

密度泛函理论研究 ZnGeP₂ 晶体中缺陷的 稳定性及迁移机制*

马天慧^{1)†} 雷作涛²⁾ 张晓萌¹⁾ 付秋月¹⁾

布和巴特尔¹⁾ 朱崇强²⁾ 杨春晖²⁾

1) (黑龙江工程学院材料与化学工程学院, 哈尔滨 150050)

2) (哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨 150001)

(2022 年 4 月 2 日收到; 2022 年 7 月 7 日收到修改稿)

ZnGeP₂ 晶体是 3—5 μm 中红外激光输出的最好频率转换材料, 可实现激光器的全固态化和大功率输出. 但在 8—12 μm 处由于本征缺陷导致的吸收带与光参量振荡器的抽运波长交叠, 限制了光参量振荡器的应用性能, 使其无法实现远红外激光输出. 本论文采用密度泛函理论讨论了 ZnGeP₂ 晶体 6 种缺陷结构的形成能与缺陷迁移机制. 结果表明 V_P 和 V_{Ge} 两种缺陷结构较难形成, V_{Zn}⁻, Zn_{Ge}, Ge_{Zn}⁺ 和 Ge_{Zn} + V_{Zn} 四种缺陷容易形成. 当 Ge 原子微富余 Zn 原子, 温度为 10 K, 500 K 和 600 K 时, V_{Zn}⁻ 形成能小于 Ge_{Zn}⁺, 当温度为 273 K 和 400 K 时, Ge_{Zn}⁺ 形成能小于 V_{Zn}⁻. 晶体的体积膨胀率与缺陷形成能的关系为负相关, 即晶体体积膨胀率越大, 缺陷形成能越低. 差分电荷密度分析显示 Ge_{Zn} 和 V_{Zn} + Ge_{Zn} 两种缺陷结构中原子间电子云密度增强, 空位缺陷 (V_{Zn} 和 V_{Ge}) 与反位缺陷 (Ge_{Zn} 和 Zn_{Ge}) 结合形成联合缺陷后, 空位缺陷格点处电子云密度增强. 当温度为 10 K 时, ZnGeP₂ 晶体的吸收光谱显示 V_{Ge}, V_{Zn}, Zn_{Ge} 和 Ge_{Zn} 四种缺陷结构在 0.6—2.5 μm 有较明显吸收. V_{Zn} 的迁移能最低, V_{Ge} 迁移能最高. V_P 在迁移过程中迁移能与空间位阻有关, 而 V_{Ge} 和 V_{Zn} 的迁移能与原子间距离有关.

关键词: 缺陷结构, 光学性能, ZnGeP₂, 中远红外晶体

PACS: 71.15.Mb, 71.15.Pd, 71.22.+I, 71.90.+q

DOI: 10.7498/aps.71.20220610

1 引言

ZnGeP₂ (简称 ZGP) 晶体是目前通过频率转换产生中、远红外激光输出的最好的非线性光学材料之一, 利用光参量振荡 (OPO)、差频产生 (DFG) 以及光参量放大 (OPA) 等技术可实现中红外波段 (3—5 μm) 和远红外波段 (8—10 μm) 的可调谐连续激光输出^[1,2]. 其在民用和国防领域均具有非

常突出的应用: 民用领域的应用包括红外激光诊疗、痕量气体监测、远距离化学传感、深空探测、工业生产过程检测和油田开采等; 国防领域的应用包括红外激光干扰对抗、红外遥感、激光雷达、战场中生化武器甄别和作战目标仿真模拟等. 但 ZnGeP₂ 晶体由于本征的点缺陷引起的光吸收和光散射, 导致 8—12 μm 处存在严重的双光子吸收, 远红外激光输出效率较低^[3-5]. 因此有必要对 ZnGeP₂ 晶体缺陷结构进行深入研究.

* 国家自然科学基金 (批准号: 52172002)、黑龙江省科学基金项目 (批准号: LH2019E079, YQ2020B002)、黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目 (批准号: 2021GJ03)、中央支持地方高校改革发展资金人才培养项目 (批准号: 2021GSP13) 和黑龙江省重点研发计划指导类项目 (批准号: GZ20210140) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: matianhui1972921@163.com

ZnGeP₂ 晶体在合成和单晶生长中由于组分挥发, 易形成空位点缺陷. ZnGeP₂ 晶体中的缺陷类型可分为受主缺陷和施主缺陷两种类型, Rakowsky 等^[6]、Halliburton 等^[7] 和 Gehlhoff 等^[8] 分别利用电子顺磁共振 (EPR) 和电子-核双共振验证了 ZnGeP₂ 晶体存在受主缺陷 Zn 空位 (V_{Zn})、Ge 空位 (V_{Ge}) 和 Zn 占 Ge 位 (Zn_{Ge}), 受主缺陷是造成近红外吸收和能带边附近吸收的主要原因, 其缺陷浓度 10¹⁹—10²⁰ cm⁻³. 实验表明 ZnGeP₂ 晶体含有的载流子浓度达到 10¹⁰—10¹² cm⁻³, 所以晶体中一定还存在大量的施主缺陷来补偿受主缺陷. Giles 等^[9]、Setzler 等^[10] 和 Gehlhoff 等^[11,12] 分别利用 EPR 数据证实了 ZnGeP₂ 晶体存在施主缺陷 P 空位 (V_P) 和阳离子反位缺陷 Ge_{Zn}.

Jiang 等^[13,14] 采用基于第一性原理的全势能线性组合法 (FP-LMTO), 以费米能级为自变量, 计算了 ZnGeP₂ 晶体中带有不同电荷的 V_P, V_{Ge}, V_{Zn}, Zn_{Ge} 和 Ge_{Zn} 缺陷的生成能, 发现 V_{Ge} 和 V_P 的生成能较高, V_{Zn} 和 Ge_{Zn} 缺陷的生成能较低, V_{Zn} 与 Zn_{Ge} 复合缺陷不稳定. Jiang 等^[15] 利用密度泛函理论和 Hartree-Fock 方法研究了 V_{Zn} 在 Jahn-Teller 畸变中的自相互作用.

目前, ZnGeP₂ 晶体的主要生长方法有垂直布里奇曼法和水平梯度冷凝法, 缺陷结构的研究方法有电子顺磁共振、电子-核双共振、光学吸收、光致发光和霍尔效应等, 消除或降低缺陷的方法有热退火、高能电子束或 γ 射线照射. ZnGeP₂ 晶体的缺陷结构是一个庞大且复杂的体系, 由于晶体的生长方法、生长条件以及研究缺陷条件的不同, 都会造成研究结果的差异. 随着理论计算的不断发展和完善, 通过计算机模拟研究 ZnGeP₂ 晶体的缺陷结构不但可以验证实验结果, 而且对实验研究提供可靠的理论指导. 本论文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了 ZnGeP₂ 晶体六种缺陷结构 (V_P, V_{Ge}, V_{Zn}, Zn_{Ge}, Ge_{Zn} + V_{Zn} 和 Ge_{Zn}) 的形成能及其与温度的关系. 分析了缺陷超晶胞的差分电荷密度分布、缺陷的迁移机制及不同缺陷结构对晶体光学性能的影响. 这对于建立晶体缺陷结构与性能的关系模型和探索降低缺陷密度的方法具有重要的意义.

