

# 不同荷电态替位缺陷 $S_p$ 对磷酸二氢钾 激光损伤的影响\*

王坤鹏<sup>†</sup> 闫石

(国家材料服役安全科学中心(筹), 北京科技大学, 北京 100083)

(2009年12月23日收到; 2010年12月6日收到修改稿)

采用第一性原理方法计算了  $KH_2PO_4$  (KDP) 晶体中各种荷电态的硫取代磷替位缺陷( $S_p$ )的几何弛豫构型及电子结构. 讨论了该缺陷形成后电荷密度的重新分布、相应的电子态密度、能带结构等性质. 主要结果为: 虽然中性态、 $\pm 1$  以及  $+2$  荷电态的  $S_p$  替位缺陷并没有在带隙中形成占据态, 但它们削弱了  $SO_4$  基团与周围原子的结合力, 从而形成相对孤立的  $SO_4$  基团, 相对于无缺陷晶体而言, 这种局域松散的结构有利于杂质原子的填隙, 因而会间接地影响该材料的抗激光损伤能力.  $-2$  荷电态的  $S_p$  替位缺陷则在带隙中形成能够容纳 4 个电子的未占据态, 使 KDP 晶体的带隙大大降低, 提高了光吸收能力, 降低了激光损伤阈值, 同时该荷电态导致  $SO_4$  四面体畸变严重, 甚至使得周围的两个 O—H 键断裂, 从而造成微结构的几何损伤. 以上结果清楚地阐明了硫酸根影响 KDP 激光损伤阈值的微观物理背景.

**关键词:** 光学材料, 晶体缺陷, 激光损伤, 第一性原理计算

**PACS:** 74.62.Dh, 61.72.Yx, 71.15.-m, 81.10.-h

## 1. 引言

在一定温度下, 任何材料中都会存在一定浓度的点缺陷(或称热缺陷), 它可能直接影响材料的电学、热学、光学甚至力学等性质. KDP 晶体是一种宽带隙绝缘体, 相比金属和半导体而言, 点缺陷浓度较低. 理论计算表明, 完美 KDP 晶体的激光损伤阈值约为  $450 \text{ J/cm}^2$ , 而实际 KDP 晶体的测量值仅为  $10\text{—}35 \text{ J/cm}^2$ , 降低了一个数量级之多<sup>[1]</sup>, 这是由于缺陷的存在, 大大降低了抗激光损伤阈值. 不同缺陷对激光损伤具有不同程度的贡献. 研究各种缺陷对 KDP 损伤的影响, 找到光损伤的关键因素, 是目前急需搞清楚的问题. Liu<sup>[2,3]</sup> 运用基于密度泛函理论的从头计算方法研究了 KDP 材料中的氢点缺陷以及空位氧点缺陷, 并阐明了这些点缺陷对该材料激光损伤的影响. 本文作者也曾利用第一性原理方法研究了 KDP 晶体中可能存在的点缺陷及存在形式, 对几种重要点缺陷进行了较为详细的研究, 分析了它们对激光损伤的影响, 得

出了一些有价值的结论<sup>[3-7]</sup>. 如研究了各种荷电态间隙氧的电子及几何结构, 提出了间隙氧诱导的三步损伤微观物理机制, 计算结果与文献[3]的实验结果相符合.

KDP 晶体是由  $PO_4^{2-}$  阴离子基团通过氢键连接起来的三维骨架型氢键体系, 而硫酸根是 KDP 晶体中的重要杂质阴离子, 它在 KDP 晶体中主要以  $SO_4$  四面体的形式存在, 因而会在晶体生长过程中取代部分  $PO_4$ , 从而形成所谓的硫取代磷替位缺陷( $S_p$ ). 实验发现, 溶液中硫酸根的存在会使 KDP 晶体的激光损伤阈值和光学均匀性降低<sup>[8]</sup>, 因而研究该缺陷的性质以及降低激光损伤阈值的物理背景, 对于提高 KDP 晶体的抗激光损伤性能, 具有重要实际意义.

本文运用第一性原理方法详细研究了 KDP 晶体中各种荷电态的硫取代磷替位缺陷( $S_p$ )的电子结构及弛豫构型, 讨论了该缺陷形成后电荷密度的重新分布、相应的电子态密度、能带结构等性质, 从原子层次阐明了硫酸根阴离子对 KDP 晶体激光损伤的影响.

