

钼酸钙晶体中钙空位的理论研究

刘欢欢

上海理工大学理学院, 上海

收稿日期: 2023年3月23日; 录用日期: 2023年4月13日; 发布日期: 2023年4月20日

摘要

本文采用DFT + U方法计算了含有钙空位的钼酸钙的电子结构以及光谱。通过对电子结构进行分析可以发现空穴是均匀分布在钙空位最近邻的4个氧原子上。此外, 我们还计算了含有钙空位的钼酸钙晶体的吸收谱和发射谱, 计算结果表明负一价的钙空位的吸收峰为3.68 eV, 负二价的钙空位的吸收峰为3.86 eV, 负一价的钙空位的发射峰位于3.51 eV (353 nm), 负二价的钙空位的发射峰在3.73 eV (332 nm), 负一价和负二价的钙空位的发射峰的波长都属于紫外区, 说明钙空位是CaMoO₄晶体在紫外区发光的原因。

关键词

密度泛函理论, 钙空位, 电子结构, 光谱, 局域空穴

The Theoretical Study of Ca Vacancy of CaMoO₄ Crystal

Huanhuan Liu

College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Mar. 23rd, 2023; accepted: Apr. 13th, 2023; published: Apr. 20th, 2023

Abstract

The electronic structures as well as the optical spectrums of CaMoO₄ containing Ca vacancy are calculated by the DFT + U method. The analysis of electronic structure shows that the hole is shared by 4 nearest O atoms of Ca vacancy. The optical absorption and luminescence energy of Ca vacancy in -1 and -2 charge state are calculated, the absorption peak of Ca vacancy of -1 charge state is 3.68 eV, the absorption peak of Ca vacancy of -2 charge state is 3.86 eV, the emission peak of Ca vacancy of -1 charge state is located at 3.51 eV (353 nm), the emission peak of Ca vacancy of -2 charge state is located at 3.73 eV (332 nm), the wavelengths of the emission peaks of Ca vacancy of -1 charge state and -2 charge state both belong to the ultraviolet region, indicating that the Ca vacancy is re-

responsible for the luminescence of the CaMoO_4 crystals in the ultraviolet region.

Keywords

Density Functional Theory, Ca Vacancy, Electronic Structure, Optical Spectrum, Localized Hole

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于钨酸铅可以作为欧洲核子研究中心(CERN)大型强子对撞机探测器的闪烁材料,钨酸铅在几十年来一直受到强烈的关注[1] [2]。钨酸盐和钼酸盐的结构都属于白钨矿结构,其优良的发光性能激发了大量的研究兴趣,这两种结构的材料现在已经应用于荧光剂、激光材料等许多领域[3] [4]。钼酸钙也是一种应用广泛的闪烁材料[5] [6],所以它很可能拥有接近于钨酸铅的优良性能。而且 CaMoO_4 是一种有希望的低温罕见事件搜索的候选材料[7] [8]。此外,掺入过渡金属元素(Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+})的钼酸钙可以作为荧光粉使用[9] [10] [11] [12] [13]。钼酸钙也是一种有前途的闪烁材料。

然而,关于钼酸钙的理论计算仍然不够充足,特别是关于晶体的本征缺陷,这对钼酸钙的光学特性有很大影响。Y. Zhang 等人计算了 CaMoO_4 材料的电子能带结构,并分析了能带分析对光学性能的影响[14]。Yonas B 等人用密度泛函理论建立了 CaMoO_4 中氧空位和间隙氧的模型,他们发现间隙 O 原子和 MoO_4 基团之间存在一个比较弱的键[15]。濮春英等人系统地研究了氧空位对钼酸钙光学性能的影响, F 中心的吸收波长在红外线的区域[16]。目前还缺乏对钼酸钙晶体的钙空位的光学性质的理论研究。

我们研究了钙空位对于钼酸钙晶体的电子结构和光学性质的影响,通过态密度和自旋密度来分析不同价态的钙空位的电子结构,并且描述了钙空位周围的键长变化,同时我们还计算了含有钙空位钼酸钙晶体的吸收光谱和发射光谱。

