

# 钨酸铅晶体中与铅空位有关的电子结构和色心模型研究\*

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

1) 上海理工大学理学院, 上海 200093)

2) 上海理工大学光电学院, 上海 200093)

(2005 年 10 月 24 日收到, 2005 年 12 月 23 日收到修改稿)

根据密度泛函理论对钨酸铅晶体中铅空位周围的晶格进行了结构优化, 计算得到铅空位周围的晶格结构、电子态密度分布和偏振吸收光谱, 计算结果表明钨酸铅晶体中铅空位的两价负电性是通过铅空位周围的氧共同抓获两个空穴来维持局部电中性的, 即铅空位周围形成的色心模型为 $[O_2^{3-} - V_{Pb}^{2-} - O_2^{3-}]$ , 不同的氧离子抓获空穴方式不同形成不同的色心, 对应不同的吸收带, 根据吸收带的偏振性质, 提出了各个吸收带对应的色心模型.

关键词: 钨酸铅晶体, 色心模型, 电子结构, 偏振特性

PACC: 7115B, 7630M

## 1. 引 言

$PbWO_4$  (PWO) 晶体作为 21 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<sup>[1-3]</sup>而成为国内外的研究热点. PWO 晶体是一种非化学计量配比化合物, 熔体生长的 PWO 晶体由于 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<sup>[1, 4-8]</sup>. 到目前为止已经提出了许多与铅空位和氧空位相关的室温下稳定的各种缺陷模型; Nikl<sup>[9]</sup>做了  $K^+ : PbWO_4$  晶体在空气和真空中退火实验, 观察到 PWO 晶体于空气中退火导致 420nm 吸收带增加, 随后的真空退火使其降低, 以此为依据, 从以 PWO 晶体缺铅为前提的缺陷模型入手, Nikl 认为<sup>[9]</sup>350nm 吸收带是由  $Pb^{3+}$  空穴中心引起的, 420nm 吸收带是由  $O^-$  空穴中心产生的. 而以 Annenkov<sup>[10]</sup>为代表的另一合作群体则认为晶体中 400nm 以下的色心吸收带是由 Frenkel 缺陷相关的  $(WO_3)^-$  缺陷产生的, 而双空位  $(WO_3 - WO_3)^-$  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<sup>[11]</sup>等认为 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. 而 Gu 等<sup>[12]</sup>通过对钨酸铅 (PWO) 晶体电子态密度计算认为铅空位的存在不会引起 420nm 和 350nm 的吸收带, 铅空位的存在只使禁带宽度减小.

研究 PWO 晶体中的色心问题主要存在以下困难: 1) PWO 晶体结构复杂, 而能够形成的缺陷则更加复杂, PWO 晶体又是一种结构敏感的晶体, 不同条件下生长的晶体具有不同的结构和性质. 2) 公认 PWO 晶体有 4 个吸收带, 即 350nm, 420nm 和 500—700nm 吸收带, 事实上, 情况要复杂得多, 350nm 是一个复合带, 它由 330nm 和 360nm 两个吸收带组合而成, 起源于不同的色心<sup>[13]</sup>. 而 420nm 也完全有可能是一个复合带, 由峰值在 420nm 附近的 2 个或 2 个以上的吸收带构成. 500—700nm 的宽带也可能是由许多小的吸收带组合而成, 它们分别起源于不同的色心, 这就给分析吸收带与色心之间的关系增加很大的难度. 3) 对碱卤晶体中的色心已有比较系统成熟的理论<sup>[14]</sup>, 而对氧化物晶体中的色心问题由于其结构复杂和氧具有很强的共价键特性, 其色心问题十分复杂, 至今, 这方面缺少系统的理论和公认的色心模型, 研究氧化物晶体中色心问题可参考的资料有限. 4) 目前尚无有效的实验手段可以直接检测复杂的氧化物晶体中的色心. 基于以上原因, 目前

\* 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

对 PWO 晶体的缺陷模型很少有公认的观点. 本文在计算的基础上, 通过对含铅空位晶体的电子结构、偏振吸收谱和铅空位周围晶格结构等综合信息, 详细研究了铅空位周围可能存在的色心模型.

## 2. 计算模型和方法

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  $a = b = 0.546\text{nm}$ ,  $c = 1.202\text{nm}$ . 本文计算选用一个以铅为中心, 包含 16 个铅、16 个钨和 64 个氧的超原胞进行计算. 挖去中心位置的铅来模拟铅空位的存在.