\* 教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-08-0722)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: kpwang@ustb.edu.cn

## 2. 计算方法

本文采用基于密度泛函理论(DFT)的第一原理从头计算程序 Castep<sup>[9]</sup>,用正则守恒的第一原理赝势<sup>[10]</sup>,平面波展开晶体波函数,GGA-PBE 梯度校正函数<sup>[11]</sup>,来研究 KDP 晶体中的荷电态 S<sub>p</sub> 点缺陷.计算前对 KDP 单胞作能量截断半径( $E_{\text{cutoff}}$ )及倒易空间  $k$  点网格划分做能量收敛测试,从而确定  $E_{\text{cutoff}}$  取为 680 eV,使能量收敛精度达到 1 meV/atom,倒空间  $k$  点网格取为  $2 \times 2 \times 2$  (Monkhorst - Pack Scheme)即可满足收敛要求,这样才能保证结果真实可靠.使用 Density-Mixing 共轭梯度法对体系做能量最小化,之后进行 Hellmann-Fynman 力的计算,不断依据此力调整体系中各原子的位置直至达到设定的收敛要求,以上计算方法见文献[4].

为减小缺陷之间的相互作用,我们采用超晶胞 (supercell)方法.根据周期边界条件,超晶胞取的越大,缺陷之间相互作用越小,计算结果越准确.但受计算条件的限制,我们不可能取的非常大.本文中计算 S<sub>p</sub> 点缺陷的超晶胞取法为:先取  $2 \times 2 \times 1$  的超晶胞,再将四个角沿  $c$  轴方向对称切掉,即可得出构造缺陷的超晶胞.即此超晶胞的非共线基矢  $A, B, C$  与 KDP 单胞的基矢  $a, b$  的关系为  $A = (a_i + a_j), B = (a_i - a_j), C = ck$ .此超级胞包含 4 个 KDP 分子,共 64 个原子,将其中一个 PO<sub>4</sub> 四面体的 P 用 S 取代,即构成 S<sub>p</sub> 替位缺陷,该缺陷的几何弛豫构型如图 1 所示.

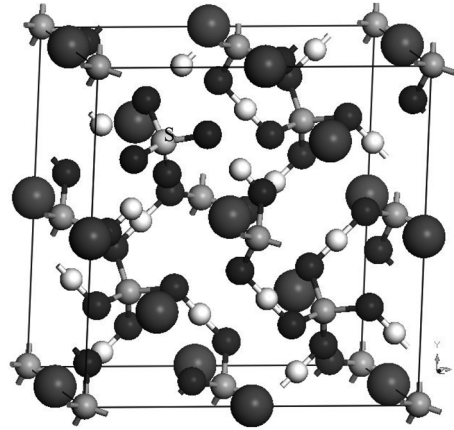


图1 S 取代 P 替位点缺陷的几何弛豫构型

## 3. 结果与讨论

表 1 列出 0, ±1 以及 ±2 荷电态下 S<sub>p</sub> 替位缺陷几何弛豫后的成键信息,包括键长和重叠布居等.由表 1 可以看出:0, ±1 和 +2 荷电态引起 SO<sub>4</sub> 四面体点阵畸变并收缩,各原子之间的成键情况变化较小;相比完美 KDP 的 P—O 键,S—O 键长减小约 0.34 Å,而 S<sub>p</sub> 附近的四个 O—H 键长则增加约 0.33 Å;值得注意的是:−2 荷电态对局域结构造成较大影响,如 S<sub>p</sub> 附近的四个 O—H 键长分别增大 1.43 Å,0.24 Å,1.72 Å 以及 0.33 Å,其中 O11-H3 和 O15-H6 的重叠布居减小到 −0.22,可见 SO<sub>4</sub> 四面体畸变严重,甚至使得周围的两个 O—H 键断裂,进而造成微结构的几何损伤.

