

磷酸钇晶体物理性质及本征缺陷的研究

鲁晓晓, 刘廷禹, 付明雪, 李 金

(上海理工大学 理学院, 上海 200093)

摘要: 运用 GULP 软件并采用已有的势参数计算了理想 YPO_4 晶体的物理性质和本征缺陷, 得到的晶体结构参数与实验结果基本吻合. 根据计算得到的力学性质表明, YPO_4 晶体在(100)方向的应变能力最强. 对 YPO_4 晶体的热学性质的计算结果表明, 不能忽略在高温条件下振动熵对 YPO_4 晶体本征点缺陷形成能的影响. 由本征点缺陷形成能的计算结果得知氧空位和氧的弗伦克尔缺陷在晶体中相对容易形成.

关键词: YPO_4 晶体; 力学性质; 热学性质; 本征缺陷; GULP 软件

中图分类号: O 483

文献标志码: A

Physical Properties and Intrinsic Defect of YPO_4 Crystal

LU Xiaoxiao, LIU Tingyu, FU Mingxue, LI Jin

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

Abstract: The physical properties and intrinsic defects of YPO_4 crystal were studied by computer simulations with the GULP software. The calculated results show that the crystallographic data coincide well with the experiment results by using the existing potential parameters. The relaxed fitting strategy shows the YPO_4 crystal has the most energy of strain resistance in c axis. The thermodynamic calculations and results show the contribution of the vibrational entropy to the intrinsic point defect formation energies can not be ignored under high temperature. The calculated results of defect formation energies indicate that the oxygen vacancy and the oxygen Frenkel disorders are formed more easily.

Keywords: YPO_4 crystal; physical property; thermal property; intrinsic defect; GULP software

磷钇矿由于其在核能领域、光子器件和光学通讯上的广泛应用得到了越来越多的关注^[1]. 磷酸钇(YPO_4)与独居石类似, 都是常见的化学性质稳定的氧化物结构, 具有高熔点和耐腐蚀性的特性^[2], 也是

天然含有大量铀和钍的正磷酸盐, 又经历了 20 亿年时间暴露在 α 粒子和相关反冲核的环境中, 使得磷钇矿的结晶结构尤其是磷原子与氧原子构成的四面体具有很强的稳定性, 所以, 磷钇矿材料被认为是处

收稿日期: 2017-03-15

第一作者: 鲁晓晓(1990-), 女, 硕士研究生. 研究方向: 晶体点缺陷. E-mail: luxx12@163.com

通信作者: 刘廷禹(1965-), 男, 教授. 研究方向: 晶体缺陷和第一性原理的研究. E-mail: liutyxyj@163.com

理核废料,特别是高放废料的主要物质^[3].

磷钇矿纯净物的经济制备为研究磷酸钇掺杂不同浓度稀土系列的发光材料打下了坚实的基础^[4]. 近几年来,用水溶凝胶法^[5]、共同沉淀法和燃烧法等方法^[6]合成后的稀土磷酸钇材料的荧光性能大大提高,也开展了对晶体磷酸钇掺杂稀土离子后的纳米晶体的发光方面的研究^[7]. 晶体磷酸钇随着稀土离子掺杂浓度的不同可以表现出闪烁性质^[8-9],而且掺杂稀土钇离子后,其衰减时间最快,为 6 ns^[10]. 但是,有关磷酸钇晶体物理性质和本征缺陷的研究报道还不多,为了提高磷酸钇晶体掺杂稀土离子后的发光效率,需对完整磷酸钇晶体的基本性质进行研究. 本文利用基于分子动力学原理的 GULP 软件并参考已有的 3 组势参数对晶体 YPO₄ 的物理性质和本征缺陷展开研究,这些研究结果将为后续的研究提供理论基础.

1 计算方法

稀土钇离子(Y³⁺)半径较小,形成的 YPO₄ 晶体具有磷钇矿结构,属于四方晶系($a = b = 0.688\ 17\ \text{nm}$, $c = 0.601\ 77\ \text{nm}$),空间群为 I4₁/amd. a, b, c 为晶格参数. 在这个结构中,每个 Y³⁺ 被 8 个 O²⁻ 包围,形成对称性为 D_{2d} 的十二面体结构[YO₈],这 8 个 O²⁻ 因 Y—O 键键长不同分为两组,一组为 Y—O 键较长的,这 4 个 O²⁻ 分别与周围的四面体 PO₄ 相连,另一组 Y—O 键较短的,4 个 O²⁻ 分别和十二面体[YO₈]相连^[11-12],如图 1 所示.