### 2.1. 结构优化

本文利用著名商业材料模拟计算软件 CASTEP, 结构优化计算采用密度泛函平面波赝势法, 采用局域密度近似, 交换相关势采用 PW91. 铅、钨和氧的平面波截断能量为  $340\text{eV}$ . 收敛条件为: 1) 每个原子的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的稳定的晶格结构.

### 2.2. 计算方法概述

本文计算采用著名软件 CASTEP, 在密度泛函理论的框架下, 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 [15, 16]. 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>[17, 18]</sup>, 即

$$\epsilon_i(\omega) = \frac{e^2 \pi^2}{\epsilon_0 m^2 (\omega - \Delta c / \hbar)} \sum_{V,C} \left\{ \int_{\text{BZ}} \frac{2d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{V,C}|^2 \times \delta[E_C(\mathbf{k}) + \Delta c - E_V(\mathbf{k}) - \hbar\omega] \right\}, \quad (1)$$

其中  $\mathbf{a}$  为矢量势  $A$  的单位方向矢量,  $C$  为导带,  $V$  为价带,  $\mathbf{M}_{V,C}$  为偶极跃迁矩阵,  $\text{BZ}$  为布里渊区,  $\Delta c$  为剪刀算子值的偏移量,  $e$  为电子电量,  $\epsilon_0$  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,  $\hbar$  为普朗克常数,  $\mathbf{k}$  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  $3.3\text{eV}$ ) 与实验值 (禁带宽度为  $4.8\text{eV}$ ) 的偏差, 剪刀算子值取为  $1.5\text{eV}$ . 洛伦兹展宽系数取为  $0.12\text{eV}$ . 入射光偏振方向由矢量势  $A$  的单位矢量  $\mathbf{a}$  决定, 用 (100) (010) 和 (001) 分别表示入射光偏振方向沿  $a$ ,  $b$  和  $c$  轴. 介电函数的实部根据 Kramers-Krönig 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. 计算结果和讨论

### 3.1. 电子态密度分布图

含铅空位的超原胞首先经过结构优化, 在此基础上再计算其他光学参数. 影响固体的光学性质主要是费米能级附近的电子结构, 所以本文中计算含空位的 PWO 晶体电子态密度, 能量范围为从  $-25\text{eV}$  到  $10\text{eV}$ , 计算得到的总电子态密度分布如图 1 所示. 含铅空位的 PWO 晶体氧的分态密度分布如图 2 所示, 同时, 铅空位最近邻的 4 个氧和次近邻的 4 个氧的分态密度也已经得到, 结果如图 3 所示. 从图 3 中可以看到铅空位周围的两组氧的分态密度十分接近.

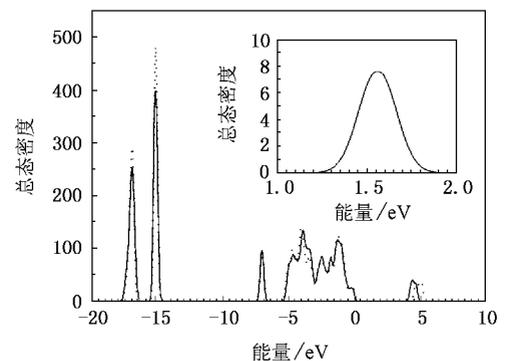


图 1 完整的 (虚线) 和含铅空位的 (实线) PWO 晶体总电子态密度图. 小插图为禁带中的总态密度放大图.

分析比较总的电子态密度图和氧的  $2p$  态的分态密度图, 可以发现: 含铅空位的 PWO 晶体在禁带中出现一小的峰, 其峰值位置位于  $1.63\text{eV}$  左右, 而该电子态密度峰主要是由氧的  $2p$  态占据. 这说明由于铅空位的存在对氧的态密度影响最明显, 由于氧的  $2p$  态进入禁带可以预言铅空位近邻的氧离子与