表 1 各种荷电态 S 取代 P 替位缺陷几何弛豫参数.其中键长单位:Å,重叠布居单位:

1e1.对于完美四方相 KDP 晶体,P—O 键长和重叠布居分别为 1.52 Å 和 0.65 1e1.O—H 键长和重叠布居分别为 1.203 Å 和 0.40 1e1

	键长/重叠布居				
	+2	+1	0	-1	-2
S-O11	1.47669/0.60	1.47829/0.60	1.48213/0.58	1.48726/0.56	1.46651/0.60
S-O12	1.47695/0.60	1.47825/0.60	1.48246/0.58	1.48738/0.56	1.50333/0.51
S-O15	1.47665/0.60	1.47822/0.60	1.48256/0.58	1.48738/0.56	1.44535/0.65
S-O16	1.47674/0.60	1.47824/0.60	1.48242/0.58	1.48727/0.56	1.50677/0.52
O11-H3	1.54097/0.16	1.53263/0.17	1.53402/0.17	1.53309/0.17	2.63260/−0.02
O12-H16	1.54076/0.16	1.53253/0.17	1.53436/0.17	1.53354/0.17	1.44031/0.22
O15-H6	1.54103/0.16	1.53251/0.17	1.53412/0.17	1.53335/0.17	2.92938/−0.02
O16-H5	1.54141/0.16	1.53274/0.17	1.53387/0.17	1.53327/0.17	1.53697/0.19

在 KDP 晶体中,氧具有较强的电负性,它将夺取近邻 P 原子及 H 原子的电子,从而形成稳定的共价和氢键结构.完美 KDP 晶体中 O, P, H 以及 K 原子的有效电荷的计算值分别为 −1.02, 2.23, 0.34 以及 1.17 1e1. S<sub>p</sub> 替位点缺陷的引入将会使近邻原

子的有效电荷发生变化,从而改变其成键信息.表 2 给出不同荷电态下 S<sub>p</sub> 点缺陷近邻各原子的穆林电荷布居分析结果.由表 2 数据可以看出:不同荷电态 S<sub>p</sub> 点缺陷中的 S 有效电荷均有所增大,如 0, +1, +2, −1 以及 −2 荷电态分别增大 0.04, 0.07, 0.08,

0.01 以及  $0.09 |e|$ ; 相比于完美 KDP,  $0, \pm 1$  荷电态点缺陷附近四个 O 的有效电荷均减小约  $0.07 |e|$ ,  $+2$  荷电态点缺陷的附近四个 O 有效电荷均减小约  $0.09 |e|$ , 而对于  $-2$  荷电态时, 该点缺陷附近四个 O 的有效电荷变化则较大, 如 O11 和 O16 原子的有效电荷均减小了约  $0.03 |e|$ , O12 原子的有效电荷减小了  $0.04 |e|$ , 而 O15 的有效电荷则减小了  $0.06 |e|$ . 对于点缺陷附近的四个 H 原子来讲, 不同荷电态对其有效电荷的影响与 O 原子类似, 即  $0, \pm 1$  以及  $+2$  荷电态时, H 的有效电荷均增

大约  $0.04 |e|$ , 这是由于: S 虽然比 P 多一个外层电子, 但其电负性更强, O 难以从 S 夺到更多的电子, 反而有失电子于 S 的趋势, 因此 O 只能从近邻 H 夺电子, 以弥补其缺电子性. 而当  $-2$  荷电态时, H3 和 H6 原子有效电荷却减小到  $-0.38$  和  $-0.52$ , 与上述 O11-H3 和 O15-H6 的键长和重叠布居分析一致. 由以上分析可知, 从微结构上来讲,  $-2$  荷电态下的  $SO_4$  四面体畸变最为严重, 甚至造成了局域化学键断裂.

图2(a)为完美KDP晶体的总电子态密度, 图2

表2 相关原子的有效电荷. 对于完美四方相 KDP 晶体, 氢、氧和磷原子的有效电荷分别为  $0.34 |e|$ ,  $-1.02 |e|$  和  $2.23 |e|$

	+2	+1	0	-1	-2
S	2.31	2.30	2.27	2.24	2.32
O11(H3)	-0.93(0.38)	-0.95(0.38)	-0.95(0.38)	-0.95(0.37)	-0.99(-0.38)
O12(H16)	-0.93(0.38)	-0.95(0.38)	-0.95(0.38)	-0.95(0.37)	-0.98(0.38)
O15(H6)	-0.93(0.38)	-0.95(0.38)	-0.95(0.38)	-0.95(0.37)	-0.96(-0.52)
O16(H5)	-0.93(0.38)	-0.95(0.38)	-0.95(0.38)	-0.95(0.37)	-0.99(0.39)