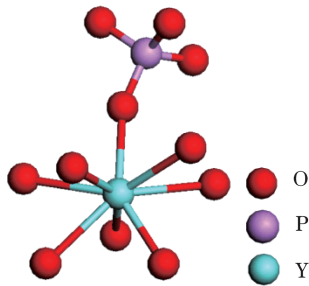


图 1 [YO₈]的示意图

Fig. 1 Sketch map of the structure of [YO₈]

本文采用基于静态原子晶格计算的软件 GULP (general utility lattice program)^[13-14],该软件是在玻尔(Born)离子晶格的模型上,为了大大降低计算机的运算时间,将点缺陷周围的晶格用 Mott-Littleton 法简化成 3 个区域,分别为 I, IIa, IIb^[15]. 再利用势参数模拟计算完整磷酸钇晶体的力学性质和

热学性质. 其中,区域 I 采用原子水平处理,所有的离子由于缺陷的存在会发生弛豫,直到重新达到平衡为止. 而区域 II 因与缺陷位置的距离较远,受到缺陷的作用力较小,所以,采用准连续介质的方法模拟缺陷周围离子的扩散.

使用 GULP 软件模拟计算 YPO₄ 晶体的物理性质和本征点缺陷的缺陷形成能时,最常用的势参数是描述晶体原子间的相互作用势 U_{ij} .

$$U_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{r} + A \exp\left(\frac{-r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6} \quad (1)$$

式中: r 为原子 i 和原子 j 之间的距离; $\frac{Z_i Z_j e^2}{r}$ 为长程库仑势; $A \exp\left(\frac{-r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6}$ 为白金汉姆(Buckingham)势,描述的是短程原子间的相互作用能; Z_i, Z_j 为原子 i, j 的核电荷数; A, ρ, C 为需要拟合的势参数; e 为电荷量.

由于 YPO₄ 晶体中有共价键存在,所以,原子之间有排斥作用,甚至有孤对电子产生,此时可以用 three-body 势 V_{ijk} 来简化计算.

$$V_{ijk} = \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (2)$$

式中: θ_{ijk} 为计算优化后 O—P—O 键和 P—O—P 键的键角; θ_0 为计算优化前 O—P—O 键和 P—O—P 键的键角; k_{ijk} 为可调节的势参数.

除了 Buckingham 势,也可以用 Morse 势进行计算, Morse 势可以隐含键断裂这种现象,对于分子振动的微细结构计算具有良好的近似作用. Morse 势

$$V(r) = D \left[\frac{\exp(-2\alpha(r - r_0)) - 1}{2\exp(-\alpha(r - r_0))} \right] \quad (3)$$

式中: D 为原子之间的键断开所需的能量; r 为计算优化后原子 i 与原子 j 之间的距离; r_0 为计算优化前原子间的键长; α 为可调节的势参数.

为了得到磷钇矿的基本性质,选取 3 组磷酸钇晶体原子间的相互作用势进行计算,如表 1 所示(见下页).“磷钇矿 1”的相互作用势选自文献[16],钇离子(Y³⁺)、磷离子(P⁵⁺)和氧离子(O²⁻)的带电数分别为 1.8 e, 3.0 e 和 -1.2 e. “磷钇矿 2”的相互作用势选自文献[3],钇离子、磷离子和氧离子的带电数分别为 2.3 e, 2.7 e 和 -1.25 e. “磷钇矿 3”的相互作用势选自文献[3],钇离子、磷离子和氧离子的带电数分别为 1.4 e, 3.4 e 和 -1.2 e.