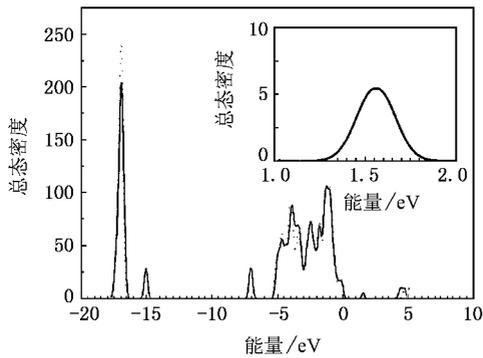


图2 完整的(虚线)和含铅空位的(实线)的PWO晶体氧的分态密度图 小插图为禁带中的氧的态密度分布放大图

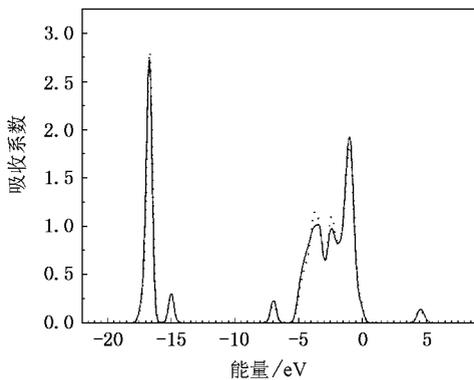


图3 铅空位最近邻氧的态密度分布 实线为短键氧的态密度分布,虚线为长键氧的态密度分布

正常格位的氧离子相比将失去部分电子,因此,PWO晶体中铅空位的存在对晶体光学性质的影响主要由氧的态密度分布的改变来实现.同时,价带顶也主要由氧的 $2p$ 态组成.这说明PWO晶体中最容易失去电子的是氧的 $2p$ 态.而铅的 $6s$ 态分布在离价带底 $2\text{eV}$ 左右位置,因此在含铅空位的PWO晶体中,铅离子很难再失去电子成为 $\text{Pb}^{3+}$ 或 $\text{Pb}^{4+}$ ,这意味着在含铅空位的PWO晶体中 $\text{Pb}^{3+}$ 或 $\text{Pb}^{4+}$ 存在的可能性很小.

### 3.2. 偏振吸收光谱

PWO晶体在可见和近紫外区域吸收系数计算结果如图4所示.比较含铅空位的PWO晶体与完整的PWO晶体的吸收谱以及它们的偏振特性发现有以下特点:1)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5个明显的峰,它们的峰值位置分别大约位于 $1.72\text{eV}$ ( $720\text{nm}$ ), $2.16\text{eV}$ ( $570\text{nm}$ ), $3.01\text{eV}$ ( $410\text{nm}$ ), $3.36\text{eV}$ ( $370\text{nm}$ )和 $3.70\text{eV}$

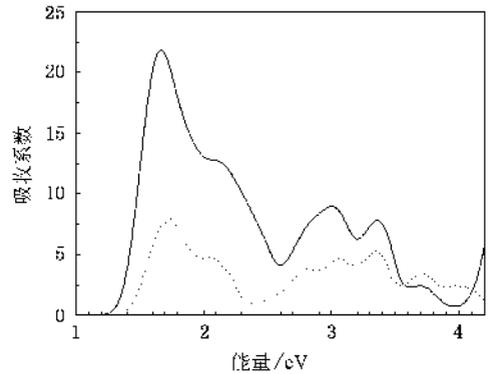


图4 入射光偏振化方向平行于 $c$ 轴方向(虚线)和垂直于 $c$ 轴方向(实线)在 $1\text{—}4.5\text{eV}$ 范围内含铅空位的PWO晶体的吸收光谱图

( $335\text{nm}$ ).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5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5个峰对应的跃迁是从价带中峰值位置的能级到禁带中的能级和从禁带中的能级到导带中能级的跃迁.2)吸收光谱在 $500\text{nm}$ 到 $750\text{nm}$ 之间,表现出明显的偏振特性,平行于 $c$ 轴和垂直于 $c$ 轴的吸收谱都有2个吸收峰,这两个峰分别位于 $2.16\text{eV}$ ( $570\text{nm}$ )和 $1.72\text{eV}$ ( $720\text{nm}$ ),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.3)在 $300\text{nm}$ 到 $500\text{nm}$ 区域,存在偏振特性,偏振化方向垂直于 $c$ 轴吸收带存在4个峰,它们的峰值位置分别为 $2.81\text{eV}$ ( $440\text{nm}$ ), $3.01\text{eV}$ ( $410\text{nm}$ ), $3.36\text{eV}$ ( $370\text{nm}$ )和 $3.70\text{eV}$ ( $335\text{nm}$ ), $2.81\text{eV}$ 的峰不是很明显,如图4所示.偏振化方向平行于 $c$ 轴方向的吸收带有5个吸收峰,与垂直于 $c$ 轴的峰值位置相比,有3个峰位置几乎一样,只多出1个峰,这1个峰位于 $4.0\text{eV}$ ( $310\text{nm}$ ). $2.81\text{eV}$ ( $440\text{nm}$ ), $3.01\text{eV}$ ( $410\text{nm}$ )和 $3.36\text{eV}$ ( $370\text{nm}$ )吸收带偏振方向垂直于 $c$ 轴,强度大于平行于 $c$ 轴,而 $3.70\text{eV}$ ( $335\text{nm}$ )吸收带偏振方向平行于 $c$ 轴,强度大于垂直于 $c$ 轴.从精细角度看,含铅空位的PWO晶体中可能会出现许多吸收带,经高能辐照后的PWO晶体在实验中测得的吸收谱一般认为可以分解为5个高斯线形的吸收带,但事实上这种分解带有一定的任意性,从计算结果看,PWO晶体的吸收谱可以分解出更多的吸收带,对应更多的色心.计算得到的吸收带的峰值位置与实验测得的结果基本吻合,说明PWO晶体实验中测得的5个吸收带