2 计算模型与方法

ZnGeP₂ 晶体为四方晶系, 黄铜矿结构, 空间

群 I42d, 是由 2 个简单立方闪锌矿结构派生出来的, GeP₄ 为正四面体结构, ZnP₄ 为稍微变形的四面体结构. 在电子结构和光学性能模拟计算中, 交换-关联能选择广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 方法^[16], 静电势为超软赝势 (USP)^[17,18]. 动力学计算选择 NPT 系综, 即恒定压强和温度, 压强为 1 atm (1 atm = 101.325 kPa), 温度分别设定 10 K, 273 K, 400 K, 500 K 和 600 K. 为了比较缺陷形成能大小, 采用 2 × 1 × 1 超胞计算形成能, 缺陷密度为 1/8, 平面波截断能 310 eV, *k* 点数 3 × 3 × 1. 为更准确比较完美晶格和缺陷晶格原子间的作用力差别, 采用 2 × 1 × 1 超胞计算差分电荷密度分布. 超晶胞光学性能计算导带数为 60.

通过对空位缺陷过渡态的搜索, 获得了 ZnGeP₂ 晶体中 V_P, V_{Ge} 和 V_{Zn} 三种空位缺陷向邻近格点迁移过程中的迁移能, 并找到迁移过程中的过渡态. V_P 迁移能计算采用 2 × 1 × 1 超胞体系, V_{Ge} 和 V_{Zn} 迁移能计算采用 1 × 2 × 2 超胞体系. 空位迁移的过程可以看作是对应原子迁移的一个反过程, 在晶体中空位的邻近原子向空位迁移时必须克服能量势垒才能完成此过程, 这个必须克服的势垒即为空位迁移能, 其计算公式为 $\Delta E = E_2 - E_1$, 式中, E_1 为孤立空位的形成能, E_2 为过渡态能量, ΔE 为空位迁移能.

3 结果与讨论

3.1 ZnGeP₂ 晶体缺陷形成能

根据缺陷形成能计算公式^[19,20], 计算了 ZnGeP₂ 晶体中 V_P, V_{Ge}, V_{Zn}⁻, Zn_{Ge}, Ge_{Zn}⁺ 和 Ge_{Zn} + V_{Zn} 缺陷的形成能:

$$\Delta H_f(X^q) = \frac{1}{N} \left[E(X^q) - E(\text{per}) - \sum n_i \mu_i + q(E_F + E_V + \Delta V) \right],$$

式中, $\Delta H_f(X^q)$ 为含有缺陷的超晶胞形成能, $E(X^q)$ 为含有缺陷的超晶胞总能量, $E(\text{per})$ 为无缺陷超晶胞的总能量, q 为超晶胞所带的电荷, μ_i 为缺陷原子 i 的原子化学势, n_i 为超晶胞中增加或去除 i 原子的个数 (增加为正, 去除为负), E_F 为缺陷超晶胞的费米能级, E_V 为无缺陷晶胞价带顶能量, ΔV 为缺陷超晶胞与无缺陷超晶胞平均静电势之差, N 为超晶胞中原子总数.

图 1 为 ZnGeP_2 晶体 6 种缺陷的形成能与温度的关系曲线. 无缺陷晶体形成能最低, V_P 形成能最高, 其次是 V_{Ge} 和 10 K 时的 Zn_{Ge} 和 Ge_{Zn}^+ , 图 1 总体趋势表明 V_{Zn}^- , Zn_{Ge} , Ge_{Zn}^+ 和 $\text{Ge}_{\text{Zn}} + V_{\text{Zn}}$ 形成能均较低, 形成能越低表明晶体中越容易形成这种缺陷结构, 这一计算结果也与其他理论计算值相一致 [13,14]. 500 K 和 600 K 时的形成能数值相接近, 且数值较低, 表明温度升高有利于缺陷形成. Gehlhoff 等 [12] 通过 EPR 技术证实 ZnGeP_2 晶体在真空条件下随退火温度升高, V_P 和 V_{Zn}^- 的 EPR 信号增强. 在 ZnGeP_2 晶体的制备中, 由于 P 和 Zn 易于挥发, 因此 ZnGeP_2 晶体是富 Ge 体系, 晶体中较少存在 V_{Ge} 和 Zn_{Ge} 缺陷, 而容易形成 V_{Zn}^- 和 Ge_{Zn}^+ 缺陷. 对比 V_{Zn}^- 和 Ge_{Zn}^+ 形成能, 当温度为 10 K, 500 K 和 600 K 时, V_{Zn}^- 形成能小于 Ge_{Zn}^+ , 意味着 Ge 原子微富余 Zn 原子时, 更容易形成 V_{Zn}^- , 而不是 Ge_{Zn}^+ , 当温度为 273 K 和 400 K 时, Ge_{Zn}^+ 形成能小于 V_{Zn}^- , 表明富余的 Ge 原子占据 Zn 原子的格位形成 Ge 的反位置原子.

3.2 ZnGeP_2 缺陷晶胞的体积变化率

图 2 给出了 10—600 K 的 $2 \times 1 \times 1$ 超胞体积变化率 $V(T)/V_0(T)$, $V(T)$ 为 T 温度时含缺陷晶胞体积, V_0 为 T 温度时无缺陷晶胞体积. 图 2 显示晶体体积与温度之间没有严格的规律性, 晶体体积变化率 $V(T)/V_0(T)$ 与温度无关, 但温度升高, 晶体体积有膨胀的趋势. 图 1 和图 2 对比发现, 除 V_{Ge} , 其他 5 种缺陷晶体体积的膨胀率与缺陷形成能负相关, 即形成能越高膨胀率越低, V_P , $V_{\text{Zn}}(10 \text{ K}, 273 \text{ K}, 400 \text{ K})$, $\text{Ge}_{\text{Zn}} + V_{\text{Zn}}(10 \text{ K}, 400 \text{ K})$, $\text{Zn}_{\text{Ge}}(10 \text{ K})$ 和 $\text{Ge}_{\text{Zn}}(10 \text{ K})$ 缺陷晶体体积收缩, 缺陷形成能均较高.