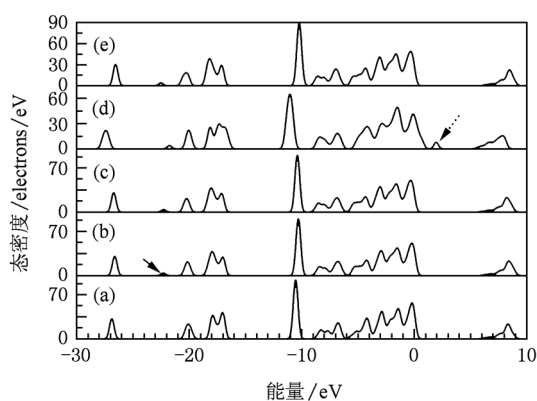


图2 (a)完美;(b)中性;(c)  $-1$ ; (d)  $-2$ ; (e)  $+2$  荷电态  $S_p$  点缺陷的总电子态密度. 引入的占据态用实箭头标出, 虚箭头表示引入的未占据态

(b) — (e) 为各种荷电态的含  $S_p$  替位缺陷 KDP 晶体的总电子态密度. 从图中可以看出:  $0, \pm 1$  以及  $+2$  荷电态在 KDP 的带隙中不会引入缺陷态, 但在价带中引入一个占据态, 如图 2(b) 中箭头所示. 它们位于费米面以下  $-22.3 \text{ eV}$ , 该占据态主要来源于  $SO_4$  基团各原子的 s 态, 该占据态的波函数如图 3(a) 所示.  $-2$  价荷电态在 KDP 的带隙中引入一个能够容纳 4 个电子的未占据态, 它位于费米面上方  $1.96 \text{ eV}$ , 该未占据态的轨道波函数如图 3(b) 所示, 即主要来源于  $SO_4$  基团各原子的 p 未成键态. 该缺陷态使 KDP 晶体的带隙由  $5.9 \text{ eV}$  降低到了  $1.96 \text{ eV}$ , 从而使该晶体抗紫外光能力大大降低, 同时我们也可以看出, 该  $SO_4$  基团畸变较严重, 其中一个

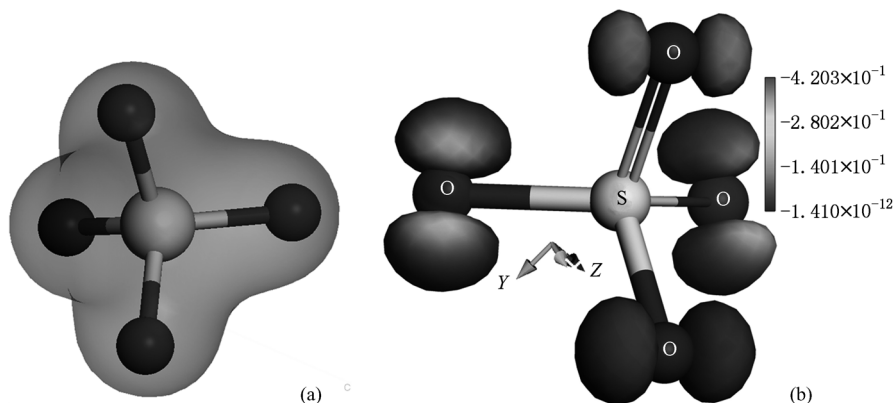


图3 (a)  $0, \pm 1$  以及  $+2$  价荷电态  $S_p$  替位缺陷在 KDP 价带中引入的占据态的轨道波函数; (b)  $-2$  价荷电态  $S_p$  替位缺陷在 KDP 带隙中引入的缺陷态的轨道波函数

S—O 键长相对于完美晶体而言由 1.52 Å 减小至 1.44 Å, 从而形成双键结构.

图 4 为中性荷电态下的 P 和 S 原子的分波态密度, 可以看出, S 的 s, p 轨道电子位于价带深处, 而 P 的 s, p 轨道电子能量相对要高一些. 正像我们从 S 原子和 P 原子的电荷密度云图所看到的一样 (图

略), S 与周围四个 O 的电子云重叠 (即 overlap population) 更大, 因而形成更强的共价键, 同时削弱了 SO<sub>4</sub> 近邻的四个氢键, 使得 S<sub>p</sub> 点缺陷周围晶格及电子结构发生轻微畸变.