都与铅空位的存在有关.

### 3.3. 优化后晶体结构

含铅空位的 PWO 晶体经优化后的铅空位与其最近邻氧离子之间的结构,如图 5 所示.吸收光谱的偏振特性是设计色心模型的重要依据,而离子之间距离则是能否成为分子离子的重要依据,为此本文计算了含铅空位的 PWO 晶体中铅空位最近邻的 8 个氧离子之间的距离以及它们之间的连线与坐标轴之间的夹角,具体数据列于表 1 中.从表 1 容易看到含铅空位的 PWO 晶体经结构优化后仍然具有良好的对称性,从键长和与  $z$  轴( $c$  轴)之间的夹角的角度考虑,任何两离子的连线都可以找到和它对应的连线,例如 1-3, 1-4, 2-3 和 2-4 与  $z$  轴的交角都为  $31^\circ$ .其中两个氧离子之间最近的距离(1-5, 2-6, 3-8 和 4-7)为  $0.28972\text{nm}$ ,而最远的距离(1-8, 2-7, 3-6 和 4-5)为  $0.5134\text{nm}$ .

铅空位具有 2 价负电性,相当于一个负电中心,当铅空位周围的具有一价正电性的空穴离铅空位距离越近,铅空位对它的束缚将越强,这个空穴要被激发需要更高的能量,这个空穴被激发所对应的吸收带波长越短.当两个氧的连线与  $z$  轴之间交角小于  $45^\circ$  时,其偏振吸收强度平行于  $z$  轴大于垂直于  $z$  轴.当其连线与  $z$  轴之间交角大于  $45^\circ$  时,其偏振吸收平行于  $z$  轴小于垂直于  $z$  轴.当其连线与  $z$  轴之

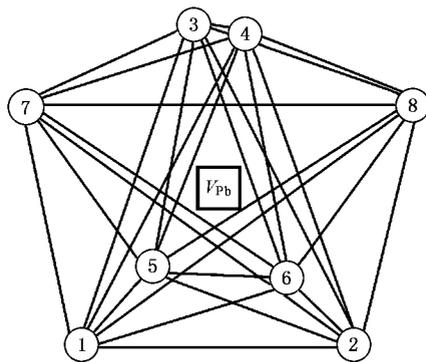


图 5 铅空位最近邻氧离子的结构示意图

间交角接近  $45^\circ$  时,其偏振吸收平行于  $z$  轴与垂直于  $z$  轴基本相等.

## 4. 缺陷模型

为了描述方便我们把离铅空位距离近的编号为 1, 2, 3 和 4 的氧离子称为短键氧,把离铅空位距离稍远一点编号为 5, 6, 7 和 8 的氧离子称为长键氧,从图 3 中可以看到,4 个短键氧态密度分布是完全一样的,4 个长键氧态密度也是完全一样的,而长键氧与短键氧之间态密度分布相差很小,只是短键氧在价带顶的态密度略大于长键氧在价带顶的态密度,而在价带底附近态密度分布则长键氧略大于短