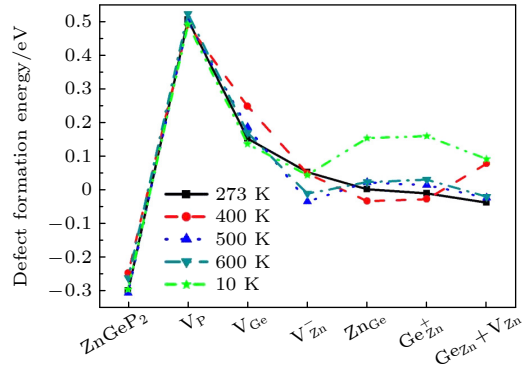


图 1 缺陷形成能与温度的关系曲线

Fig. 1. Dependent curves of defect formation energy and temperature.

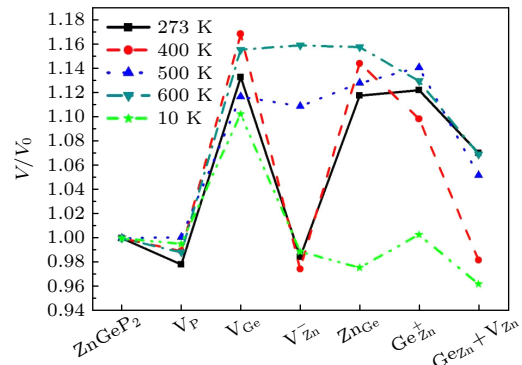


图 2 ZnGeP_2 缺陷晶胞体积变化率

Fig. 2. Volume change rates of defective cells for ZnGeP_2 .

图 3 为 273 K 和 500 K 时 ZnGeP_2 无缺陷晶胞和 V_P 晶胞图, 由图 3 可知, 当产生 P 空位时, 大部分 V_P 邻近的 P—Ge 键和 P—Zn 键键长增大, 导致晶格扭曲, 但是含 V_P 晶胞体积较完美晶胞体积略有减小 (见图 2).

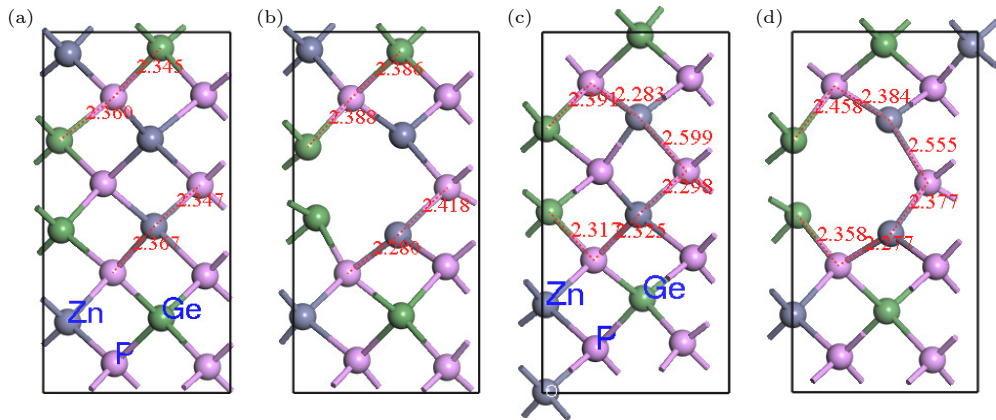


图 3 ZnGeP_2 晶胞 (a) 273 K 完美晶胞; (b) 273 K 时 V_P 晶胞; (c) 500 K 完美晶胞; (d) 500 K 时 V_P 晶胞

Fig. 3. Unit cells of ZnGeP_2 (a) Perfect cell at 273 K; (b) cell containing V_P at 273 K; (c) perfect cell at 500 K; (d) cell containing V_P at 500 K.

表 1 含 Zn_{Ge} 和 Ge_{Zn} 的缺陷晶胞替换元素电荷和对应的键长
Table 1. Charge of substitution element and corresponding bond length of defective cells containing Zn_{Ge} and Ge_{Zn} .

温度/K	元素	电荷	化学键	键长/nm	元素	电荷	元素	电荷	化学键	键长/nm	元素	电荷		
273	无缺陷晶体		Ge4-P6	2.35899	P6	-0.32			Zn9-P8	2.48614	P8	-0.34		
			Ge4-P4	2.35999	P4	-0.36			Zn9-P6	2.50023	P6	-0.4		
			Ge4-P8	2.34575	P8	-0.32	Zn_{Ge}	$Zn9$	0.13	Zn9-P12	2.49713	P12	-0.38	
			Ge4-P3	2.28732	P3	-0.35			Zn9-P11	2.42738	P11	-0.33		
			Zn3-P4	2.31271	P4	-0.36			Ge1-P6	2.69564	P6	-0.36		
			Zn3-P3	2.34784	P3	-0.35	Ge_{Zn}	$Ge1$	0.37	Ge1-P3	2.62636	P3	-0.32	
		Zn3-P6	2.40425	P6	-0.32			Ge1-P8	2.57614	P8	-0.32			
		Zn3-P8	2.46926	P8	-0.32			Ge1-P4	2.51162	P4	-0.35			
	600	无缺陷晶体		Ge4-P6	2.23412	P6	-0.37			Zn5-P8	2.3525	P8	-0.37	
				Ge4-P4	2.34218	P4	-0.32			Zn5-P6	2.65332	P6	-0.32	
				Ge4-P8	2.40672	P8	-0.34	Zn_{Ge}	$Zn5$	0.15	Zn5-P12	2.6305	P12	-0.34
				Ge4-P3	2.34169	P3	-0.31			Zn5-P11	2.54137	P11	-0.36	
			Zn2-P5	2.48759	P5	-0.33			Ge1-P7	2.57682	P7	-0.33		
			Zn2-P7	2.37797	P7	-0.37	Ge_{Zn}	$Ge1$	0.37	Ge1-P5	2.65679	P5	-0.34	
		Zn2-P3	2.3425	P3	-0.31			Ge1-P8	2.56753	P8	-0.33			
		Zn2-P8	2.40251	P8	-0.34			Ge1-P3	2.49967	P3	-0.29			

表 1 所示为 273 K 和 600 K 时完美晶胞与含阳离子反位缺陷晶胞中替换元素电荷和对应的键长. 可以看出无论是 Ge 替换 Zn, 还是 Zn 替换 Ge, 替换后对应的 Zn—P 键和 Ge—P 键均比原来的 Ge—P 键和 Zn—P 键键长增大, 导致晶格变形, 含 Zn_{Ge} 和 Ge_{Zn} 的晶胞体积较完美晶胞体积明显膨胀, 替换后 Zn 的电荷显著增大, Ge 的电荷明显降低, 如 273 K 时, Zn 的电荷由 0.01 增大到 0.13, Ge 的电荷由 0.69 降低为 0.37, 但替换前后 P 的电荷无明显变化.

