 去掉离中心最近邻的两个 Pb 形成 V_{Pb} , 两个 Y^{3+} 分别占据这两个位置, 同时在中心 WO_4^{2-} 基团处氧原子间隙位置放入 O^{2-} 形成负电中心作为电荷补偿

在计算中采用“嵌入团簇法”^[13]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^[14],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 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/atom. 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	-3.1	2.2	2.7
Y^{3+}	1s—4s	4p 4d 5s	-2.5	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^[15].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为从轨道 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

根据所选团簇,首先从能量的角度考虑了计算团簇中可能存在的不同构型的稳定性.由于不同团簇原子数不同,因此不能单独比较团簇的总能量.根据由总能量计算得到的缺陷簇形成所需的结合能,来比较所计算缺陷簇的稳定性,结合能越为正则说明缺陷簇越可稳定存在.从表 3 可以看到由不同团簇计算得到的缺陷结合能.团簇 $2(Y_{Pb}^{3+})V_{Pb}''$ 缺陷

态中 Y^{3+} 与 V_{Pb} 处于最近邻、次近邻的结合能分别为 0.91eV 和 0.85eV.团簇 $3[2(Y_{Pb}^{3+})V_{Pb}'']$ 缺陷态两个 Y^{3+} 离子处于最近邻与次近邻的结合能分别为 1.29eV 和 1.42eV.通过表 3,可以得到以下的结论: PWO:Y 晶体中有电荷参与补偿的团簇较无电荷参与补偿的团簇来得稳定,并且 V_{Pb} 电荷参与补偿的缺陷簇较其他电荷参与补偿的缺陷簇形式,在晶体中更易形成.这也说明团簇 $2,3$ 缺陷形式较易在晶体中形成.在 PWO:Y 晶体中 $[(Y_{Pb}^{3+})V_{Pb}'']$ 缺陷态当 Y^{3+} 与 V_{Pb} 处于最近邻的情况时,缺陷较稳定. $[2(Y_{Pb}^{3+})V_{Pb}'']$ 缺陷态两 Y^{3+} 次近邻的情形比最近邻的情形来得稳定.这是由于 Y^{3+} 与 V_{Pb} 存在正负电中心间库仑引力以及 Y^{3+} 与 Y^{3+} 存在正电中心间库仑斥力的结果.从表 3 来看 $[2(Y_{Pb}^{3+})V_{Pb}'']$ 缺陷态比 $[(Y_{Pb}^{3+})V_{Pb}'']$ 缺陷态更易形成,这是由于前者缺陷态是中性缺陷团簇的缘故.间隙离子掺杂和无电荷补偿的掺 Y 缺陷团簇,根据结合能计算结果显示这些团簇所代表的缺陷形式相比 V_{Pb} 参与补偿的缺陷簇更难形成,而且团簇 4 的缺陷形式在晶体中不存在是欠稳定的.氧间隙离子掺杂较无电荷补偿的 Y_{Pb}^{3+} 缺陷更易形成,因此高温时 PWO:Y 晶体中也可能存在着这种电荷补偿的缺陷形式.关于间隙离子掺杂的缺陷形式在晶体中不能稳定存在,我们认为这可能是因为在晶体中 Pb 的肖特基缺陷形成所需能量比钇和氧弗仑克尔缺陷形成所需能量要来得低的缘故.

表 4 是我们计算 Y 掺杂 PWO 晶体中团簇 1 以及团簇 2 中 Y^{3+} 与 V_{Pb} 最近邻的缺陷形式和团簇 3 中两 Y^{3+} 次近邻的缺陷形式的电荷分布.需要指出的是表 4 中 O 离子和 WO_4^{2-} 离子基团的顺序都是按照距离团簇中心的远近来排列的.Y 以 Y_2O_3 的形式掺入 $PbWO_4$ 晶体中,在晶体中将以 Y^{3+} 的离子形式存在.这样晶体中由于 Y^{3+} 的引入将会产生过量正电荷,而相应 Y^{3+} 周围离子势必要对此多余电荷进行电荷补偿.为了观察 Y^{3+} 的引入会对晶体外部环境造成何种影响,我们设计了无电荷参与补偿的团簇 1.从表 4 中可以看到团簇 1 中 Y^{3+} 周围离子的电荷分布. Y^{3+} 离子周围并无任何单独离子或离子团俘获多余的正电荷.但我们发现中心 WO_4^{2-} 基团的电荷保持在 -1.93 左右, Pb^{2+} 平均电荷保持在 +1.88.周围 O^{2-} 离子平均电荷为 -1.50 与纯晶体时 O 的电荷占据数 -1.40 相比较,其负电性明显增