2. 计算方法

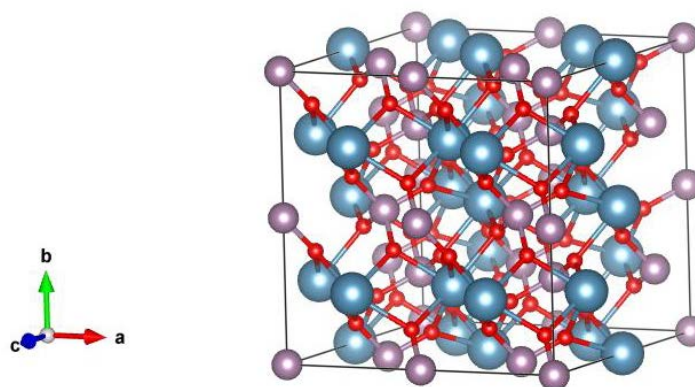


Figure 1. The structure of perfect CaMoO_4 supercell; the blue atoms are Ca atoms, the purple atoms are Mo atoms, the red atoms are O atoms

图 1. 钼酸钙完整超胞的晶体结构,蓝色的原子为 Ca 原子,紫色的原子为 Mo 原子,红色的原子为 O 原子

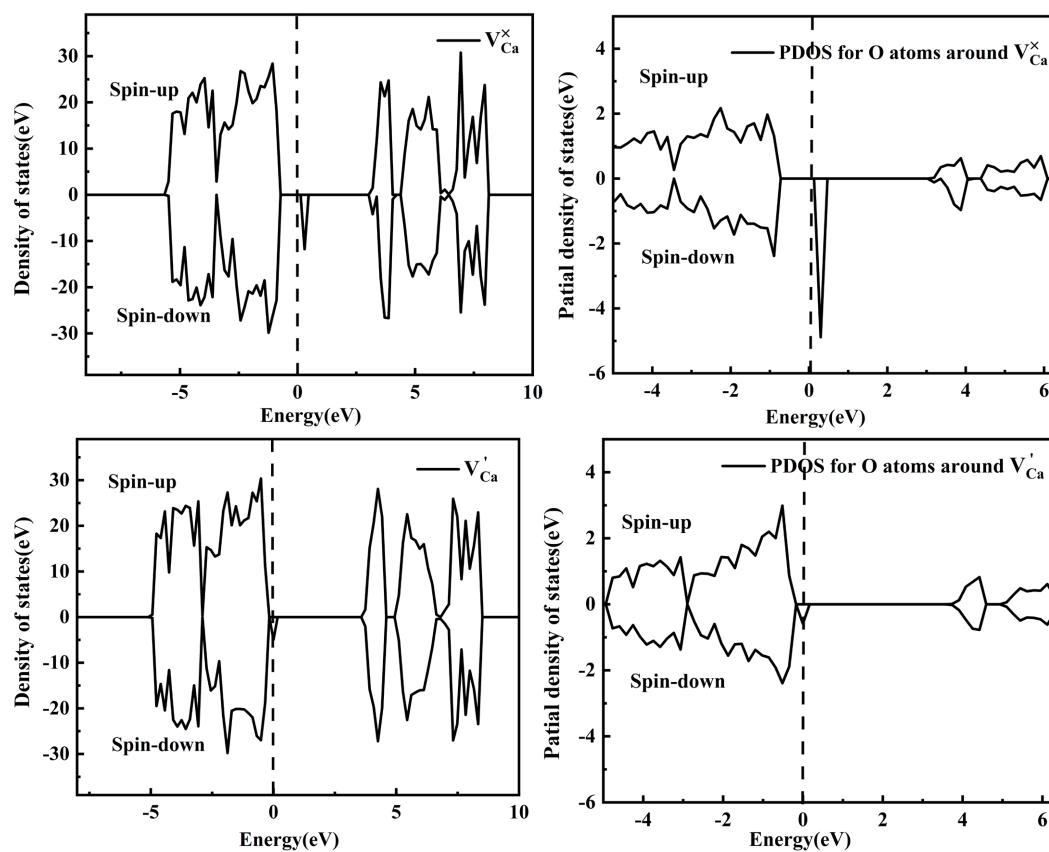
DFT 计算的理论基础是基于密度广义函数理论的投影仪增强波[17]方法。此外, 广义梯度近似(GGA)的 Perdew、Burke 和 Ernzerhof (PBE) [18]赝势被用来描述钼酸钙的电子结构。考虑到的价电子分别是 Ca ($4s^2$), Mo ($4d^55s1$), O ($2s^22p^4$)。完美的钼酸钙超胞包含 96 个原子, 即 16 个 Ca 原子, 16 个 Mo 原子和 64 个 O 原子, 这是一个 $2 \times 2 \times 1$ 的晶胞, 我们在图 1 中描述了完整的钼酸钙晶体结构。晶胞的晶格常数为 $a = b = 5.31\text{\AA}$, $c = 11.59\text{\AA}$ 。钼酸钙(CaMoO_4)的晶体结构为白钨矿结构, 其空间群为 $I4_1/a$ 。所有的晶格参数都要进行收敛测试, 直到达到 0.01 eV/\AA 的收敛标准。达到收敛测试标准后, 钼酸钙的截断能为 700 eV , K 点为 $5 \times 5 \times 5$ 。本文计算的钙空位的结构是在完美的钼酸钙超胞(96 个原子)中删去一个钙原子。钙空位有三种价态, 为了更准确地描述不同价态的钙空位, 我们将 0 价的钙空位表示为 V_{Ca}^{\times} , -1 价的钙空位表示为 V_{Ca}^{\cdot} , 而-2 电荷态的钙空位表示为 $V_{\text{Ca}}^{\prime\prime}$ 。