3.3 $ZnGeP_2$ 缺陷晶胞的差分电荷密度分析

图 4 为 $ZnGeP_2$ 完美晶胞和缺陷晶胞在 (200) 晶面上的差分电荷密度分布图. 与完美晶胞相对比, Ge_{Zn} 和 $V_{Zn}+Ge_{Zn}$ 两种缺陷结构导致 Ge-Ge 和 Ge-Zn 原子间电子云密度显著增大, 表明 Ge 替 Zn 位使得其与周围原子作用力增强. 孤立的空位缺陷 V_{Zn} 和 V_{Ge} , 缺陷格点位置电子云密度降低. 但当空位缺陷与反位缺陷形成联合缺陷后, 空位缺陷格点处电子云密度增强. 比较 V_{Zn} , $V_{Zn}+Ge_{Zn}$ 和 $V_{Zn}+Zn_{Ge}$ 三种缺陷结构, 在 $V_{Zn}+Ge_{Zn}$ 联合缺陷中 Zn 空位格点处电子云密度显著增强, 同样 V_{Ge} , $V_{Ge}+Ge_{Zn}$ 和 $V_{Ge}+Zn_{Ge}$ 相比较, $V_{Ge}+Ge_{Zn}$ 联合缺陷中 Ge 空位格点处电子云密度显著增强.

3.4 $ZnGeP_2$ 缺陷晶胞的光吸收

图 5 为 10 K 时 $ZnGeP_2$ 晶体 6 种缺陷的吸收谱, 其中 V_{Ge} , V_{Zn} , Zn_{Ge} 和 Ge_{Zn} 缺陷在 0.6—2.5 μm 有较明显吸收, 而 V_P 和 $Ge_{Zn} + V_{Zn}$ 缺陷吸收较少, 这与实验测试结果相符合, Setzler 等^[21] 和 Giles 等^[22] 分别采用 EPR 证实 $ZnGeP_2$ 晶体在 1 μm 和 2.2 μm 处的光学吸收是由受主缺陷 V_{Zn} 造成的.

3.5 $ZnGeP_2$ 晶体中的缺陷迁移机制分析

3.5.1 P 空位迁移

图 6 给出 (010) 面 P 原子的位置, 并标记出 P1 原子周围 P2—P9 原子的位置. 表 2 给出 P1 原子空位向 P2—P9 迁移的迁移能和原子间距.

表 2 数据显示迁移能与原子间距离无明显正比例关系, P1-P3 原子间距离最大, 但迁移能并不是最大, 迁移能最大的是 P1-P4 原子; P1-P8 迁移能最小, 原子间距离并不是最小, 原子在迁移过程中空间位阻可能是重要因素.

计算了 P1 原子空位分别向 P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8 和 P9 迁移的正向和反向迁移能, 每一组正向、反向迁移能并不相同. 根据表 2 中数据, P1 原子空位可以向 P3, P6 和 P9 原子位置迁移, 其正向迁移能小于逆向迁移能, 迁移难度顺序为

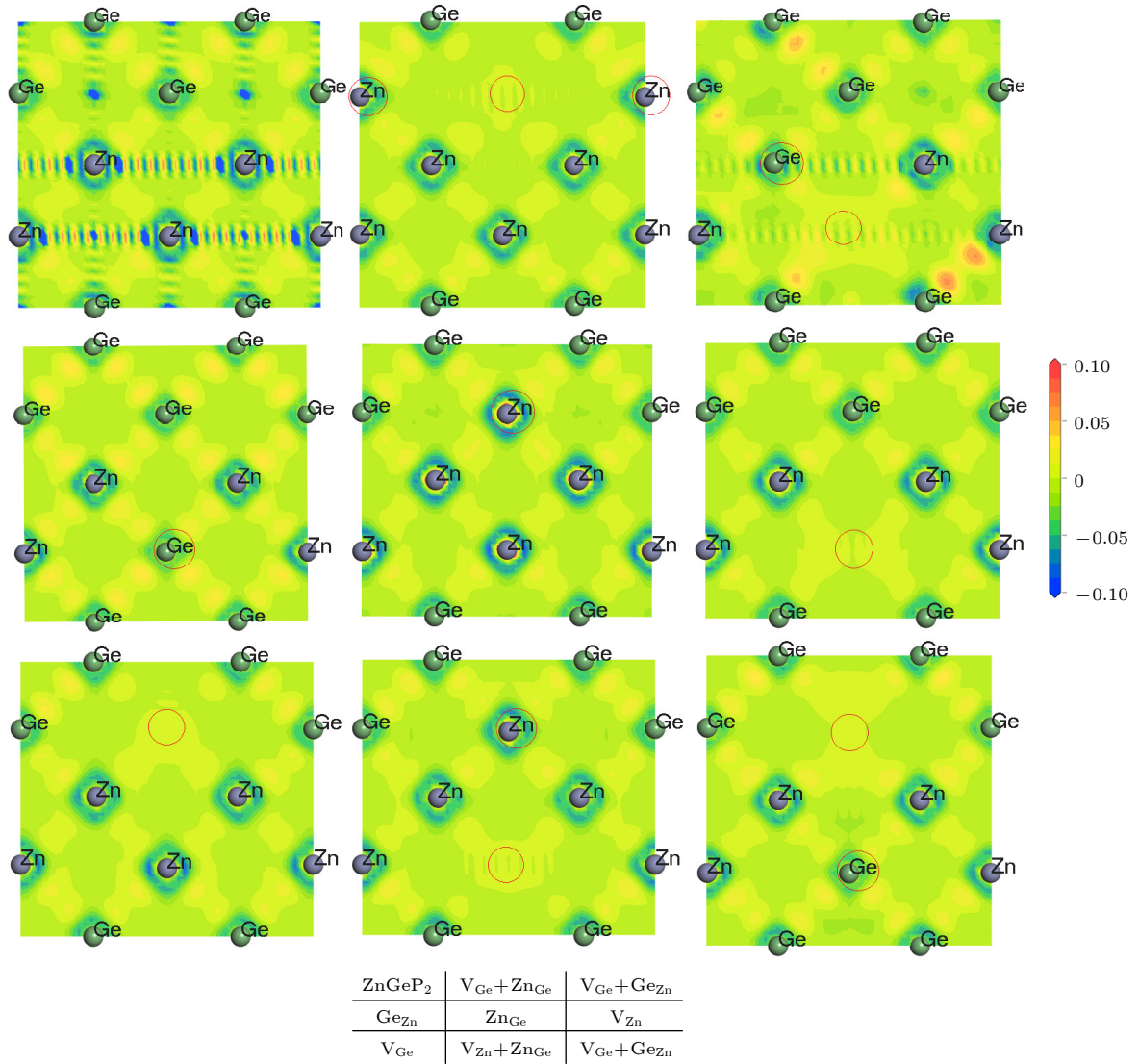


图 4 无缺陷晶胞和含缺陷晶胞 (200) 晶面的差分电荷密度分布图 (红色圆圈为缺陷位置)

Fig. 4. Differential charge density distribution of perfect cells and defective cells for (200) plane (red circles are defect positions).