YPO₄ 晶体中原子会在其位置上下振动,是热运动现象,即晶体的热学性质主要由晶格振动决定. 一般情况下,晶体的内能由晶格振动的能量和电子运动能量两部分组成,这两部分能量都会受到温度的

表 1 3 组用于计算磷酸钇晶体物理性质和缺陷形成能的势参数

Tab.1 Three sets of parameters of interatomic potentials used in the computer simulation of xenotime

“磷钇矿 1”的相互作用势参数			
化学键	A/eV	ρ/nm	$C \times 10^6/(\text{eV} \cdot \text{nm}^6)$
O—P—O	29 526.977	0.021 137 7	50.477
P—O	27 722.000	0.018 190 0	86.860
O—O	18 447.158	0.034 364 5	192.580
“磷钇矿 1”的 three-body 势参数			
化学键	$k/(\text{eV} \cdot \text{rad}^{-2})$	$\theta/(^{\circ})$	
O—P—O	3.50	109.470	
P—O—P	3.50	109.470	
“磷钇矿 2”的相互作用势参数			
化学键	A/eV	ρ/nm	$C \times 10^6/(\text{eV} \cdot \text{nm}^6)$
Y—O	6 532.426 243	0.024 017 3	0
O—O	1 033.456 662	0.034 410 4	0
“磷钇矿 2”的 Morse 势参数			
化学键	D/eV	α/nm^{-2}	r_0/nm
P—O	3.47	241.153	0.16
“磷钇矿 3”的相互作用势参数			
化学键	A/eV	ρ/nm	$C \times 10^6/(\text{eV} \cdot \text{nm}^6)$
Y—O	11 716.218	0.025 350	260.217
P—O	1 388.770	0.036 232	175.000
O—O	9 034.208	0.019 264	19.880

影响,因此,晶体的内能对 YPO_4 晶体的比热容也有着不可忽略的影响.当温度不是很低时,晶格振动的能量对晶体的热作用逐渐表现出来. YPO_4 晶体的本征点缺陷的振动熵

$$S(T) = R \ln Z_{\text{vib}} + RT \frac{\partial \ln Z_{\text{vib}}}{\partial T} \quad (4)$$

$$Z_{\text{vib}} = \sum_k w_k \sum \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (5)$$

式中: Z_{vib} 为振动熵的配分函数; R, k 为常数; T 为温度; w_k 为角频率; $h\nu$ 为光子能量.

模拟计算 YPO_4 晶体本征点缺陷的缺陷形成能时,可以找到在晶体中占主导作用的缺陷^[17]. 缺陷形成能的计算公式为

$$E = E_1 - E_2 + E_{\infty} \quad (6)$$

式中: E_1 为完整的 YPO_4 晶体中有点缺陷时的总能量; E_2 为完整 YPO_4 晶体的总能量; E_{∞} 为有缺陷时引入的校正能量^[18]. 本文计算对象为磷酸钇晶体 (YPO_4) 的本征点缺陷, 有氧空位、磷空位、钇空位、氧填隙、磷填隙、钇填隙、反位钇, 反位磷和钇、磷、氧原子的弗伦克尔缺陷.

2 计算结果与讨论

2.1 YPO_4 晶体结构参数的计算结果

为了验证所选取的势参数的可靠性,用“磷钇矿 1”,“磷钇矿 2”和“磷钇矿 3”的势参数对 YPO_4 晶体进行结构优化计算,计算得出的晶格常数、键长、键角和体积的结果与实验结果较符合,如表 2 所示. V 为体积.从表 2 中可以看出,计算结果与实验结果间的最大误差小于 5%,所以,文献[16]和文献[3]给出的势参数较为合理.

表 2 YPO_4 晶体的晶体结构优化前后的比较Tab.2 Comparison of initial and final structures of YPO_4 crystal

材料与误差	$V \times 10^3/\text{nm}^3$	a/nm	c/nm	Y—O 原子间 距离/nm		P—O 原子间 距离/nm		O—O 原子间 距离/nm		O—P—O 原子间角度/ $^{\circ}$	
实验值	284.985	0.688 1	0.601 7	0.223 0	0.237 3	0.154 3	0.240 9	0.250 7	0.250 7	102.643	112.990
磷钇矿 1	285.751	0.675 8	0.625 8	0.229 4	0.250 7	0.149 3	0.235 7	0.247 7	0.247 7	104.298	112.118
误差/%	0.27	-1.8	3.99	2.86	5.04	-3.2	-2.1	-3.7	-3.7	1.61	-0.7
磷钇矿 2	286.204	0.676 7	0.625 1	0.230 3	0.249 7	0.149 0	0.234 3	0.247 6	0.247 6	106.249	111.106
误差/%	0.43	-1.6	3.88	3.23	4.47	-3.4	-2.7	-3.8	-3.8	3.51	-1.6
磷钇矿 3	288.359	0.681 1	0.621 6	0.230 2	0.250 0	0.150 3	0.238 9	0.248 6	0.248 6	105.273	110.610
误差/%	1.2	-1.0	3.57	3.22	5.0	-2.6	-0.8	-0.3	-0.3	2.56	-2.1