一般来说, 我们在计算材料的电子结构时, 如果能用密度泛函理论进行计算, 计算结果往往能与实验结果相吻合, 所以 DFT 常用于计算材料的电子结构[19]。但是对于含有过渡金属或稀土金属的晶体体系来说, 使用密度泛函理论计算出的电子结构往往与实验结果有很大的偏差, 即精确度不够高。为解决这一难题, 人们提出了 DFT + U 方法[20]以更准确地计算晶体的电子结构。本文计算的钼酸钙(CaMoO_4)晶体含有稀土金属钼(Mo), 所以我们要用 DFT + U 方法进行计算, 其中 $U = 4.38 \text{ eV}$ 被加到钼原子的 4d 轨道上。然后, 钼酸钙的计算考虑到了自旋磁性的影响, 这使得计算更加准确。

3. 电子结构和光学特性

3.1. 电子结构

3.1.1. 态密度



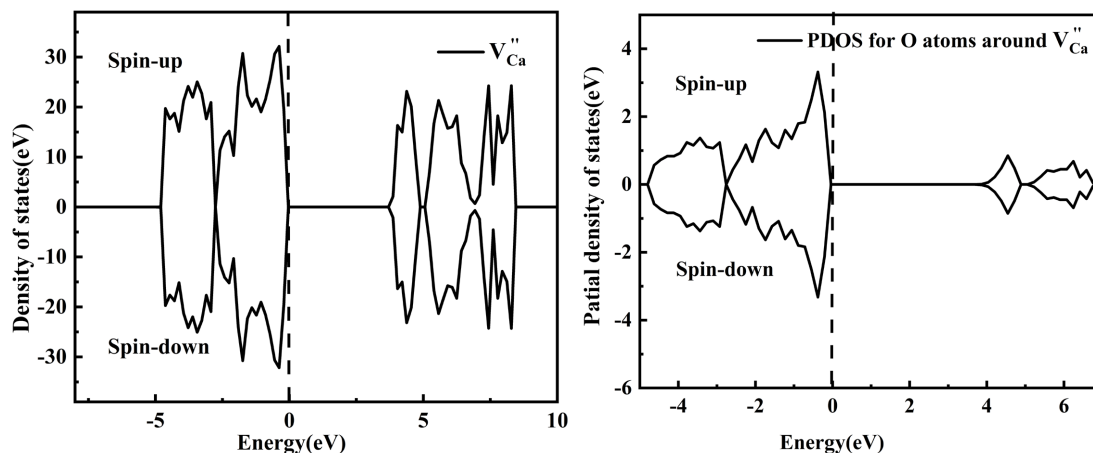


Figure 2. Total and partial density of states of calcium vacancy in 0 charge state (V''_{Ca}), -1 charge state (V'_{Ca}), -2 charge state (V_{Ca})