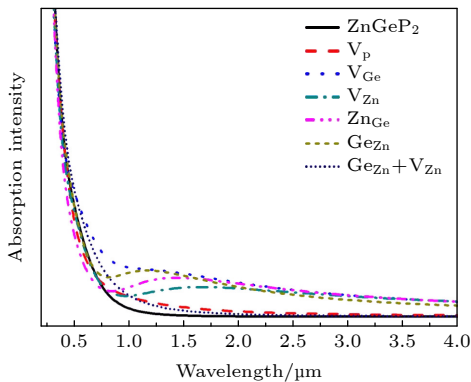


图 5 ZnGeP₂ 缺陷晶胞的吸收谱

Fig. 5. Absorption spectra of defective cells for ZnGeP₂.

P1-P9 > P1-P3 > P1-P6. 剩下 5 种迁移方式倾向于逆向迁移, 迁移难度排序为: P4-P1 > P5-P1 > P2-P1 > P7-P1 > P8-P1. 比较迁移能数据发现

P1-P8 正向和逆向迁移, 迁移能都是最小的, 因此在 ZnGeP₂ 晶体 (010) 面 P 空位的迁移方向为 P1 空位向 P8 迁移或 P8 空位向 P1 迁移. 通过计算找到 8 种迁移方式的过渡态, 图 7 给出 P1-P4, P1-P6, P1-P8 迁移的过渡态.

3.5.2 Ge 空位迁移

采用 1 × 2 × 2 超胞体系研究 Ge 空位迁移机制, 图 8 给出 (100) 面 Zn, Ge, P 原子的位置, 并标记出 Ge1 原子周围 Ge2—Ge8 原子的位置. 表 3 给出 Ge1 原子空位向 Ge2—Ge8 迁移的迁移能和原子间距.

从表 3 可以看出, Ge1-Ge4 原子间距离最大, 迁移能也最大为 5.7—5.8 eV, Ge1-Ge2 原子间距离相对较小, 迁移能也较小为 2.2—2.4 eV 之间.

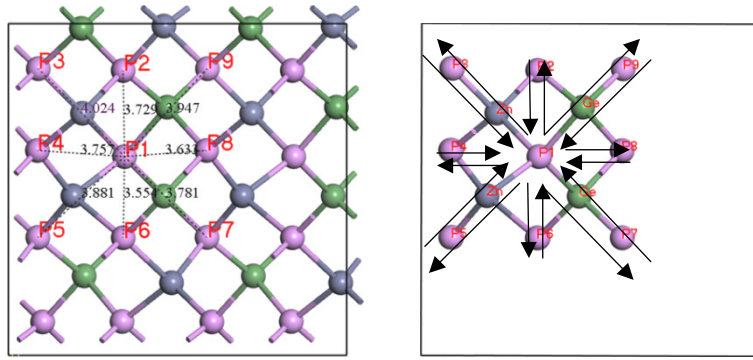


图 6 (010) 面 P 原子标记图 (采用 $2 \times 1 \times 1$ 超胞体系)

Fig. 6. Map of positions of P atoms for (010) plane (super cells of $2 \times 1 \times 1$ are used).

表 2 (010) 面 P 原子间距与迁移能

Table 2. P atomic spacing and migration energy for (010) plane.

原子间距/ (10^{-10} m)	迁移能/eV	原子间距/ (10^{-10} m)	迁移能/eV	原子间距/ (10^{-10} m)	迁移能/eV
P1-P2	3.729	2.48595	P1-P3	4.024	2.54995
P2-P1	3.729	2.45433	P3-P1	4.024	2.74953
P1-P5	3.881	2.75197	P1-P6	3.554	2.28346
P5-P1	3.881	2.67016	P6-P1	3.554	2.66777
P1-P8	3.633	2.08976	P1-P9	3.947	2.68005
P8-P1	3.633	2.01885	P9-P1	3.947	2.87954

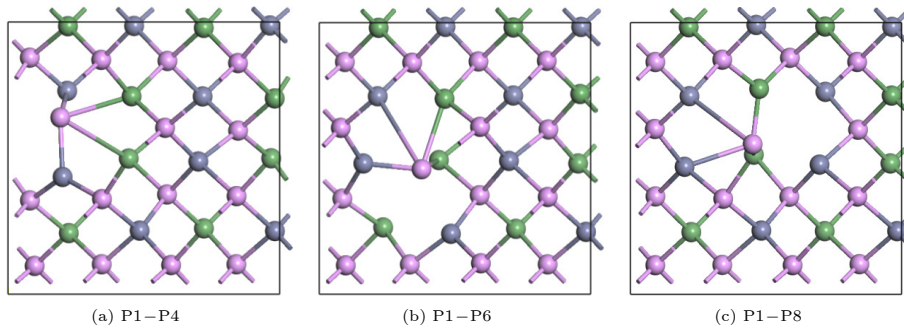


图 7 (010) 面 P1 格点空位向 P4, P6, P8 迁移的过渡态 (a) P1-P4; (b) P1-P6; (c) P1-P8

Fig. 7. Transition states for migrations from P1 vacancy lattice to P4, P6 and P8 lattices for (010) plane: (a) P1-P4; (b) P1-P6; (c) P1-P8.

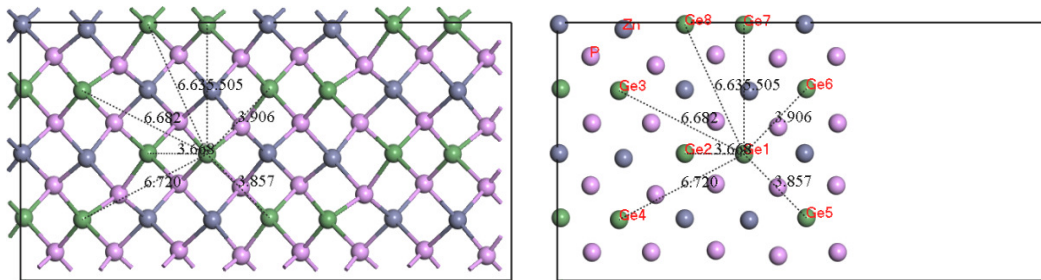


图 8 (100) 面 Ge 原子标记图

Fig. 8. Map of positions of Ge atoms for (100) plane.