表 1 含铅空位的 PWO 晶体中铅空位最近邻的 8 个氧离子之间的距离以及它们之间的连线与坐标轴之间的夹角

O-O	长度/nm	$\theta_x/(\circ)$	$\theta_y/(\circ)$	$\theta_z/(\circ)$	O-O	长度/nm	$\theta_x/(\circ)$	$\theta_y/(\circ)$	$\theta_z/(\circ)$
1-2	0.33795	29.4	60.6	90	3-5	0.31735	77.8	81.9	14.7
1-3	0.46425	82	60.3	31	3-6	0.51355	63	49.6	53.3
1-4	0.46395	60.3	82	31	3-7	0.32995	70.7	25.6	74
1-5	0.28975	89.4	19.3	71.7	3-8	0.28965	19.4	89.5	71.7
1-6	0.32945	25.6	70.6	74	4-5	0.51345	63	49.6	53.3
1-7	0.31705	81.9	77.7	14.8	4-6	0.31715	77.8	81.9	14.7
1-8	0.51335	48.6	63	53.3	4-7	0.28965	18.4	89.5	71.7
2-3	0.46415	60.3	82	31	4-8	0.32995	70.7	25.5	74
2-4	0.46415	82	60.2	31	5-6	0.48755	52	38	90
2-5	0.32955	25.6	70.6	74	5-7	0.40665	84.1	32.7	58
2-6	0.28975	89.5	18.3	71.7	5-8	0.40655	32.7	84.1	58
2-7	0.51325	48.6	63	53.3	6-7	0.40645	32.7	84.1	58
2-8	0.31715	81.9	77.7	14.8	6-8	0.40685	84.1	32.7	58
3-4	0.33835	60.7	29.3	90	7-8	0.48765	38	52	90

注:表中  $\theta_x, \theta_y, \theta_z$  分别表示 PWO 中铅空位最近邻的 8 个氧离子之间的距离以及它们之间的连线与坐标轴之间的夹角.

键氧. 态密度分布反映了铅空位周围氧分布的结构对称性, 虽然我们把铅周围的氧分成两组: 长键氧和短键氧, 但这些氧在完整晶体中的位置是等价的, 而且它们离铅的距离相差甚小, 铅空位对它们影响的差别也应该很小, 因此它们的态密度分布基本相同.

从图 1 中可以看到, 铅的 6s 态处于  $-10\text{eV}$  左右位置, 它应该是满轨道, 因此在含铅空位的 PWO 晶体中, 铅很难再失去 6s 轨道上的电子成为  $\text{Pb}^{3+}$  或  $\text{Pb}^{4+}$ , 价带顶和禁带中的能级主要由氧的 2p 态占据, 这说明在含铅空位的 PWO 晶体中最容易失去电子的是氧离子. PWO 晶体中铅空位具有两价负电性, 需要在铅空位附近抓两个空穴来维持晶体的局部电中性. 根据以上分析, 显然, 铅空位周围的两个空穴应该是由铅空位周围的氧离子抓到, 现在的问题是抓空穴的具体形式应该是什么? 参照碱卤晶体中  $V_F$  心的模型, 在碱卤晶体中阳离子空位周围的空穴是被其最近邻的两个卤素离子共同抓获, 而不是被某个阴离子独占<sup>[19]</sup>, 在 PWO 晶体中情况应该类似, 而且氧比卤素元素具有更强的共价键特性, 铅空位周围氧的态密度分布几乎一样也说明这一点, 事实上在二价 PWO 如  $\text{ZnWO}_4$  和  $\text{CaWO}_4$  等晶体中都已观察到  $\text{O}_2^{3-}$  空穴心的存在<sup>[14, 19]</sup>, 这说明在 PWO 晶体中  $\text{O}_2^{3-}$  是可能存在的, 另外, 电子态密度计算结果, 如图 3 所示, 铅空位周围氧的态密度分布几乎是一样也从一个侧面说明 PWO 晶体中铅空位周围的氧抓到空穴的机会是均等的, 这进一步说明铅空位处的空穴是被两个氧离子或四个氧离子共同抓获. 同时我们注意到在室温条件下, 在 PWO 晶体中未测到未偶电子的信息, 这个实验事实告诉我们, 在 PWO 晶体中, 铅空位周围两个氧离子共同失去一个电子, 即抓到一个空穴, 形成分子离子  $\text{O}_2^{3-}$ , 而与这两个氧离子分布在铅空位另一侧的另两个氧离子抓到另外一个空穴也形成分子离子  $\text{O}_2^{3-}$ , 这两个分子离子中各有一个未偶电子, 这两个未偶电子相互作用形成一对自旋相反的电子对, 即形成这样缺陷团  $[\text{O}_2^{3-} - V_{\text{Pb}} - \text{O}_2^{3-}]$ . 抓空穴的形式不同, 可能形成不同的色心模型, 对应不同的吸收带. 下面根据实验测得吸收光谱的偏振特性和模拟计算得到的含缺陷的 PWO 晶体的偏振特性来设计各个吸收带对应的色心模型.