图 2. 零价(V''_{Ca}), -1 价(V'_{Ca}), -2 价(V_{Ca})的钙空位的总态密度和分态密度

为了研究含有钙空位的钼酸钙的电子特性, 我们计算了钙空位在不同电荷状态下的状态密度, 以及钙空位最近的氧原子的分数状态密度图, 如图 2 所示。从图中可以看出, 0 价和-1 价的钙空位的总态密度中都出现了一个新的缺陷态。与钙空位最近邻的氧原子的分态密度相比, 我们可以得出结论, 这种缺陷态来源于钙空位周围的氧原子的 2P 轨道。然而, -2 价的钙空位的总态密度并没有显示出新的缺陷态, 可能是因为处于-2 价的钙空位会捕获两个电子来保持稳定的状态, 从而使整个系统变成电中性, 所以没有引入新的缺陷态。从以上分析可以得出由钙空位引入的新的缺陷态对于钼酸钙的电子特性有很大的影响。

3.1.2. 自旋密度

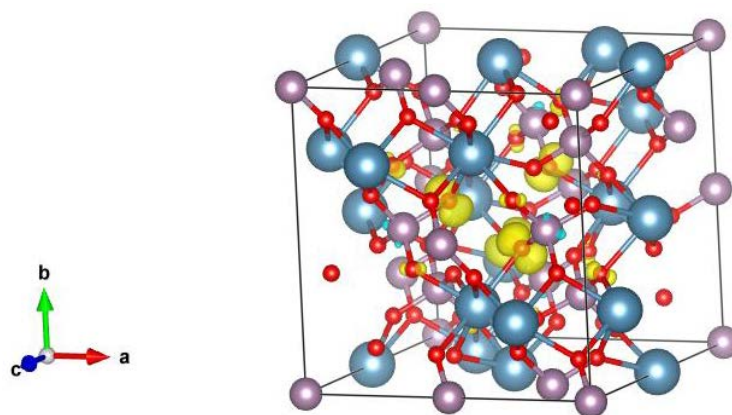


Figure 3. The spin density of Ca vacancy of 0 charge state (V''_{Ca}), the blue atoms are Ca atoms, the purple atoms are Mo atoms, the red atoms are O atoms
图 3. 0 价的 Ca 空位的自旋密度, 蓝色原子为 Ca 原子, 紫色原子为 Mo 原子, 红色原子为 O 原子

我们还计算了 0 价的 Ca 空位的自旋密度来进一步研究含有 Ca 空位的 CaMoO_4 的电子特性, 如图 3 所示。可以清楚地看到, 在 V''_{Ca} 的结构中形成了一个局域空穴, 这个空穴分布于钙空位周围的 4 个氧原子上, 这与 V''_{Ca} 的态密度相对应。一般来说, 在没有初始结构畸变的情况下, 完美晶体很难形成局域空穴。

在晶格畸变(改变初始结构的键长)后的完美晶体或有缺陷的晶体中,更容易形成局域空穴。在含有中性价态的钙空位的钼酸钙晶体中出现局域空穴,这说明局域空穴在具有阳离子空位的钼酸钙体系中容易形成。

3.1.3. 晶格弛豫

从以上计算得出的态密度和自旋密度可以得出在含有钙空位的钼酸钙晶体中形成了一个局部空穴,而且这个空穴局域在钙空位最近邻的 4 个氧原子上。换句话说,钙空位周围的结构发生了很大的变化,我们将通过研究钙空位周围的键长变化来分析这个局部空穴的电子结构。在完美的钼酸钙晶体(CaMoO_4)中,钙原子与四个最近的氧原子之间的长度为 2.48\AA ,而含钙空位的钼酸钙晶体经过结构优化后,钙原子与四个最近的氧原子之间的距离缩短为 2.44\AA 。键长的变化与含钙空位的钼酸钙(CaMoO_4)的局域空穴分布在四个氧原子上的分布情况相一致。

