

# CaWO<sub>4</sub> 晶体中 F 型色心电子结构的研究

邵泽旭<sup>†</sup> 张启仁 刘廷禹 陈建玉

(上海理工大学 理学院, 上海 200093)

(2006 年 11 月 14 日收到, 2006 年 11 月 29 日收到修改稿)

运用相对论的密度泛函离散变分法(DV-X $\alpha$ )研究了 CaWO<sub>4</sub> 晶体中 F 型色心的电子结构. 计算结果表明, F 和 F<sup>+</sup> 心在禁带中引入了新的施主能级, 分析了晶体内可能存在的光学跃迁模式, 并通过过渡态的方法计算了 F, F<sup>+</sup> 心跃迁到导带底的能量分别为 1.92 eV 和 2.42 eV. 因此, 从理论上推断了 F 和 F<sup>+</sup> 心在 CaWO<sub>4</sub> 晶体中可能引起 650 nm 和 515 nm 的吸收, 由此说明 CaWO<sub>4</sub> 晶体中 650 nm 和 515 nm 吸收带起源于晶体中的 F 和 F<sup>+</sup> 心.

关键词: CaWO<sub>4</sub> 晶体, F 和 F<sup>+</sup> 心, DV-X $\alpha$

PACC: 7115M, 7850

## 1. 引 言

CaWO<sub>4</sub> 晶体是一种非化学计量比的闪烁晶体, 由于其优秀的发光性质, 常在各种光学仪器中被用作磷光体、闪烁计数器和激光材料等. 近来, 探测暗物质的存在引起了科学家广泛的兴趣, 由于 CaWO<sub>4</sub> 晶体具有较高的能量分辨率和低温光产额, 所以在低温探测方面, CaWO<sub>4</sub> 晶体被选作证实宇宙中存在弱相互作用的重粒子(WIMP)的目标材料<sup>[1,2]</sup>, 应用前景非常广阔. 而在实验室通过 Czochralski 方法生长出来的晶体, 由于 WO<sub>3</sub> 的蒸发率大于 CaO 的蒸发率<sup>[3]</sup>, 使得晶体中存在一定数量的 O 空位, 导致晶体着色, 从而影响了晶体的光学性能. 然而, 关于 CaWO<sub>4</sub> 晶体内部的缺陷机理仍然不清楚, 因此, 进一步研究 CaWO<sub>4</sub> 晶体内部的缺陷机理, 对未来功能材料的发展具有重要的理论和现实意义. 本文主要是通过相对论的 DV-X $\alpha$  理论模拟了 CaWO<sub>4</sub> 晶体中的 F 型色心的电子结构, 计算结果表明, F, F<sup>+</sup> 心在禁带中引入了新的施主能级, 并用过渡态的方法计算了相应的跃迁能量, 从而预测了 CaWO<sub>4</sub> 晶体中 F, F<sup>+</sup> 心可能产生的吸收带.

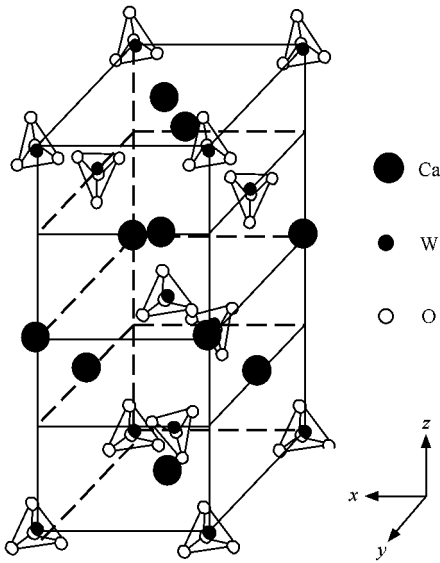
## 2. 计算模型和计算方法

### 2.1. 计算模型

在常温常压下, CaWO<sub>4</sub> 单晶是一种 Scheelite 结构, 空间群 C<sub>4h</sub><sup>6</sup>(I4<sub>1</sub>/a), 每个原胞由两个分子构成. Hazen 等<sup>[4]</sup>通过 X 射线衍射方法, 测得单晶 CaWO<sub>4</sub> 晶体的晶格参数为  $a = b = 0.52429$  nm,  $c = 1.13737$  nm. 其中 Ca<sup>2+</sup> 和 W<sup>6+</sup> 具有 S<sub>4</sub> 点群对称性. Ca<sup>2+</sup> 被八个氧离子包围, 分属于八个不同的 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子团, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 具有四面体结构, 在空间属于 D 对称群, 其中 W-O 间距为 0.1784 nm, O-W-O 的夹角为 113.504° 和 107.493°.