#### 4.1. 330nm 370nm 和 420nm 吸收带的结构起因及其缺陷模型

从含铅空位的 PWO 晶体的偏振吸收光谱可以

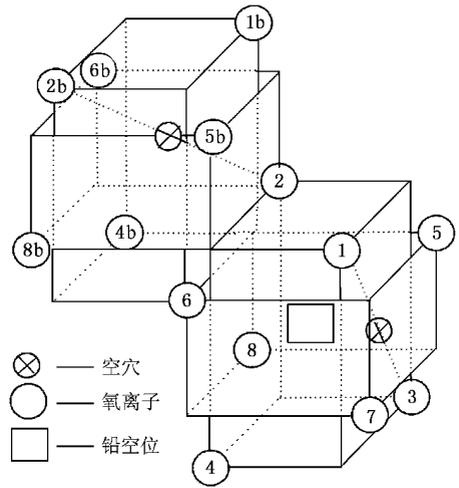


图 6 O1 和 O3 构成  $V_F^-$ , O2b 和 O2 构成  $V_K^+$ , 两者形成  $V_F^- - V_K^+$  缔合色心

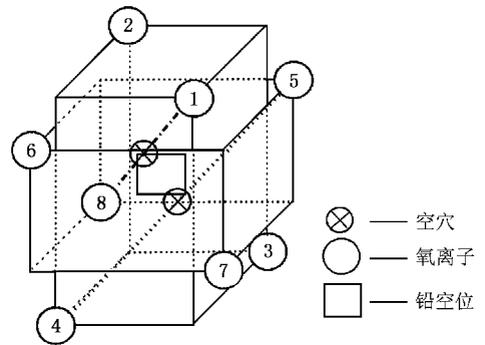
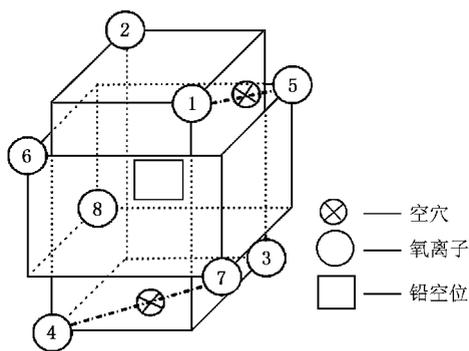
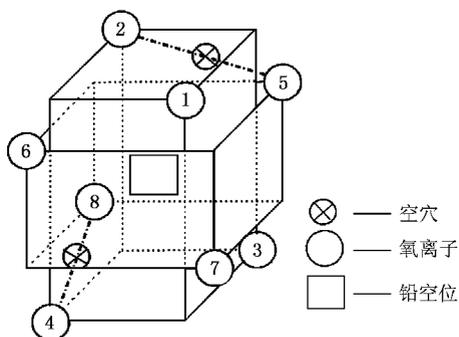
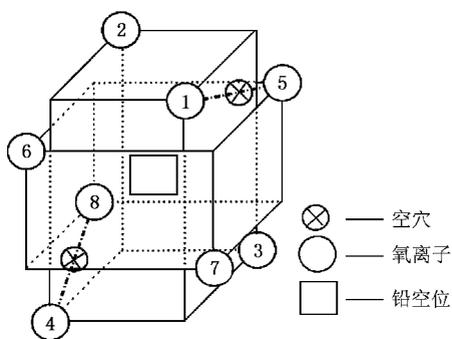


图 7 420nm 吸收带对应的  $V_F^0$  (双氧空穴模型)

看到 330nm, 370nm 和 420nm 具有弱的偏振特性, 370nm 和 420nm 吸收带垂直于  $c$  轴的吸收带略强于平行于  $c$  轴的吸收带, 而 330nm 吸收带垂直于  $c$  轴的吸收带略弱于平行于  $c$  轴的吸收带; 而 500—700nm 之间具有很强的偏振特性, 垂直于  $c$  轴的吸收明显大于平行于  $c$  轴的吸收, 如图 4 所示.