#### 4. 结 论

通过平面波赝势法对 KDP 晶体中硫取代磷的电子结构及弛豫构型进行了理论计算, 讨论了该缺陷形成后电荷密度的重新分布、相应的电子态密度、能带结构等性质. 中性, +1, +2 以及 -1 荷电态没有在带隙中引入缺陷态, -2 荷电态在价带上方 1.95 eV 处引入了能够容纳 4 个电子的未占据态, 使 KDP 的带隙大大降低, 增大了特定波长的光吸收, 从而降低了该材料的激光损伤阈值.

作者对山东大学晶体材料研究所房昌水、许心光教授, 中科院固体物理所刘长松教授在研究中的帮助表示感谢.

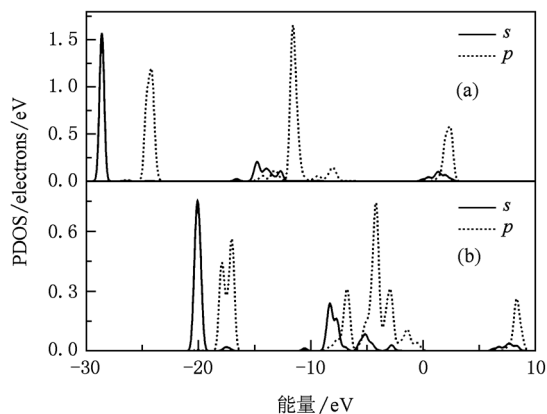


图 4 (a) P 原子的分波态密度; (b) S 原子的分波态密度

- [1] Negres R A, Kucheyev S O, DeMange P, Bostedt C, Buuren T V, Nelson A J, Demos S G 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 171107
- [2] Liu C S, Hou C J, Kioussis N, Demos S G, Eadousky H B 2005 *Phys. Rev. B* **72** 134110
- [3] Wang K P, Fang C S, Zhang J X, Liu C S, Boughton R I, Wang S L, Zhao X 2005 *Phys. Rev. B* **72** 184105
- [4] Wang K P, Fang C S, Zhang J X, Liu C S 2006 *J. Cryst. Growth* **287** 478
- [5] Wang K P, Fang C S, Zhang J X, Yu W T 2005 *High Power Laser and Particle Beams* **17** 1523 (in Chinese) [王坤鹏、房昌水 2005 强激光与粒子束 **17** 1523]
- [6] Wang K P, Fang C S, Zhang J X, Yu W T, Wang S L, Gu Q T, Sun X 2006 *High Power Laser and Particle Beams* **18** 583 (in Chinese) [王坤鹏、房昌水 2006 强激光与粒子束 **18** 583]
- [7] Wang K P, Fang C S, Zhang J X, Yu W T, Wang S L, Gu Q T, Sun X 2006 *High Power Laser and Particle Beams* **18** 1311 (in Chinese) [王坤鹏、房昌水 2006 强激光与粒子束 **18** 1311]
- [8] Zhang J Q, Wang S L, Fang C S, Sun X, Gu Q T, Wang K P, 2005. *Function Materials* **36** 1505 (in Chinese) [张建芹、王圣来 2005 功能材料 **36** 1505]
- [9] Stumpf R, Gonze X, Scheffler M 1990 *Fritz-Haber-Institut Research Report* 1990
- [10] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [11] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

## S substituting for P point defect-induced laser damage in KDP crystals \*

Wang Kun-Peng<sup>†</sup> Yan Shi

(National Center for Materials Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 23 December 2009; revised manuscript received 6 December 2010)

### Abstract

In this paper, we present the *ab initio* calculations of S substituting for P point defects ( $S_p$ ) in KDP crystal. The electronic structure and the relaxing configuration of  $S_p$  are studied. The properties of density of states and band structure of KDP with  $S_p$  are discussed. The  $S_p$ 's in neutral,  $\pm 1$ , and  $+2$  charge states lead to the formation of an isolated  $SO_4$  in KDP and no defect state appearing in the energy gap. However,  $S_p$  in the  $-2$  charge states induces defect states in the energy gap and therefore laser-induced damage threshold will be reduced.

**Keywords:** KDP crystals, S substituting for P point defects, laser-induced damage, *ab initio*

**PACS:** 74.62.Dh, 61.72.Yx, 71.15.-m, 81.10.-h

---

\* Project supported by the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-08-0722).

<sup>†</sup> E-mail: kpwang@ustb.edu.cn