在模拟计算的过程中, 团簇的选取尤为重要, 要能反映出整个晶体的行为结构. 同时要把选好的团簇镶嵌到更大的微晶来模拟整个晶体的行为, 因此选取一个适当的团簇, 对计算结果的合理性是十分重要的. 实验室生长出来的 CaWO<sub>4</sub> 晶体是一种典型的 Scheelite 结构, 如图 1 所示. 考虑到 Scheelite 型晶体的结构特点, 我们把 (WO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> 基团看成一个大的负离子整体植入团簇, 取 (Ca<sub>8</sub>W<sub>7</sub>O<sub>28</sub>)<sup>2+</sup> 作为母团簇, 该团簇以 W<sup>6+</sup> 为中心, 周围有 6 个 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 基团, 8 个 Ca<sup>2+</sup> 离子, 如图 2 所示. 考虑到边界效应的影响,

<sup>†</sup> E-mail: shaozexu@yahoo.com.cn

图1 CaWO<sub>4</sub> 晶体结构

## 2.2. 计算方法

本文采用一种相对论性的 DV-X $\alpha$  方法,它是一种从头自洽的团簇计算方法. 本征波函数是通过解 Kohn-Sham 方程(原子单位)得到的.

$$h_{ks} \varphi_i(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_q \frac{Z_q}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_q|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (1)$$

其中

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2)$$

这里  $\varphi_i(\mathbf{r})$  是分子或原子簇的单电子函数,  $n_i$  为占据数,  $\rho(\mathbf{r})$  表示电荷密度. 在方程(1)中第一项是动能, 第二项是分子中各原子核对电子的吸引库仑势, 第三项是电子库仑势,  $V_{xc}$  是交换相关势<sup>[7]</sup>. 离散变分处理是将单电子函数  $\varphi_i(\mathbf{r})$  用由局域密度近似(LDA)方法计算获得的数值原子轨道(NAO)基函数展开, 初始基组是从基态自由原子或离子组态的密度泛函计算得到的, 并在迭代的过程中根据分子轨道占据数对基函数不断的进行修正, 直至相邻两次计算的哈密顿量之差为最小值. 原子势阱的深度用  $V_0$  表示, 原子底部半径为  $R_1$  和截断半径为  $R_2$ , 这三个参数给出了产生原子轨道基所需的漏斗势信息, 该势使原子波函数弥散较小, 计算时易于收敛<sup>[8]</sup>, 具体数值如表1所示. 这种处理的优点是计算量少, 计算精度高, 主要适合于大分子、大原子团簇和固体体系, 特别是含有重原子的体系<sup>[7]</sup>.

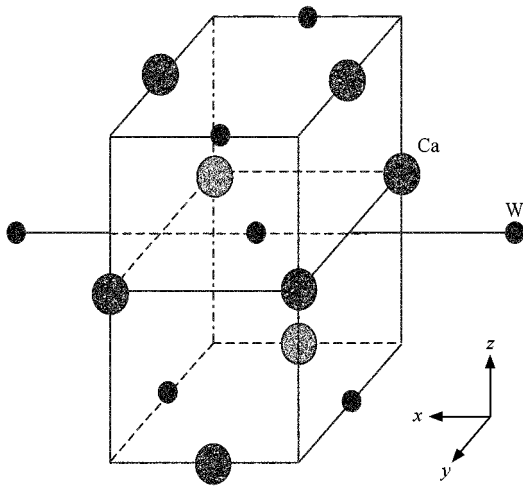


图2 所取母团簇的结构

表1 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		
			$V_0/eV$	$R_1/nm$	$R_2/nm$
W <sup>0</sup>	1s-5s	5p, 5d, 6s	-3.0	0.15	0.30
Ca <sup>2+</sup>	1s, 2s, 2p	3s, 3p, 4s	-3.0	0.20	0.30
O <sup>2-</sup>	1s	2s, 2p, 3s	-3.0	0.25	0.30
F		1s, 2s	-3.5	0.25	0.45
F <sup>+</sup>		1s, 2s	-3.0	0.25	0.80