强. 多余的部分正电荷已被周围离子和离子基团平均分配. 另从表 3 中我们看到仅 Y^{3+} 而没有电荷补偿的缺陷形式在晶体中的存在相比有电荷补偿的缺陷形式更难在晶体中形成.

表 3 由不同团簇计算得到的总能量和结合能

团簇	团簇构型	结合能(eV/defect atoms)
1	Y_{Pb}^{3+}	0.32
2	$[(Y_{Pb}^{3+})V_{Pb}^{\prime\prime}]$ Y^{3+} 与 V_{Pb} 最近邻,两者相距 0.5456nm Y^{3+} 与 V_{Pb} 次近邻,两者相距 0.7715nm	0.91 0.85
3	$[\chi(Y_{Pb}^{3+})_2V_{Pb}^{\prime\prime}]$ 两 Y^{3+} 最近邻, V_{Pb} 到两 Y^{3+} 间距离相等,为 0.5456nm 两 Y^{3+} 次近邻, V_{Pb} 到其中一 Y^{3+} 距离为 0.5456nm, 而到另一 Y^{3+} 距离为 0.7715nm	1.29 1.42
4	$Y_{Pb_1}^{3+}$	—
5	$[\chi(Y_{Pb}^{3+})_2(O_2^{\prime\prime})]$	0.54

表 4 团簇 1—3 电荷分布

团簇	1	2	3
O^{2-}	-1.46, -1.61, -1.44, -1.43	-1.39, -1.50, -1.45, -1.43	-1.40, -1.53, -1.47, -1.54
中心 WO_4^{2-}	-1.93	-1.66	-1.59
O^{2-}	-1.52, -1.51, -1.51, -1.53	-1.52, -1.52, -1.42, -1.47	-1.54, -1.61, -1.43, -1.54
WO_4^{2-}	-1.98	-1.78	-1.87
O^{2-}	-1.54, -1.51, -1.49, -1.47	-1.39, -1.46, -1.39, -1.41	-1.36, -1.56, -1.51, -1.41
WO_4^{2-}	-1.91	-1.56	-1.54
O^{2-}	-1.46, -1.50, -1.51, -1.51	-1.46, -1.45, -1.48, -1.46	-1.52, -1.40, -1.58, -1.49
WO_4^{2-}	-1.94	-1.76	-1.63
O^{2-}	-1.49, -1.47, -1.44, -1.50	-1.46, -1.50, -1.49, -1.38	-1.38, -1.50, -1.55, -1.52
WO_4^{2-}	-1.84	-1.67	-1.81
Pb^{2+}	1.89	1.87	1.84
	1.88	1.89	1.84
	1.87	1.87	1.88
	1.85	1.88	1.81
	1.90	1.87	1.82
	1.86	1.88	—
	1.88	—	—
	—	—	—
Y^{3+}	2.53	2.42	2.63
	—	—	2.60

由于 PWO 晶体生长过程中存在 V_O 与 V_{Pb} 两种缺陷形式. 我们认为 Y^{3+} 在晶体中的电荷补偿极有可能来自负离子中心 V_{Pb} . 而 V_{Pb} 在晶体中是以何种方式存在的呢, 目前主要有两种不同观点^[10, 11], 即 Y^{3+} 与 V_{Pb} 形成 $[(Y_{Pb}^{3+})V_{Pb}^{\prime\prime}]$ 和 $[\chi(Y_{Pb}^{3+})_2V_{Pb}^{\prime\prime}]$ 缺陷形式. 我们通过设计团簇 2, 3 来分别考察这两种情