2.2 YPO_4 晶体的力学性质

力学性质中的弹性常数作为表征材料性能的主要参数,可以反映晶体形变的机械硬度.利用“磷钇矿 1”,“磷钇矿 2”和“磷钇矿 3”的势参数进行计算,将弹性常数 $C_{11} \sim C_{66}$ 的结果与实验值比较,如表 3 所示.弹性常数 C_{11} 和 C_{33} 分别表示

YPO_4 晶体在 a 轴和 c 轴方向的抵抗应变能力,即 YPO_4 晶体在 (001) 和 (100) 方向上的化学键的强度.由表 3 数据可知, YPO_4 晶体在 c 轴方向的抗应变能力最强,这是与实验值吻合的^[19],而 C_{11} 和 C_{66} 存在的误差是由于计算简便忽略了离子极化的影响.

表 3 YPO₄晶体的弹性常数计算值与实验值Tab.3 Calculated and experimental values of the elastic constants of YPO₄ crystal

GPa

材 料	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
实验值	220	55	86	100	103	90
磷钇矿 1	338	59	100	295	77	26
磷钇矿 2	244	44	103	303	73	37
磷钇矿 3	287	49	90	279	67	32

2.3 YPO₄ 晶体的热学性质

利用已有的 3 组势参数对晶体的本征点缺陷进行计算,包括氧空位 V_O 、磷空位 V_P 、钇空位 V_Y 、氧填隙 O_i 、磷填隙 P_i 、钇填隙 Y_i 、反位钇 Y_P 、反位磷 P_Y 。由于缺陷的存在会改变周围原子的振动频率,会引起振动熵的改变。图 2 给出了不同温度下振动熵($T\Delta S$)对“磷钇矿 1”、“磷钇矿 2”和“磷钇矿 3”的本征点缺陷形成能的影响。由于“磷钇矿 1”、“磷钇矿 2”和“磷钇矿 3”的势参数选取不同,振动熵对晶体的本征点缺陷形成能会随着温度的变化而变化,但整体趋势相同。填隙类缺陷如氧填隙 O_i 、磷填隙 P_i 、钇填隙 Y_i ,这 3 种缺陷的振动熵对缺陷形成能的作用随着温度的上升,沿负方向增大;而空位类缺陷如氧空位 V_O 、磷空位 V_P 、钇空位 V_Y ,这些缺陷的振动熵对缺陷形成能的作用随着温度上升,沿正方向增大,这些现象在物理学领域是合理的。图 2 表明,对于“磷钇矿 1”, Y_P 的振动熵随温度变化幅度较小;对于“磷钇矿 2”, P_i 的振动熵随温度变化较小;对于“磷钇矿 3”, Y_P 的振动熵随温度的变化较小。一般情况下,振动熵对缺陷的作用是比较小的,是可以忽略的,但计算结果表明:在高温条件下,振动熵对 YPO₄ 晶体的本征点缺陷形成能的影响比较大,是不能忽略的^[20]。

2.4 YPO₄ 晶体的本征点缺陷

利用已有的势参数,计算晶体 YPO₄ 的本征点缺陷的形成能,计算结果如表 4 所示(见下页)。在计算孤立填隙原子的缺陷形成能时,要找到其最佳的填隙位置,使其在此位置形成的缺陷形成能最低。此次计算寻找了几处填隙位置,但计算结果表明,缺陷具有最小的缺陷形成能的位置是一样的,填隙原子会与周围的 2 个磷原子和 4 个氧原子构成八面体。从表 4 中可以看出,磷填隙的缺陷形成能最小,反位磷的缺陷形成能也较小。但孤立的点缺陷形成是没有意义的,P—O 键是共价键,磷又与两类氧原子形成的四面体具有强的稳定性,所以,较 Y—O 键需要很高的能量才能断裂,这也就解释了磷原子(P)的弗伦克尔缺陷很难形成。本文对钇原子和氧原子的