为了更好地描述晶体中电子的运动行为, 文献[8, 9]中, 在模拟 F, F<sup>+</sup> 心时都使用了类氢原子的 Hartree-Fock-Slater 波函数作为 F, F<sup>+</sup> 心电子的初始波函数. 而文献[10]在计算 MgO 晶体中的 F 型电子色心时使用了氧原子电子的波函数描述了 F 型色心的波函数. 在本文的计算中, 采用氢原子和氢原子

在计算过程中, 采用了“嵌入团簇法”<sup>[5]</sup>, 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. 同时应用赝势方法来稳定团簇与晶体环境的电荷转移. 取样点分布采用 Diophantus 规则, 这种布点方法一般适用于分子中原子的区域, 在这个区域中价层轨道函数是主要的, 电子密度不会发生剧烈的震动, 这种方法的优点是用较少的取样点得到价层轨道区域里足够精确的数值积分, 节省了计算时间<sup>[6]</sup>. 在计算中, 我们选了大约 4300 原子构成晶体环境, 取样总数为 24000 点(每个原子约 400 个积分点).

波函数作为  $F, F^+$  心电子的初始波函数<sup>[11]</sup>, 首先在中心  $\text{W}^{6+}$  离子上的  $\text{WO}_4^{2-}$  基团中挖掉一个  $\text{O}^{2-}$ , 并在 O 空位处填充一个氢原子, 同时挖掉氢原子的核电荷, 从而构成一个  $F^+$  心. 同理, 在 O 空位处填充一个氢原子, 同时挖掉氢原子的核电荷就构成了一个 F 心. 我们选取氢原子和氦原子 1s 和 2s 轨道作为  $F^+, F$  心的轨道, 首先计算出完整的  $\text{CaWO}_4$  晶体的电子态密度, 然后通过合理调节类氢原子的势阱参数, 控制类氢原子中电子的弥散程度, 依次计算了包含  $F, F^+$  心的  $\text{CaWO}_4$  晶体的电子态密度.

考虑到晶体在电离或激发一个电子后, 原先的一系列轨道能级都要发生变化, 那么变化后的能级应从电离(或激发)的分子中重新计算得到. 因此, 在计算激发能时, 我们采用了过渡态的方法. 这种方法主要是考虑了晶体中电子跃迁时产生的弛豫效应, 使计算结果更加精确可靠.

### 3. 计算结果和讨论

为了便于比较和讨论, 我们首先选用原子团簇  $(\text{Ca}_8\text{W}_7\text{O}_{28})^{2+}$  计算了完整  $\text{CaWO}_4$  晶体的电子态密度, 图 3 就是反映能量  $E$  分布情况的  $\text{CaWO}_4$  晶体的总态密度(TDOS)和分态密度(PDOS)图.

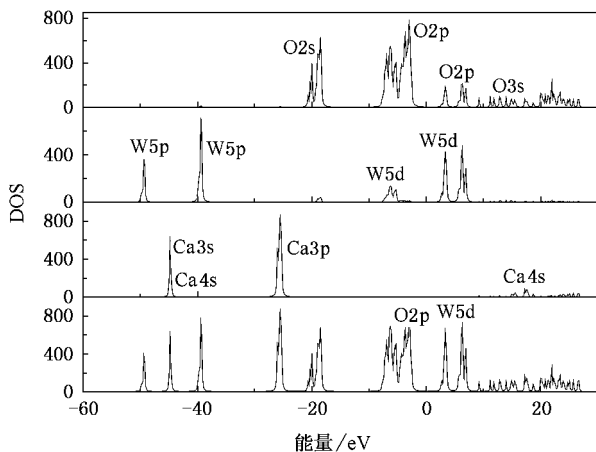


图 3 完整  $\text{CaWO}_4$  晶体的总态和分态密度图

从图 3 可以看出, 通过 DV- $X_\alpha$  计算得到的  $\text{CaWO}_4$  晶体的能隙宽度为 5.22 eV, 这与文献 [12] 计算的值  $5.2 \pm 0.3$  eV 相符合. 但是比文献 [8] 计算出的  $\text{PbWO}_4$  的能隙要宽, 这主要是由于  $\text{CaWO}_4$  晶体的能隙是间接带隙而  $\text{PbWO}_4$  晶体是直接带隙<sup>[13]</sup>所致. 比较  $\text{CaWO}_4$  晶体的总态密度和分态密度, 容易看出