况. 在团簇 2 中依次计算了 Y^{3+} 与 V_{Pb} 在不同近邻情形下的结合能和电荷分布, 团簇 3 中也分别考察了两 Y^{3+} 离子最近邻与次近邻的情况. 从表 4 可以看到团簇 2 的总电荷为 +5.45, 而团簇 3 的总电荷为 +5.98, 更接近于纯晶体的团簇总电荷. 团簇 2 偏负电性, 这是因为 $[(Y_{Pb}^{3+})V_{Pb}^{\prime\prime}]$ 缺陷非中性缺陷. 团簇

3 总电荷与纯晶体团簇的总电荷相差不大,但略有出入.另外从表 4 我们还可以发现 Y 离子、O 离子、Pb 离子价态均为非整数.这是因为 PbWO_4 晶体并非严格意义上的离子晶体,各离子之间电子云重叠存在共价杂化作用的结果.因此从电荷分布上来看,也论证了我们先前的论断:中性的 $[\chi(\text{Y}_{\text{Pb}}^{3+})V_{\text{Pb}}^{\prime\prime}]$ 团簇在团簇 1—5 中在 $\text{PWO}:\text{Y}$ 晶体中存在最稳定.但鉴于 $\text{PWO}:\text{Y}$ 晶体中 Y^{3+} 含量很低,以及结合能的差异不是太大, $\text{PWO}:\text{Y}$ 晶体中也可能存在着 $[(\text{Y}_{\text{Pb}}^{3+})V_{\text{Pb}}^{\prime\prime}]$ 缺陷形式.

图 2 给出了 $\text{PbWO}_4:\text{Y}$ 晶体中团簇 3 缺陷态 $[\chi(\text{Y}_{\text{Pb}}^{3+})V_{\text{Pb}}^{\prime\prime}]$ 当两 Y^{3+} 离子处于次近邻情形时的电子态密度分布.从图中我们可以看到,掺入 Y 对中心 WO_4^{2-} 的态密度的影响与纯晶体比较^[16]可使 WO_4^{2-} 的禁带宽度变小.通过计算我们发现 $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{Y}4\text{d}$ 的轨道跃迁能量为 2.7eV,过渡态计算为 3.9eV, $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{W}5\text{d}$ 的轨道跃迁能量为 3.6eV,过渡态计算为 4.3eV.因此掺 Y 不会引起 350nm 与 420nm 的吸收.由于晶体中 V_{Pb} 与 Y^{3+} 形成束缚态缺陷,可能会导致单独的 V_{Pb} 浓度的变化.考虑到 V_{Pb} 与 PWO 晶体中 350nm 与 420nm 吸收的密切关系,这将有助于改善 PWO 晶体的吸收情况.我们先前计算并分析了掺 La 的 PbWO_4 晶体中 La 对 PWO 发光性能的影响^[17].对比掺 La 与掺 Y 作用机理,可以看出 La 本身不参加跃迁,而是使靠近费米能级的 $\text{W}5\text{d}$ 轨道分裂,产生 $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{W}5\text{d}$ 跃迁.而 Y 在靠近费米面处形

成 Y4d 轨道,可分别引起 $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{Y}4\text{d}$, $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{W}5\text{d}$ 约 3.9eV 与 4.3eV 的吸收,这与掺 La 的作用机理不同.

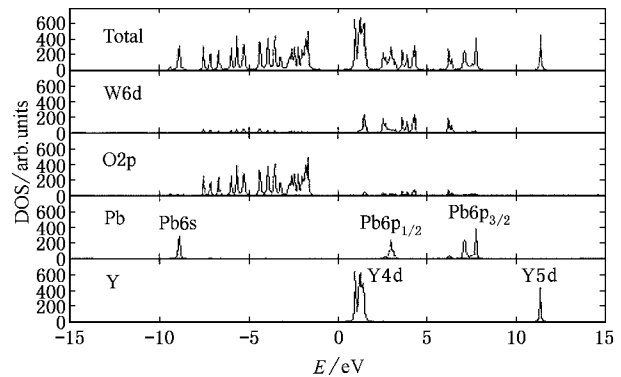


图 2 由团簇 3 得到的 $[\chi(\text{Y}_{\text{Pb}}^{3+})V_{\text{Pb}}^{\prime\prime}]$ 缺陷态密度分布