3.2. 光学性质

3.2.1. 缺陷形成能

光谱的计算非常依赖于缺陷形成能量的计算,缺陷形成能的计算变得非常重要。缺陷形成能的计算公式为[21]:

$$E_f(X^q) = E_{total}(X^q) - E_{total}(bulk) + \mu_i + q(E_{VBM} + \varepsilon_F + \Delta V) - E_{corr}$$

$E_{total}(bulk)$ 表示完美晶体的总能量, $E_{total}(X^q)$ 表示含有缺陷 X 的晶体的总能量, q 是指缺陷所带的电荷数。 E_{VBM} 是价带顶的能量, ε_F 是费米能。 ΔV 是完整晶体和含有缺陷的晶体的静电势能的差值。 μ_i 是缺陷的化学势,我们计算的缺陷是 Ca 空位,所以化学势 $\mu_i = \mu_{\text{Ca}}$ 。最后一项 E_{corr} 是有限尺寸修正项。

不同价态的钙空位的缺陷形成能分别表示为 $E_f(V_{\text{Ca}}^\times) = E_{total}(V_{\text{Ca}}^\times) - E_{total}(bulk) + \mu_{\text{Ca}} - E_{corr}$;

$E_f(V'_{\text{Ca}}) = E_{total}(V'_{\text{Ca}}) - E_{total}(bulk) + \mu_{\text{Ca}} - (E_{VBM} + \varepsilon_F + \Delta V) - E_{corr}$;

$E_f(V''_{\text{Ca}}) = E_{total}(V''_{\text{Ca}}) - E_{total}(bulk) + \mu_{\text{Ca}} - 2(E_{VBM} + \varepsilon_F + \Delta V) - E_{corr}$ 。表 1 中列出了具有不同电荷状态 Ca 空位的钼酸钙的未修正和修正的缺陷形成能。

Table 1. The uncorrected and corrected defect formation energies of CaMoO_4 with Ca vacancy of different charge states

表 1. 具有不同价态钙空位的钼酸钙晶体的未修正和修正的缺陷形成能

缺陷	q	修正前	修正后
V_{Ca}^\times	0	9.04	9.04
	-1	6.99	7.00
	0	9.21	9.21
V'_{Ca}	-1	6.40	6.41
	-2	3.44	3.50
V''_{Ca}	-1	6.53	6.54
	-2	3.21	3.25

3.2.1. 位形坐标图

我们将首先用位形坐标图来描述光学的跃迁过程,然后介绍不同价态的钙空位的吸收和发射光谱。首先,图 4 显示了钼酸钙晶体中负一价和零价的钙空位之间的光学跃迁过程。我们将费米能级设为价带顶, $E_F = E_{VBM}$, 负一价的钙空位跃迁到零价的钙空位的吸收过程实际上是电子的吸收过程,这个电子的吸收过程可以描述为 $V'_{\text{Ca}} + h\nu \rightarrow V_{\text{Ca}}^\times + e^- (\text{CBM})$ 。零价的钙空位跃迁到负价的钙空位的发射过程实际上是电子的发射过程,这个发射过程可以描述为 $V_{\text{Ca}}^\times + e^- (\text{CBM}) \rightarrow V'_{\text{Ca}} + h\nu$ 。

同样地，图 5 显示了钼酸钙晶体中负一价和负二价的钙空位之间的光学跃迁过程。将费米能级也设定为价带顶。不难发现，负二价的钙空位跃迁到负一价的钙空位的吸收过程实际上是电子的吸收过程，这个电子吸收过程可以描述为 $V_{Ca}'' + h\gamma \rightarrow V_{Ca}' + e^-$ (CBM)。负一价的钙空位跃迁到负二价的钙空位的发射过程实际上是电子的发射过程，这个发射过程可以描述为 $V_{Ca}' + e^-$ (CBM) $\rightarrow V_{Ca}'' + h\gamma$ 。