缺陷获价电子后 O 的 2p 态不仅分布在价带的顶部也同时呈现在导带的底部, 而失去价电子后 W 的 5d 态同样不仅分布在导带的底部而且同时呈现在价带的顶部, 但是同样失去价电子的 Ca 的 4s 态却主要分布在价带深处及导带很高的能量处, 这恰恰表现出在  $\text{CaWO}_4$  晶体中 W—O 键具有很强的共价键性, 而 Ca—O 键的共价键性远比 W—O 键的共价键性要弱得多, 这与文献 [14—16] 计算的  $\text{PbWO}_4$  晶体的电子结构具有相同的特征. 另外 O 的 2s 态在价带底部形成了一个宽约 2 eV 的窄带, W 的 5p 的态主要分布在偏离费米能级较远的价带深处, 从图 3 还可以看出 Ca 的态密度比较分散. 本文通过 DV- $X_\alpha$  方法计算出的态密度与文献 [13] 中计算的态密度图完全符合, 可见我们的计算结果是非常合理的.

在计算出完整  $\text{CaWO}_4$  晶体电子结构的基础上, 通过合理的调节各原子的势阱势参数, 我们选用原子团簇  $(\text{Ca}_8\text{W}_7\text{O}_{27}\text{F})^+$  计算了包含 F 心  $\text{CaWO}_4$  晶体的总态密度和分态密度, 如图 4 所示. 从图中可以看出, 价带顶和导带底仍然由 O 的 2p 态和 W 的 5d 态构成. 和完整的  $\text{CaWO}_4$  晶体的电子结构不同的是 F 心的出现在晶体禁带中引入了新的施主能级, 导致禁带宽度明显变窄. 同时将新出现的能级与 F 1s 的分态密度与 O 2p 和 W 5d 的分态密度进行比较, 可以看出, 靠近导带底处的那个能级是由 F 1s 与 O 2p 态和 W 5d 态杂化而成, 这说明由于 F 心在  $\text{CaWO}_4$  晶体中的存在, 引起了晶体内部能带结构的变化.

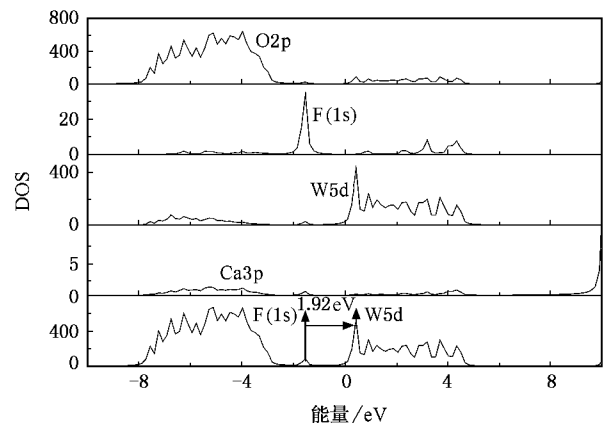


图 4 含 F 心  $\text{CaWO}_4$  晶体的总态密度和分态密度

采用相同的原理和方法, 我们使用了原子团簇  $(\text{Ca}_8\text{W}_7\text{O}_{27}\text{F}^+)$  计算了包含  $F^+$  心的电子结构, 如图 5 所示. 同 F 心的计算结果类似,  $F^+$  心的出现在禁

带中同样引了新的施主能级,并导致禁带宽度明显变窄.新的能级位于禁带之中,是由  $F^+ 1s$  与  $O 2p$  态和  $W 5d$  态杂化而成, $F^+$  心的能级相对于  $F$  心的能级而言,其位置更靠近价带顶部,可见  $F^+$  心的电子要跃迁到导带底部需要更高的能量.这一点与文献[8]计算的  $PbWO_4$  晶体中  $F$  型色心的电子结构情况类似.