与铅空位相关的 370nm 和 420nm 吸收带具有弱的偏振特性, 垂直于  $c$  轴的吸收带略强于平行于  $c$  轴, 对应的色心模型中双原子分子离子的取向应该与  $c$  轴夹角应略大于  $45^\circ$ , 分析表 1 中的结果可以看出, 与  $c$  轴夹角最接近又大于  $45^\circ$  的为  $53.3^\circ$  (有 1-8, 2-7, 3-6 和 4-5), 因此我们认为 370nm 吸收带和 420nm 吸收带应与这些氧形成分子离子构成的色心有关. 330nm 吸收带具有弱的偏振特性, 平行于  $c$  轴的吸收略大于垂直于  $c$  轴的吸收, 由此可知与它对应的色心模型中双原子分子离子的取向应该与  $c$

图 8 500—700nm 吸收带对应的  $V_F^0$  (双空穴色心模型 I)图 9 500—700nm 吸收带对应的  $V_F^0$  (双空穴色心模型 II)图 10 500—700nm 吸收带对应的  $V_F^0$  (双空穴色心模型 III)

轴交角略小于  $45^\circ$ , 分析表 1 中的结果可以看出, 与  $c$  轴夹角最接近而又小于  $45^\circ$  的为 31 (有 1-3, 1-4, 2-3 和 2-4) 根据结构优化结果的分析<sup>[7]</sup>, 铅空位处可以俘获一个空穴, 在其次近邻的氧离子处再俘获一个空穴共同保持局部电中性. 考虑到生成态的 PWO 晶体有 330nm 和 370nm 吸收带, 它们同时出现, 这说明它们是一对相关联的吸收带, 因此它们很可能是由铅空位周围最近邻的两个氧离子共享一个空穴形成  $V_F^-$  心和次近邻的一对氧离子共享一个空穴形

成  $V_K^+$ , 即形成缔合色心  $[V_F^- - V_K^+]$ , 其中由于  $V_F^-$  中的空穴受到铅空位束缚比较紧, 其对应的吸收在短波侧, 所以它对应的吸收带是 330nm 吸收带, 而  $V_K^+$  心对应的吸收带为 370nm 吸收带, 如图 6 所示. 根据前面的分析, 而 1-3 和 2-4 或 1-4 和 2-3 构成的分子离子它们的对称轴与  $c$  轴夹角为  $53.3^\circ$  符合 420nm 的偏振特性, 因此我们推断 420nm 吸收带起源于 1-3 和 2-4 或 1-4 和 2-3 构成的分子离子, 如图 7 所示. 这些模型的提出现在还是一个基本的推断, 还需要依靠实验和理论上的进一步计算来验证.

#### 4.2. 500—700nm 宽吸收带的结构起因及其色心模型

500—700nm 宽带也具有比较强的偏振特性, 含铅空位的 PWO 晶体的吸收光谱计算结果表明, 这个宽带垂直于  $c$  轴的吸收明显大于平行于  $c$  轴的吸收, 这个结果与实验结果吻合得很好, 参照上一节的分析, 500—700nm 的宽带对应的分子离子连线与  $c$  轴夹角应远大于  $45^\circ$ , 从表 1 中很容易发现满足这个条件的氧离子连线有 71.7 (有 1-5, 2-6, 3-8 和 4-7) 和 74 (有 1-6, 2-5, 3-7 和 4-8). 按照铅空位周围的两个空穴尽可能地对称分布在铅空位的两测的思想, 我们设计了以下 3 种模型, 1) 由距离最近的两组氧离子尽可能地分布在铅空位的两边, 即 1-5 和 4-7 或 2-6 和 3-8 构成分子离子, 如图 8 所示, 尽管在这个模型中, 氧离子的距离为最近, 但两个空穴离铅空位的距离较远, 所以它们对应的吸收带波长较长. 2) 由距离为第二近的两组氧离子尽可能地对称分布在铅空位周围, 即 2-5 和 4-8 或 1-6 和 3-7 构成分子离子, 如图 9 所示, 在这个模型中, 氧离子的距离比较近, 两个空穴离铅空位的距离也较远, 所以它们对应的吸收带波长也应该较长. 3) 分别由距离最远和第二短的两对氧分子离子比较好地对称分布在铅空位的两侧, 即 1-5 和 4-8 或 2-6 和 3-7 构成分子离子, 如图 10 所示. 同理, 该模型对应的吸收带波长也应该在长波侧. 正因为与 500—700nm 吸收带相关的结构模型十分相似, 对应的模型比较多, 由于两个空穴离铅空位的距离比较大, 它们受到铅空位的束缚比较松散, 它们结合能应该较小, 这个模型的稳定性不是很好, 因此在室温下, 它们容易被激活而转型, 因此在实验中测得它们对应的吸收带相对比较弱. 从偏振特性和吸收峰的位置两者来看, 我们设计的模型都是可以比较好地解释 500—700nm 吸收

带.