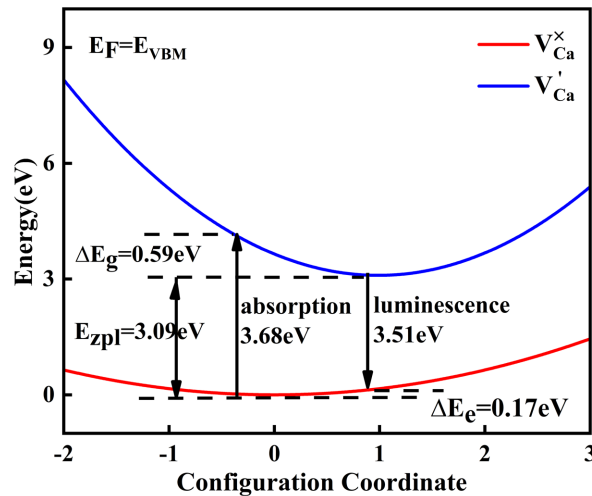


Figure 4. Optical transition process of calcium vacancy between 0 (V_{Ca}^x) and -1 charge state (V_{Ca}')

图 4. 负一价(V_{Ca}')和零价(V_{Ca}^x)的钙空位之间的光学跃迁

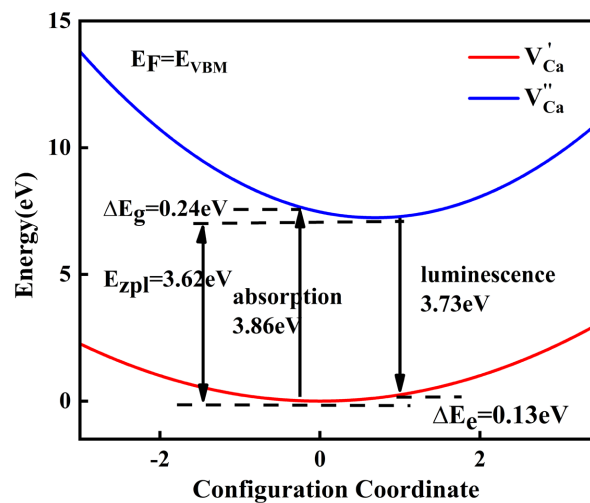


Figure 5. Optical transition process of calcium vacancy between -1 (V_{Ca}') and -2 charge state (V_{Ca}'')

图 5. 负一价(V_{Ca}')和零价(V_{Ca}'')的钙空位之间的光学跃迁

3.2.2. 光谱

如图 6 所示，负一价和负二价的钙空位的吸收光谱分别用红色和蓝色的曲线表示。可以看出， V_{Ca}' 的吸收峰为 3.68 eV， V_{Ca}'' 的吸收峰为 3.86 eV。如图 7 所示，负一价和负二价的钙空位的发射光谱分别用红色和蓝色的曲线表示。可以看出， V_{Ca}' 的发射峰位于 3.51 eV，而负二价的钙空位的发射峰则位于 3.73 eV。

显然，负一价和负二价的钙空位的发射峰的波长属于紫外区，这意味着钼酸钙的紫外光可能归因于 CaMoO_4 的钙空位。

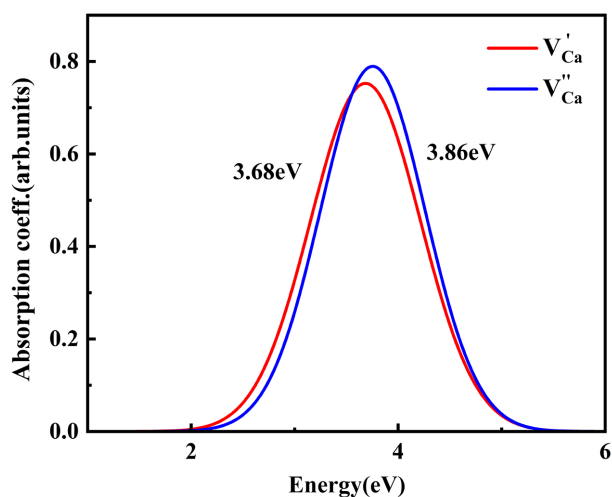


Figure 6. Absorption spectrum of calcium vacancy in -1 (V'_{Ca}) and -2 charge state (V''_{Ca})