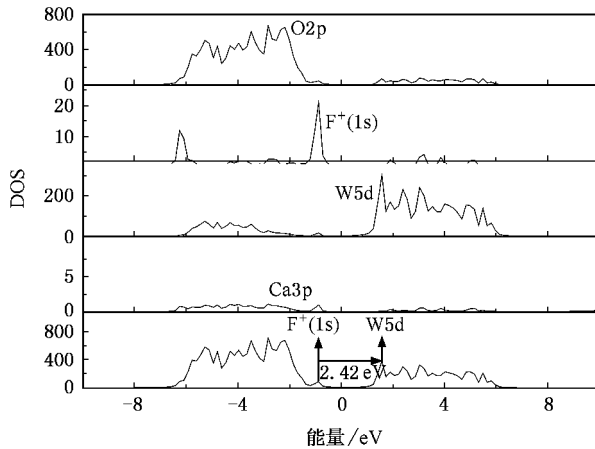
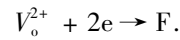
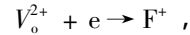


图5 含  $F^+$  心  $CaWO_4$  晶体的总态密度和分态密度

本文通过相对论的密度泛函 DV- $X\alpha$  方法计算了含  $F, F^+$  心  $CaWO_4$  晶体的电子结构情况,发现晶体中可能存在  $F 1s \rightarrow W 5d, F^+ 1s \rightarrow W 5d$  的电子跃迁,其跃迁能量经过过渡态计算后分别为 1.92 eV 和 2.42 eV,它们对应的波长分别为 650 nm 和 515 nm.这说明晶体中的  $F 1s \rightarrow W 5d, F^+ 1s \rightarrow W 5d$  的电子跃迁可能引起  $CaWO_4$  晶体中 650 nm 和 515 nm 吸收,这与文献[8]计算  $F$  心在  $PbWO_4$  晶体中可能产生的吸收带是一致的,可见对于白钨矿类型结构的晶体, $O$  空位的存在可能导致晶体内 500—700 nm 的吸收<sup>[17]</sup>.  $CaWO_4$  晶体是一种非化学计量比的闪烁晶体,晶体中存在一定数量的氧空位.由于氧空位处呈现二价正电性,为了维持局部的电中性,需要俘获

一个或两个电子,俘获一个电子就构成了一个  $F^+$  心,俘获两个电子就构成一个  $F$  心,其形成过程可用表达式表示为



晶体中的氧空位由于抓住一个电子而形成  $F^+$  心,相对于抓住两个电子的  $F$  心而言,在同样的势阱势场中, $F^+$  心对一个电子的束缚力要比  $F$  心对两个电子的束缚力强许多,故电子更容易从  $F$  心处发生跃迁,对应的跃迁能量应小于电子从  $F^+ 1s$  心发生跃迁的能量.文献[18]在对未掺杂  $CaWO_4$  晶体进行真空或  $N_2$  中做退火实验时,结果表明只有在高温条件下才会增加晶体的诱导吸收,这说明  $O$  空位的形成需要很高的形成能,同样说明  $O$  空位的存在是导致晶体产生吸收的一个主要原因.本文的计算结果从侧面也可以解释这个实验现象.文献[19]指出  $CaWO_4$  晶体存在 340 nm 和 520 nm 光诱导吸收带,其中 520 nm 吸收带可能就是因  $O$  空位抓一个电子形成  $F^+$  心所引起的.本文计算的结果同样能够很好地解释了这个实验现象.

## 4. 结 论

本文采用了嵌入分子团簇的相对论密度泛函 DV- $X\alpha$  方法,模拟了完整的  $CaWO_4$  晶体及含  $F, F^+$  心的  $CaWO_4$  晶体的电子结构.发现在含  $F, F^+$  心的  $CaWO_4$  晶体的电子结构中, $F, F^+$  心的出现在禁带中引入了新的能级,采用过渡态方法计算得到了  $F$  和  $F^+$  心对应的跃迁吸收能量分别为 1.92 eV 和 2.42 eV,其中 2.42 eV 所对应的 515 nm 吸收与实验值基本符合.计算结果表明  $F$  和  $F^+$  心的存在导致晶体的禁带宽度变窄, $CaWO_4$  晶体中的 650 nm 和 515 nm 吸收带起源于晶体中的  $F$  和  $F^+$  心.