通过过渡态搜索, Ge1-Ge2, Ge1-Ge3, Ge1-Ge5, Ge1-Ge6 和 Ge1-Ge8 分别找到对应的过渡态, Ge1-Ge4 和 Ge1-Ge7, 没有找到过渡态, 只找到中间体,

而且这两组迁移能较大, 均大于 5 eV, 表明这两组迁移不能发生. 图 9 给出 ZnGeP_2 晶体 (100) 面 Ge1 格点空位向 Ge2, Ge3, Ge4, Ge7 迁移的过渡

态和中间体. 通过比较迁移能数据发现 Ge1-Ge2 正向和逆向迁移, 迁移能都是最小的, 因此在 ZnGeP₂ 晶体 (100) 面 Ge 空位的迁移方向为 Ge1 空位向 Ge2 迁移或 Ge2 空位向 Ge1 迁移.

3.5.3 Zn 空位迁移

Zn 空位迁移机制研究采用 1×2×2 超胞体系, 图 10 给出 (100) 面 Zn, Ge, P 原子的位置, 并标记

出 Zn1 原子周围 Zn2-Zn8 原子的位置. 表 4 给出 Zn1 原子空位向 Zn2—Zn6 迁移的迁移能和原子间距. 由于 Zn1-Zn7 和 Zn1-Zn8 原子间距离较大, 搜索不到过渡态和中间体, 因此没有计算迁移能.

根据表 4 数据, Zn1-Zn5 和 Zn1-Zn6 原子间距离较大, 迁移能也较大, 并且在搜索过渡态时, 没有找到对应的过渡态, 只找到中间体, 表明这两组迁移不能发生. Zn1-Zn2, Zn1-Zn3 和 Zn1-Zn4 原

表 3 (100) 面 Ge 原子间距与迁移能
Table 3. Ge atomic spacing and migration energy for (100) plane.

原子间距/(10 ⁻¹⁰ m)	迁移能/eV	原子间距/(10 ⁻¹⁰ m)	迁移能/eV	原子间距/(10 ⁻¹⁰ m)	迁移能/eV
Ge1-Ge2	3.668	2.41507	Ge1-Ge3	6.682	4.84944
Ge2-Ge1	3.668	2.16555	Ge3-Ge1	6.682	4.77747
Ge1-Ge5	3.857	2.85194	Ge1-Ge6	3.906	2.67506
Ge5-Ge1	3.857	2.80361	Ge6-Ge1	3.906	2.62691
Ge1-Ge8	6.635	4.50346	Ge7-Ge1	5.505	5.15750
Ge8-Ge1	6.635	4.21664		5.505	5.15696

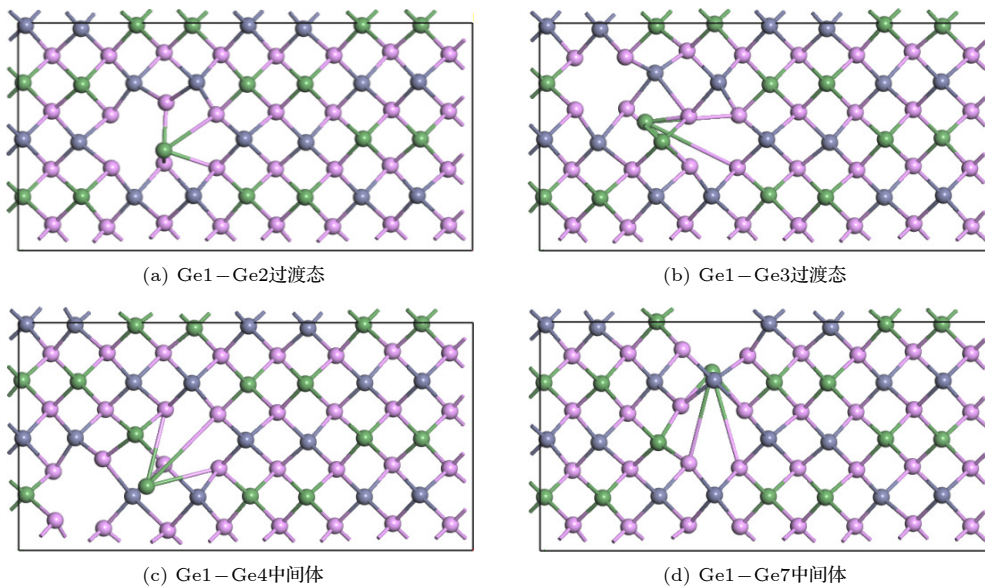


图 9 (100) 面 Ge1 格点空位向 Ge2, Ge3, Ge4, Ge7 迁移的过渡态和中间体 (a) Ge1-Ge2 过渡态; (b) Ge1-Ge3 过渡态; (c) Ge1-Ge4 中间体; (d) Ge1-Ge7 中间体

Fig. 9. Transition states and intermediate products for migrations from Ge1 vacancy lattice to Ge2, Ge3, Ge4 and Ge7 lattices for (100) plane: (a) Transition state of Ge1-Ge2; (b) transition state of Ge1-Ge3; (c) intermediate product of Ge1-Ge4; (d) intermediate product of Ge1-Ge7.

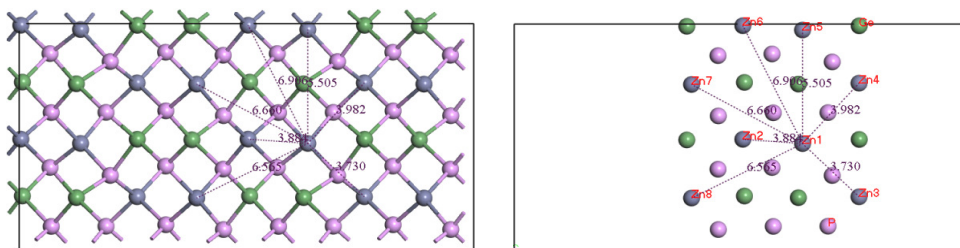


图 10 (100) 面 Zn 原子标记图

Fig. 10. Map of positions of Zn atoms for (100) plane.

表 4 (100) 面 Zn 原子间距与迁移能
Table 4. Zn atomic spacing and migration energy for (100) plane.