图 6. -1 价 (V'_{Ca}) 和 -2 价的 (V''_{Ca}) 钙空位的吸收光谱

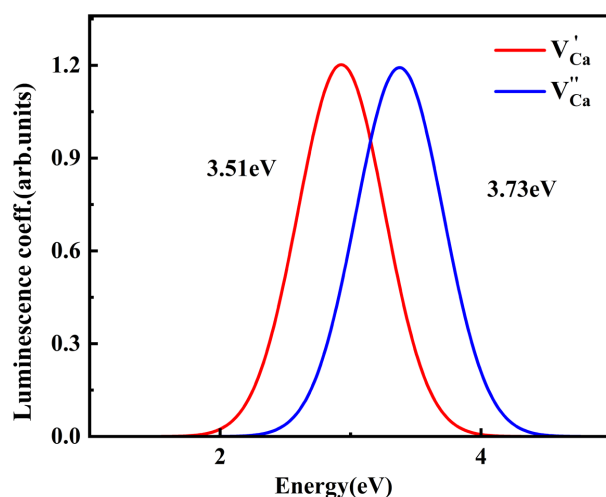


Figure 7. Luminescence spectrum of calcium vacancy in -1 (V'_{Ca}) and -2 charge state (V''_{Ca})

图 7. -1 价 (V'_{Ca}) 和 -2 价 (V''_{Ca}) 的钙空位的发射光谱

4. 结论

综上所述，我们采用 DFT + U 方法来研究阳离子空位(钙空位)对钼酸钙的影响。零价和正一价的钙空位态密度中出现了新的缺陷态，这个缺陷态主要来源于 Ca 空位最近邻氧原子的 O2P 轨道。在光学性质方面，我们计算了具有负一价和负二价的钙空位的钼酸钙晶体的吸收和发射光谱， V'_{Ca} 的吸收峰为 3.68 eV， V''_{Ca} 的吸收峰为 3.86 eV， V'_{Ca} 的发射峰为 3.51 eV (353 nm)，而 V''_{Ca} 的发射峰为 3.73 eV (332 nm)，而且 V'_{Ca} 和 V''_{Ca} 的发射峰的波长都属于紫外区，我们可以猜测钙空位可能是钼酸钙晶体发紫外光的原因。