[1] Senyshyn A, Kraus H, Mikhailik V B, Yakovyna V 2004 *Phys. Rev. B* **70** 214306

[2] Angloher G, Bucci C, Angloher G, Bucci C, Christ P, Cozzini C, Feilitzsch F V, Hauff D, Henry S, Jagemann T, Jochum J, Kraus H, Majorovits B, Ninkovic J, Petricca F, Potzel W, Probst F, Ramachers Y, Razeti M, Rau W, Seidel W, Stark M, Stodolsky L, Tollhurst A J B, Westphal W, Wulandari H 2005 *Astropart. Phys.* **23** 325

[3] Blistanov A A, Zakutailov K V, Ivanov M A, Kvyat E V, Klassen A V, Kohurikhin V V, Yakimova I O 2006 *Crystallography. Reports*. **51** 661

[4] Hazen R M, Finger L W, Mariathasan J W E 1985 *J. Phys. Chem. Solids*. **46** 253

[5] Ellis D E, Guo J 1995 *Electronic Density Functional Theory of Molecules, Clusters, and Solids* (Kluwer: Dordrecht) p263

- [ 6 ] Liu F S , Gu M , Zhang R 2005 *J. Synthetic Crystals* **34** 7 ( in Chinese ) [ 刘峰松、顾 牡、张 睿 2005 人工晶体学报 **34** 7 ]
- [ 7 ] Xiao S X , Wang C Y , Chen T L 1998 *The Application of the Discrete Variational Method in the Density Function Theory to Chemistry and Material Physics* ( Beijing : Science Press ) p16 ( in Chinese ) [ 肖慎修、王崇愚、陈天朗 1998 密度泛函理论的离散变分方法在化学和材料物理学中的应用 ( 北京 : 科学出版社 ) 第 16 页 ]
- [ 8 ] Yi Z J , Liu T Y , Zhang Q R , Sun Y Y 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 2618
- [ 9 ] 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 ]
- [ 10 ] Ferrari A M , Pacchioni G 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 17010
- [ 11 ] Fang S G , Zhang Q R 1998 *Physics of Color Centers in Crystals* ( Shanghai : Shanghai Jiaotong University ) p61 ( in Chinese ) [ 方书淦、张启仁 1998 晶体色心物理学 ( 上海 : 上海交通大学出版社 ) 第 61 页 ]
- [ 12 ] Mikhailik V B , Kraus H , Wahl D , Itoh M , Koike M , Bailiff I K 2004 *Phys. Rev. B* **69** 205110
- [ 13 ] Zhang Y , Holzwarth N A W , Williams R T 1998 *Phys. Rev. B* **57** 12738
- [ 14 ] Ye X L , Yang X Y , Shi Z S , Guo C X 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1923 ( in Chinese ) [ 叶小玲、杨啸宇、施朝淑、郭常新 1999 物理学报 **48** 1923 ]
- [ 15 ] Tong H Y , Gu M , Tang X F , Liang L , Yao M Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1545 ( in Chinese ) [ 童宏勇、顾 牡、汤学峰、梁 玲、姚明珍 2000 物理学报 **49** 1545 ]
- [ 16 ] Liu F S , Gu M , Zhang R 2004 *Chin. Phys.* **13** 1931
- [ 17 ] Zhang Q R , Liu T Y , Chen J 2003 *Phys. Rev. B* **68** 064101
- [ 18 ] Yakovyna V , Matkobskii A , Sugak M , Solskii I , Novosad S 2004 *Radiation. Measurements.* **38** 403
- [ 19 ] Baccaro S , Bohacek P , Cecilia A , Laguta V , Montecchi M , Mihokova E , Nikl M 2000 *Phys. Stat. Sol ( a )* **178** 799

## Electronic structures of $\text{CaWO}_4$ crystal with F type color center

Shao Ze-Xu<sup>†</sup> Zhang Qi-Ren Liu Ting-Yu Chen Jian-Yu

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

( Received 14 November 2006 ; revised manuscript received 29 November 2006 )

### Abstract

The electronic structure of  $\text{CaWO}_4$  crystal containing F-type color centers are studied within the framework of the fully relativistic self-consistent Dirac-Slater theory , using a numerically discrete variational ( DV- $X\alpha$  ) method. We come to a conclusion that F and  $\text{F}^+$  color centers exhibit donor energy level located in the forbidden band. The optical transition energies are 1.92 eV and 2.42 eV , respectively , which correspond to the 650 nm and 515 nm absorption bands. It is predicted that the 650 nm and 515 nm absorption bands originate from the F and  $\text{F}^+$  centers in  $\text{CaWO}_4$  crystals.

**Keywords :**  $\text{CaWO}_4$  crystal , F and  $\text{F}^+$  color centers , DV- $X\alpha$

**PACC :** 7115M , 7850

<sup>†</sup> E-mail : shaozexu@yahoo.com.cn