原子间距/(10 ⁻¹⁰ m)	迁移能/eV	原子间距/(10 ⁻¹⁰ m)	迁移能/eV	原子间距/(10 ⁻¹⁰ m)	迁移能/eV
Zn1-Zn2	3.884	1.75494	Zn1-Zn3	3.730	2.03159
Zn2-Zn1	3.884	1.81019	Zn3-Zn1	3.730	2.05914
Zn1-Zn5	5.505	3.52642	Zn1-Zn6	6.906	5.04726
Zn5-Zn1	5.505	3.52635	Zn6-Zn1	6.906	5.12510

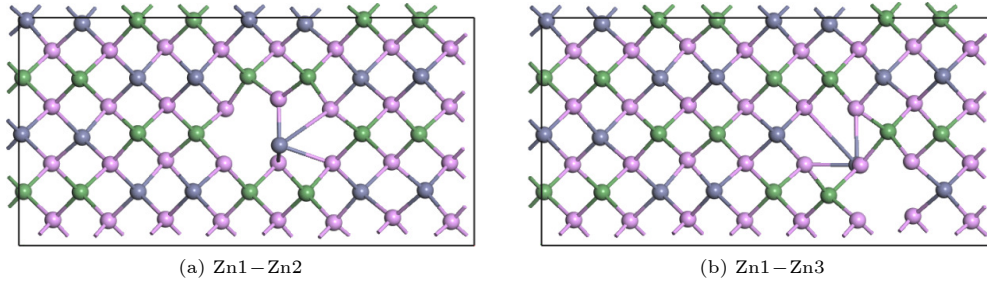


图 11 (100) 面 Zn1 格点空位向 Zn2 和 Zn3 迁移的过渡态 (a) Zn1-Zn2; (b) Zn1-Zn3

Fig. 11. Transition states for migrations from Zn1 vacancy lattice to Zn2 and Zn3 lattices for (100) plane: (a) Zn1- Zn2; (b) Zn1- Zn3.

子间距离相近, 均有相应的过渡态, 但 Zn1-Zn2 迁移能更小一些为 1.8 eV, 3 组原子空位正向迁移能均小于逆向迁移能, 表明 Zn 空位的迁移方向为 Zn1 空位可以向 Zn2, Zn3 和 Zn4 迁移, 3 组原子空位迁移能大小顺序为 Zn1-Zn3 > Zn1-Zn4 > Zn1-Zn2. 图 11 给出 ZnGeP₂ 晶体 (100) 面 Zn1 格点空位向 Zn2 和 Zn3 迁移的过渡态. 通过比较迁移能数据发现 Zn1-Zn2 正向和反向迁移, 迁移能都是最小的, 因此在 ZnGeP₂ 晶体 (100) 面 Zn 空位的迁移方向为 Zn1 空位向 Zn2 迁移或 Zn2 空位向 Zn1 迁移.

4 结 论

本论文通过研究 V_P, V_{Ge}, V_{Zn}, Zn_{Ge}, Ge_{Zn} + V_{Zn} 和 Ge_{Zn} 六种缺陷的形成能, 体积膨胀率, 给出了 ZnGeP₂ 晶体缺陷结构与光学性能的关系. 计算了 ZnGeP₂ 晶体中 V_P, V_{Ge}, V_{Zn} 向邻近格点迁移过程中的迁移能, 并找到迁移过程中的过渡态或中间体.

1) 在 1 atm, 10—600 K 条件下, V_P 和 V_{Ge} 两种缺陷结构形成能较高, V_{Zn}⁻, Zn_{Ge}, Ge_{Zn}⁺ 和 Ge_{Zn} + V_{Zn} 四种缺陷结构形成能较低, 形成能越低表明晶体中越容易形成这种缺陷. 对于富 Ge 的 ZnGeP₂ 晶体, 当温度为 10 K, 500 K 和 600 K 时, 更容易形成 V_{Zn}⁻, 当温度为 273 K 和 400 K 时, 富余的 Ge

原子占据 Zn 原子的格位形成 Ge 的反位置原子.

2) 晶体的体积和膨胀率与缺陷形成能负相关, 即晶体体积膨胀率越大, 缺陷形成能越低. P 空位缺陷和反位缺陷晶胞的 Zn—P 键和 Ge—P 键均比无缺陷晶胞的 Ge—P 键和 Zn—P 键键长增大, 导致晶格变形, 但 P 空位缺陷的晶胞体积收缩, 反位缺陷晶胞体积增大. 反位缺陷中 Zn 的电荷显著增大, Ge 的电荷明显降低, P 的电荷无明显变化.

3) 缺陷超晶胞的差分电荷密度分析显示 Ge_{Zn} 和 V_{Zn}+Ge_{Zn} 两种缺陷结构的 Ge-Ge 和 Ge-Zn 原子间电子云密度增大. 当 V_{Zn} 和 V_{Ge} 空位缺陷与 Ge_{Zn} 和 Zn_{Ge} 反位缺陷形成联合缺陷后, 空位缺陷格点处电子云密度增强.

4) 10 K 时 ZnGeP₂ 晶体 6 种缺陷的吸收谱表明 V_{Ge}, V_{Zn}, Zn_{Ge} 和 Ge_{Zn} 4 种缺陷结构在 0.6—2.5 μm 有较明显吸收, 而 V_P 和 Ge_{Zn} + V_{Zn} 缺陷结构在此波段吸收较少, 与实验测试结果相符合.

5) 根据 3 种空位缺陷迁移能分析, V_{Zn} 的迁移能最低, V_{Ge} 迁移能最高. V_{Ge} 和 V_{Zn} 在迁移过程中原子间距离是最重要因素, 原子间距离大迁移能高, 反之亦然. V_P 在迁移过程中空间位阻是重要因素, 这可能与 ZnGeP₂ 晶体中 P 原子半径小且密集程度大有关.

参考文献

[1] Kolesnikov A V, Vasilenko A P, Trukhanov E M, Lei Z T, Zhu C Q, Yang C H, Verozubova G A 2022 *J. Cryst. Growth*