弗伦克尔缺陷形成能的计算结果表明:在晶体 YPO₄ 中氧空位和氧的弗伦克尔缺陷的缺陷形成能是最低的,相对其他缺陷更容易形成,同时氧原子的弗伦克尔缺陷是该晶体的主要缺陷。

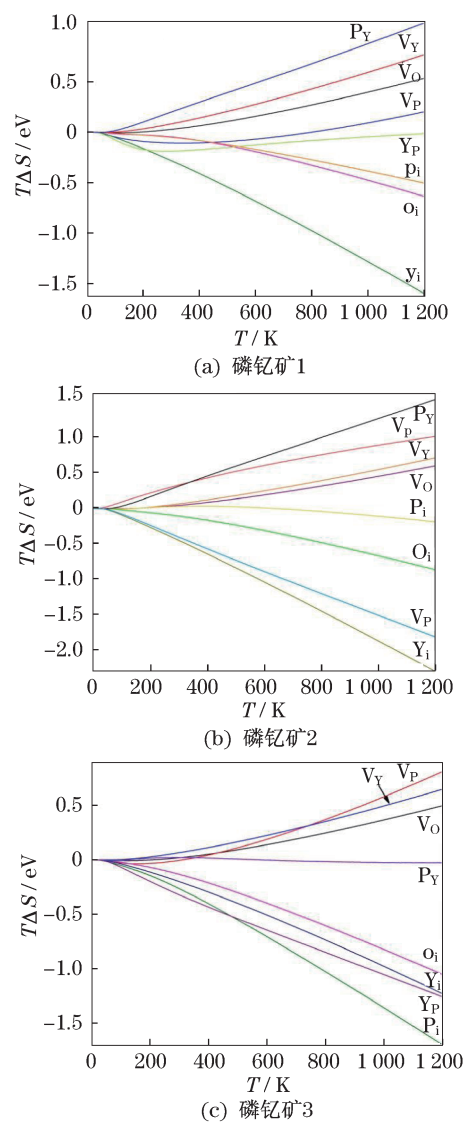


图 2 振动熵在不同温度下对“磷钇矿 1”、“磷钇矿 2”和“磷钇矿 3”的本征点缺陷形成能的影响

Fig.2 Effect of vibrational entropy imposing on the intrinsic point defect formation energies in Xenotime 1, Xenotime 2 and Xenotime 3

表4 晶体 YPO_4 的本征点缺陷的缺陷形成能
Tab.4 Calculated defect energy of YPO_4 crystal

点缺陷	E/eV	点缺陷	E/eV	弗伦克尔缺陷	E/eV
$\text{V}_\text{Y}^{\bullet\bullet}$	25.29	$\text{Y}_\text{i}^{\bullet\bullet}$	-9.29	Y	8.12
$\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$	11.38	$\text{O}_\text{i}^{\bullet\bullet}$	-1.97	O	4.71
$\text{V}_\text{P}^{\bullet\bullet}$	86.05	$\text{P}_\text{i}^{\bullet\bullet}$	-51.11		
$\text{Y}_\text{P}^{\bullet\bullet}$	58.53	$\text{P}_\text{Y}^{\bullet\bullet}$	-35.47		

3 结 论

采用3组不同的势参数,通过计算得到磷酸钇晶体的结构参数、弹性常数和本征点缺陷的振动熵.采用3组势参数计算得到的 YPO_4 晶体结构参数与实验值较吻合.计算得到的 YPO_4 晶体的弹性常数表明,晶体 YPO_4 在(100)方向的抗应变能力是最强的.由晶体 YPO_4 的本征点缺陷振动熵的结果了解到:振动熵对本征点缺陷形成能的影响是不能忽略的,尤其是在高温条件下.从模拟计算 YPO_4 晶体的本征点缺陷的缺陷形成能结果可知,氧空位和氧的弗伦克尔缺陷在晶体中相对其他缺陷更容易形成.