## 5. 结 论

PWO 晶体中,与铅空位有关的吸收带有 330nm, 370nm, 420nm 以及 500—700nm 的宽带, 370nm 和 420nm 具有弱的偏振特性, 500—700nm 的宽带具有

比较强的偏振特性,它们都是垂直于  $c$  轴的吸收大于平行于  $c$  轴的吸收,而 330nm 吸收带也具有一定的偏振特性,平行于  $c$  轴的吸收大于垂直于  $c$  轴的吸收. 它们对应的色心模型为 $[O_2^{3-} - V_{Pb}^{2-} - O_2^{3-}]$ , 不同氧离子捕获空穴的方式不同形成不同的色心, 对应不同的吸收带. 我们设计的色心模型比较好地解释了实验结果.

- [ 1 ] Kozhik M V 1996 *Proc. Internet. Conf. Inorganic scintillators and Their Applications*, SCINT96 ( Delft, Netherlands: Delft University Press ) p241
- [ 2 ] Feng X Q, Ying Z W 1997 *J. Inorg. Mater.* **12** 449 ( in Chinese ) [ 冯锡琪、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 Commn* **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 ] Liu T Y, Zhang Q R, Zhuang S L 2005 *Acta Phys. Sin* **54** 3780 ( in Chinese ) [ 刘廷禹、张启仁、庄松林 2005 物理学报 **54** 3780 ]
- [ 9 ] Nikl M, Nitsch K, Hybler J *et al* 1996 *Phys. Stat. Sol. B* **196** K7
- [ 10 ] Annenkov A N, Fedorov A A, Galez Ph *et al* 1996 *Phys. Stat. Sol. A* **156** 493
- [ 11 ] Feng X Q, Lin Q S, Man Z Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin* **51** 315 ( in Chinese ) [ 冯锡琪、林奇生、满振勇等 2002 物理学报 **51** 315 ]
- [ 12 ] Yao M Z, Gu M 2003 *Chin. Phys.* **12** 84
- [ 13 ] Liu T Y, Zhang QR, Mi X W *et al* 2001 *Phys. Sta. Sol. A* **184** 341
- [ 14 ] Fang S G, Zhang Q R 1988 *Physics of Color Center in Crystal* ( Shanghai Shanghai Jiaotong University Press ) [ 方书淦、张启仁 1988 晶体色心物理学 ( 上海市: 上海交通大学出版社 ) ]
- [ 15 ] Yang X P, Chen J W, Jiang H *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **69** 193401
- [ 16 ] Wan J F, Wang J N 2005 *Physical B* **355** 172
- [ 17 ] Goubin F, Montardi Y, Deniard P *et al* 2004 *J Solid State Chem.* **177** 89
- [ 18 ] Fan R C 2001 *Spectroscopy of Solid* ( Hefei: China University of Science and Technology Press ) [ 方容川 2001 固体光谱学 ( 合肥: 中国科学技术大学出版社 ) ]
- [ 19 ] Watterrich A, Edwards G J 1994 *J. Phys. Chem. Solids* **55** 881

# Electronic structures and color centers of $\text{PbWO}_4$ with 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 24 October 2005 ; revised manuscript received 23 December 2005 )

## Abstract

The electronics structures and absorption spectra of polarized light for the PWO crystal containing  $V_{\text{Pb}}^{2-}$  have been calculated using CASTEP code with lattice structure optimization. The optimized lattice structures around lead vacancy in the PWO have been obtained. The color center models and their corresponding absorption spectra have been proposed according to the experimental results of the lattice structures and the electronic structures around the lead vacancy. The negative divalent  $V_{\text{Pb}}^{2-}$  should trap two holes to maintain the local neutrality. The possible way of the formation of the hole centers is one trapped hole shared by two  $\text{O}^{2-}$  ions nearest to  $V_{\text{Pb}}^{2-}$  and other one shared by another two  $\text{O}^{2-}$  ions nearest to  $V_{\text{Pb}}^{2-}$  forming  $[\text{O}_2^{3-} - V_{\text{Pb}}^{2-} - \text{O}_2^{3-}]$ . The different ways of  $\text{O}^{2-}$  ions trapping the holes will form different color centers corresponding to different absorption bands. The color center models around  $V_{\text{Pb}}^{2-}$  have been proposed.

**Keywords :**  $\text{PbWO}_4$  crystal , color center model , electronic structures , polarization

**PACC :** 7115B , 7630M

<sup>\*</sup> Project supported by the Shanghai Leading Academic Discipline Project( Grant No. T0501 ) and Scientific Development Foundation of Shanghai Education Committee( Grant No. 04EB09 ).

<sup>†</sup> E-mail : liutyxj@163.com