580 126479

- [2] Cao Z H, Yang H, Sun S L, Liu Y H, Zhang M, Dai X J 2020 *Opt. Mater.* **110** 110383
- [3] Lei Z T, Kolesnikov A, Vasilenko A, Zhu C Q, Verozubova G, Yang C H 2018 *J. Appl. Cryst.* **51** 1043
- [4] Zinoviev M, Yudin N, Gribenyukov A, Podzyvalov S, Dyomin V, Polovtsev I, Suslyaev V, Zhuravlyova Y 2021 *Opt. Mater.* **111** 110662
- [5] Shimony Y, Raz O, Kimmel G, Dariel M P 1999 *Opt. Mater.* **13** 101
- [6] Rakowsky M H, Kuhn W K, Lauderdale W J, Halliburton L E, Edwards G J, Sripsick M P, Schunemann P G, Pollak T M, Ohmer M C, Hopkins F K 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1615
- [7] Halliburton L E, Edwards G J, Sripsick M P, Rakowsky M H, Schunemann P G, Pollak T M 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 2670
- [8] Gehlhoff W, Azamat D, Hoffmann A 2003 *Phys. Status Solidi B* **235** 151
- [9] Giles N C, Halliburton L E, Schunemann P G, Pollak T M 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1758
- [10] Setzler S D, Giles N C, Halliburton L E, Schunemann P G, Pollak T M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1218
- [11] Gehlhoff W, Pereira R N, Azamat D, Hoffmann A, Dietz N 2001 *Physica B* **310** 1015
- [12] Gehlhoff W, Azamat D, Hoffmann A, Dietz N 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 1923
- [13] Jiang X S, Miao M S, Lambrecht W R L 2005 *Phys. Rev. B* **71** 205212
- [14] Jiang X S, Miao M S, Lambrecht W R L 2006 *Phys. Rev. B* **73** 193203
- [15] Jiang X S, Lambrecht W R L 2009 *Solid State Commun.* **149** 685
- [16] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [17] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [18] Laasonen K, Pasquarello A, Car R, Lee C, Vanderbilt D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 10142
- [19] Yan Y F, Wei S H 2008 *Phys. Stat. Sol. B* **245** 641
- [20] Wang C, Sun J, Gou H Y, Wang S P, Zhang J, Tao X T 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 9558
- [21] Setzler S D, Schunemann P G, Pollak T M, Ohmer M C, Goldstein J T, Hopkins F K, Stevens K T, Halliburton L E, Giles N C 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 6677
- [22] Giles N C, Bai L H, Chirila M M, Garces N Y, Stevens K T, Schunemann P G, Setzler S D, Pollak T M 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 8975

Investigation of stability and migration mechanism of defects in ZnGeP₂ crystals by density functional theory*

Ma Tian-Hui^{1)†} Lei Zuo-Tao²⁾ Zhang Xiao-Meng¹⁾ Fu Qiu-Yue¹⁾
 Bu Hebateer¹⁾ Zhu Chong-Qiang²⁾ Yang Chun-Hui²⁾

1) (*College of Materials and Chemical Engineering, Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150050, China*)

2) (*School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

(Received 2 April 2022; revised manuscript received 7 July 2022)

Abstract

ZnGeP₂ crystals are the frequency conversion materials with the excellent comprehensive performances in a range of 3–5 μm. However, the overlap of the absorption band and the pump wavelength range of optical parametric oscillator at 8–12 μm limits the application performance of the optical parametric oscillator and makes it impossible to achieve a far-infrared laser output. In this work, the formation energy and migration mechanism of six kinds of defects of ZnGeP₂ crystal are discussed by density functional theory. The results show that two defective structures of V_P and V_{Ge} are difficult to form, while four defective structures of V_{Zn}⁻, Zn_{Ge}, Ge_{Zn}⁺ and Ge_{Zn}+V_{Zn} are easy to create. When the number of Ge atoms are slightly more than that of Zn atoms in ZnGeP₂ crystals, the vacancy defects V_{Zn}⁻ form more easily than antistructure defects Ge_{Zn}⁺ at 10 K, 500 K and 600 K, but the antistructure defects Ge_{Zn}⁺ are easier to form than the vacancy defects V_{Zn}⁻ at 273 K and 400 K. There is a negative correlation between the volume expansion rate and the defect formation energy of ZnGeP₂ crystal. The larger the volume expansion rate, the lower the defect formation energy is. The differential charge density shows that the electron cloud density among the atoms is enhanced in the defective structures of Ge_{Zn} and V_{Zn}+Ge_{Zn}. The electron cloud density at the lattices of vacancy defects is enhanced when the vacancy defects (V_{Zn} and V_{Ge}) and antistructure defects (Ge_{Zn} and Zn_{Ge}) form the joint defects. Comparing with the defect-free cells, the charge of Zn atoms increases significantly, that of Ge is significantly reduced, and that of P does not change in the antistructure defect Zn_{Ge} or Ge_{Zn}. The absorption spectra of ZnGeP₂ crystal at 10K show that there is the significant absorption in a wavelength range from 0.6 μm to 2.5 μm for the four defective structures: V_{Ge}, V_{Zn}, Zn_{Ge} and Ge_{Zn}, while the absorption in this range is small for the defective structures V_P and Ge_{Zn}+V_{Zn}. The V_{Zn} has the lowest migration energy, while V_{Ge} has the highest. The difficulty for V_P to migrate depends on the space resistance, while the difficulty for V_{Ge} and V_{Zn} to migrate depend on the inter-atomic distance. This may be related to the small radius and high proportion of P atoms and the large radius and low proportion of Ge and Zn atom in ZnGeP₂ crystal.

Keywords: defect structure, optical properties, ZnGeP₂, mid and far-infrared crystals

PACS: 71.15.Mb, 71.15.Pd, 71.22.+I, 71.90.+q

DOI: 10.7498/aps.71.20220610

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52172002), the Science Foundation Project of Heilongjiang Province, China (Grant Nos. LH2019E079, YQ2020B002), Basic scientific research project of Heilongjiang Province(Grant No.2021GJ03), the Talent Training Project of the Central Government for the Reform and Development of Local Colleges and Universities (Grant No. 2021GSP13), and the Key Research and Development Plan of Heilongjiang province (Grant No. GZ20210140).

† Corresponding author. E-mail: matianhui1972921@163.com



密度泛函理论研究ZnGeP₂晶体中缺陷的稳定性及迁移机制

马天慧 雷作涛 张晓萌 付秋月 布和巴特尔 朱崇强 杨春晖

Investigation of stability and migration mechanism of defects in ZnGeP₂ crystals by density functional theory

Ma Tian-Hui Lei Zuo-Tao Zhang Xiao-Meng Fu Qiu-Yue Bu Hebateer Zhu Chong-Qiang Yang Chun-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 227101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220610

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220610>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

中远红外非线性光学晶体研究进展

Research progress of mid- and far-infrared nonlinear optical crystals

物理学报. 2018, 67(24): 244203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181591>

混合型碘系钙钛矿薄膜变温光致发光特性的研究

Temperature-dependent photoluminescence in hybrid iodine-based perovskites film

物理学报. 2019, 68(24): 246801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191238>

Nb⁵⁺掺杂钛酸锶结构与性能的第一性原理研究

First principles study of structure and property of Nb⁵⁺-doped SrTiO₃

物理学报. 2021, 70(22): 227101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211241>

应力调控BlueP/XTe₂ (X = Mo, W)范德瓦耳斯异质结电子结构及光学性质理论研究

Tunable electronic structure and optical properties of BlueP/XTe₂ (X = Mo, W) van der Waals heterostructures by strain

物理学报. 2021, 70(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201728>

应力调控对单层TiOCl₂电子结构及光学性质的影响

Effect of stress regulation on electronic structure and optical properties of TiOCl₂ monolayer

物理学报. 2022, 71(7): 077101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212023>

单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>