参考文献

- [1] Sawicki, B., Tomaszewicz, E., Groń, T., Oboz, M., Zajdel, P., Gruszka, I., Guzik, A. and Urbanowicz, P. (2022) Structural, Magnetic and Electrical Properties of Nd³⁺-Doped PbWO₄ Ceramic Materials. *Acta Physica Polonica A*, **142**, 629-636. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.142.629>
- [2] Divya, P., Annie Sujatha, R., Angeline Little Flower, N., Vinita, G. and Rahulan, K.M. (2022) Third Order Nonlinear Optical Absorption Studies of Cr³⁺ Doped PbWO₄ Nanostructures. *Optical Materials*, **134**, Article ID: 113102. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113102>
- [3] Mikhailika, V.B. and Kraus, H. (2005) Luminescence of CaWO₄, CaMoO₄, and ZnWO₄ Scintillating Crystals under Different Excitations. *Journal of Applied Physics*, **97**, Article ID: 083523. <https://doi.org/10.1063/1.1872198>
- [4] Kobets, M.I., Khats'ko, E.N., Dergachev, K.G. and Kalinin, P.S. (2010) Electronic Paramagnetic Resonance of Rare-Earth Ions Yb³⁺, Pr³⁺, Dy³⁺, and Nd³⁺ in Double Molybdates and Tungstenates. *Low Temperature Physics*, **36**, 611-617. <https://doi.org/10.1063/1.3482018>
- [5] Senyshyn, A., Kraus, H., Mikhailik, V.B., Vasylechko, L. and Knapp, M. (2006) Thermal Properties of CaMoO₄: Lattice Dynamics and Synchrotron Powder Diffraction Studies. *Physical Review B*, **73**, Article ID: 014104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.014104>
- [6] Kusuma, M. and Chandrappa, G.T. (2019) Effect of Calcination Temperature on Characteristic Properties of CaMoO₄ Nanoparticles. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **4**, 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.02.003>
- [7] Mikhailik, V.B., Henry, S., Kraus, H. and Solskii, I. (2007) Temperature Dependence of CaMoO₄ Scintillation Properties. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **583**, 350-355. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.09.020>
- [8] Pirro, S., Beeman, J.W., Capelli, S., Pavan, M., Previtali, E. and Gorla, P. (2006) Scintillating Double-Beta-Decay Bolometers. *Physics of Atomic Nuclei*, **69**, 2109-2116. <https://doi.org/10.1134/S1063778806120155>
- [9] Ansari, A.A. and Alam, M. (2015) Optical and Structural Studies of CaMoO₄:Sm, CaMoO₄:Sm@CaMoO₄ and CaMoO₄:Sm@CaMoO₄@SiO₂ Core-Shell Nanoparticles. *Journal of Luminescence*, **157**, 257-263. <https://doi.org/10.1016/j.jlum.2014.09.001>
- [10] Kim, M.-J. and Huh, Y.-D. (2012) Synthesis and Optical Properties of CaMoO₄:Eu³⁺, Na⁺ Nanophosphors and a Transparent CaMoO₄:Eu³⁺, Na⁺ Suspension. *Optical Materials*, **35**, 263-267. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.08.012>
- [11] Zhang, J., Li, L., Zi, W., Guo, N., Zou, L., Gan, S. and Ji, G. (2014) Self-Assembled CaMoO₄ and CaMoO₄:Eu³⁺ Hierarchical Superstructures: Facile Sonochemical Route Synthesis and Tunable Luminescent Properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **75**, 878-887. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.03.010>
- [12] Van, H.N., Yen Thanh, M.T., Pham, V.-H., Van Huan, P., Ngoc Minh, V.T., Tuan, P.A. and Duy, H.T. (2022) Experimental and Theoretical Studies of Red Emission Enhancing Mechanism in Al-Doped CaMoO₄:Eu Phosphor. *Optical Materials*, **132**, Article ID: 112831. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112831>
- [13] Dixit, P., Pandey, P.K., Chauhan, V., Deshmukh, P., Satapathy, S. and Pandey, P.C. (2022) Improvement in White Light Emission of Dy³⁺ Doped CaMoO₄ via Zn²⁺ Co-Doping. *Methods and Applications in Fluorescence*, **10**, Article ID: 044003. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/ac8528>
- [14] Zhang, Y., Holzwarth, N.A.W. and Williams, R.T. (1998) Electronic Band Structures of the Scheelite Materials CaMoO₄, CaWO₄, PbMoO₄, and PbWO₄. *Physical Review B*, **57**, 12738-12750. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.12738>
- [15] Abraham, Y.B. Holzwarth, N.A.W., Williams, R.T., Matthews, G.E. and Tackett, A.R. (2001) Electronic Structure of Oxygen-Related Defects in PbWO₄ and CaMoO₄ Crystals. *Physical Review B*, **64**, Article ID: 245109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.245109>
- [16] Pu, C., Liu, T. and Zhang, Q. (2008) Study of the Electronic Structures of CaMoO₄ Crystal Related to Oxygen Vacancy. *Physica Status Solidi (B)*, **245**, 1586-1589. <https://doi.org/10.1002/pssb.200743263>
- [17] Blöchl, P.E. (1994) Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, **50**, 17953-17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [18] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [19] Welch, E., Scolfaro, L. and Zakhidov, A. (2016) Density Functional Theory + U Modeling of Polarons in Organohalide Lead Perovskites. *AIP Advances*, **6**, Article ID: 125037. <https://doi.org/10.1063/1.4972341>
- [20] Nolan, M. and Watson, G.W. (2006) Hole Localization in Al Doped Silica: A DFT+U Description. *The Journal of*

Chemical Physics, **125**, Article ID: 144701. <https://doi.org/10.1063/1.2354468>

- [21] Freysoldt, C., Neugebauer, J. and Van de Walle, C.G. (2009) Fully *Ab Initio* Finite-Size Corrections for Charged-Defect Supercell Calculations. *Physical Review Letters*, **102**, Article ID: 016402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.016402>