参考文献:

- [1] LAI H, BAO A, YANG Y M, et al. UV luminescence property of $\text{YPO}_4 : \text{RE}$ ($\text{RE} = \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(1): 282 - 286.
- [2] RAMBABU U, MUNIRATHNAM N R, PRAKASH T L, et al. Emission spectra of $\text{LnPO}_4 : \text{RE}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$; $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$ and Ce) powder phosphors [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78(1): 160 - 169.
- [3] URUSOV V S, GRECHANOVSKY A E, EREMIN N N. Radiation resistance of the xenotime YPO_4 from the computer simulation data [J]. Glass Physics and Chemistry, 2012, 38(1): 55 - 62.
- [4] 王达君. 稀土离子系列掺杂的晶体的电子结构和 $4f \rightarrow 5d$ 激发能的计算 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2009.
- [5] KAHOUADJI B, GUERBOUS L, LAMIRI L, et al. Structural and optical properties of Ce^{3+} doped YPO_4 : nanophosphors synthesis by sol gel method [J]. International Scholarly and Scientific Research & Innovation, 2014, 8(4): 683 - 641.
- [6] DU G H, KAN X Y, HAN Y B, et al. Structure and luminescence of $\text{YPO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ microflowers [J]. Materials Letters, 2012, 74: 229 - 231.
- [7] HUANG J S, GAO R, LU Z G, et al. Sol-gel preparation and photoluminescence enhancement of Li^+ and Eu^{3+} co-doped YPO_4 nanophosphors [J]. Optical Materials, 2010, 32(9): 857 - 861.
- [8] WISNIEWSKI D, TAVERNIER S, DORENBOS P, et al. VUV scintillation of $\text{LuPO}_4 : \text{Nd}$ and $\text{YPO}_4 : \text{Nd}$ [J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2002, 49(3): 937 - 940.
- [9] WISNIEWSKI D, TAVERNIER S, WOJTOWICZ A J, et al. $\text{LuPO}_4 : \text{Nd}$ and $\text{YPO}_4 : \text{Nd}$ -new promising VUV scintillation materials [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2002, 486(1/2): 239 - 243.
- [10] WANG D W, HUANG S H, YOU F T, et al. Scintillation properties of $\text{YPO}_4 : \text{RE}$ ($\text{RE} = \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ or Nd^{3+}) [J]. Chinese Physics C, 2009, 33(11): 1019 - 1022.
- [11] LIU Q, SU Y G, YU H S, et al. YPO_4 nanocrystals: preparation and size-induced lattice symmetry enhancement [J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(4): 495 - 500.
- [12] DI W H, WANG X J, CHEN B J, et al. Preparation, characterization and VUV luminescence property of $\text{YPO}_4 : \text{Tb}$ phosphor for a PDP [J]. Optical Materials, 2005, 27(8): 1386 - 1390.
- [13] DICK Jr B G, OVERHAUSER A W. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals [J]. Physical Review, 1958, 112(1): 90 - 103.
- [14] GALE J D. GULP: a computer program for the symmetry-adapted simulation of solids [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1997, 93(4): 629 - 637.
- [15] GRIMES R W, CATLOW C R A, STONEHAM A M. Quantum-mechanical cluster calculations and the Mott-Littleton methodology [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1989, 85(5): 485 - 495.
- [16] GAO F, XIAO H Y, ZHOU Y G, et al. Ab initio study of defect properties in YPO_4 [J]. Computational Materials Science, 2012, 54: 170 - 175.
- [17] 夏贯芳, 刘廷禹, 张涵, 等. 硅酸镨晶体本征缺陷和力学性质的研究 [J]. 人工晶体学报, 2013, 42(12): 2691 - 2695.
- [18] WILLIFORD R E, DEVANATHAN R, WEBER W J. Computer simulation of displacement energies for several ceramic materials [J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 1998, 141: 94 - 98.
- [19] 李妍, 刘廷禹, 赵朝珍. 磷酸镨晶体物理性质及本征点缺陷的研究 [J]. 人工晶体学报, 2012, 41(5): 1366 - 1370.
- [20] 马昌敏, 刘廷禹, 常秋香, 等. ZnO 和 ZnS 本征点缺陷的理论研究 [J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(5): 932 - 937.

(编辑: 石 瑛)