4. 结 论

本文应用相对论性的密度泛函理论探讨了掺钇 PbWO_4 晶体中相关缺陷的电荷补偿机理,运用能量最低原理发现 $[\chi(\text{Y}_{\text{Pb}}^{3+})V_{\text{Pb}}^{\prime\prime}]$ 缺陷态在各相关缺陷形式中存在方式最为合理.另外计算了 $[\chi(\text{Y}_{\text{Pb}}^{3+})V_{\text{Pb}}^{\prime\prime}]$ 缺陷态的态密度分布,并运用过渡态方法计算了激发能.结果表明,掺 Y 后晶体中 $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{Y}4\text{d}$ 的跃迁能量为 3.9eV,不会引起晶体中 350nm 和 420nm 吸收.对比掺 La 与掺 Y 的态密度图,发现它们对 PWO 晶体电子结构的作用机理不同.

- [1] Lecoq P *et al* 1995 *Nucl. Instr. Meth. A* **365** 291
 [2] Kobayashi M *et al* 1997 *Nucl. Instr. Meth. A* **399** 261
 [3] Kobayashi M, Usuki Y *et al* 1997 *Nucl. Instr. Meth. A* **404** 149
 [4] Kobayashi M 1999 *SCINT 99* in Moscow, Russia in August
 [5] Li J Z 1999 *SCINT 99* in Moscow, Russia, in August
 [6] Yin Z W 1999 *SCINT 99* in Moscow, Russia in August
 [7] Auffray E, Lecoq P *et al* 1998 *Nucl. Instr. Meth. A* **402** 75
 [8] Shi C S 1999 *SCINT 99* in Moscow, Russia in August
 [9] Liu B, Shi C S *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2078 (in Chinese) [刘波等 2000 物理学报 **49** 2078]
 [10] Huang H W 2001 *Phys. stat. sol(a)* **187** 563
 [11] Lin Q S, Feng X Q 2000 *Phys. stat. sol(a)* **170** 47
 [12] Li W S, Tang T B *et al* 2001 *Jpn. J. Appl. phys.* **40** 1
 [13] Ellis D E 1970 *Painter, Phys. Rev. B* **2** 2887
 [14] Ellis D E, Guo J 1995 *Electronic Density Functional Theory of Molecules, Clusters, and Solids* (Kluwer, Dordrecht), p263
 [15] Ellis D E 1968 *Int. J. Quant. Chem.* **28** 35
 [16] Xu G X *et al* 1999 *Fundamental Theory and ab-initio Calculations in Quantum Chemistry* (Science Press) p1075 (in Chinese) [徐光宪等 1999 量子化学基础理论和从头计算法 (中) 科学出版社] 第 1075 页]
 [17] Tong H Y *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1545 (in Chinese) [童宏勇等 2000 物理学报 **49** 1545]
 [18] Yao M Z, Gu M *et al* 2002 *Journal of Synthetic Crystals* **31** 461 (in Chinese) [姚明珍, 顾 牡等 2002 人工晶体学报 **31** 461]

Theoretical study on defects in $\text{PbWO}_4:\text{Y}$ crystal^{*}

Liu Feng-Song Gu Mu Yao Ming-Zhen Liang Ling Chen Ming-Nan

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

(Received 21 October 2002; revised manuscript received 8 January 2003)

Abstract

The electronic structures and binding energy of the defects related to Y^{3+} dopants in PbWO_4 crystals have been investigated by the relativistic self-consistent discrete variational embedded cluster method. The results show that [$2(\text{Y}_{\text{Pb}}^{3+}) - V_{\text{Pb}}$] is more stable than the other Y^{3+} related defects. Using the transition state method, we find that the transition energy of $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{Y}5\text{d}$ is about 3.9eV. This signifies that Y^{3+} ions will not result in the absorptions at 350nm and 420nm in the PbWO_4 crystal. Moreover, the effect on electronic structure in PbWO_4 caused by Y dopants is different from that caused by La dopants.

Keywords : PbWO_4 crystal, density functional theory, Y doped crystal, density of state

PACC : 7115M, 7840, 2940

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19774043), Foundations of Ministry of Education for Teaching and Scientific Research Project of University Excellent young Teachers and the Foundation of Shanghai Educational Commission for Key Research Field Project, Shuang Research Project (Grand No 02SG19) and young Teacher 's Research Project (Grant No. 01QN18).