

Na₂Ge₂Se₅ 电子结构和光学性质的第一性原理研究

程旭东¹⁾²⁾ 吴海信^{1)†} 唐小路¹⁾²⁾ 王振友¹⁾
肖瑞春¹⁾²⁾ 黄昌保¹⁾²⁾ 倪友保¹⁾

1) (中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2014年2月17日收到; 2014年5月5日收到修改稿)

Na₂Ge₂Se₅ 是一种优异的红外非线性晶体材料. 采用基于第一性原理的密度泛函理论赝势平面波方法对 Na₂Ge₂Se₅ 进行结构优化, 并以此为基础计算研究了 Na₂Ge₂Se₅ 的电子结构和光学性质. 结果表明: Na₂Ge₂Se₅ 是宽禁带间接带隙半导体, 价带至导带的电子跃迁主要来自于 Ge 和 Se 的 4s, 4p 态; Na 对光学性质的贡献较小, Ge 和 Se 之间的相互耦合作用决定了 Na₂Ge₂Se₅ 的光学性质; 该晶体在紫外区有强烈的反射和吸收, 静态折射率为 2.133, 双折射率值适中, 为 0.145. 理论计算结果表明, Na₂Ge₂Se₅ 是一种性能优良的红外非线性光学晶体材料.

关键词: Na₂Ge₂Se₅, 电子结构, 光学性质, 第一性原理

PACS: 42.70.Nq, 71.20.-b, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.63.184208

1 引言

多元金属硫族化合物是当前固体化学研究的一个热点^[1,2], 其通常具有低维结构, 表现出丰富的物理、化学性质, 在超导^[3]、非线性光学^[4]、高密度能量电池^[5]和催化^[6]等领域具有巨大的应用前景. 其中多硒代锗酸盐 Na₂Ge₂Se₅ 是一种具有优异非线性光学性能的材料^[7], 其非线性光学系数大 ($\chi^{(2)} = (287.5 \pm 3.2) \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$, ZnGeP₂ 为 $150 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$), 透光波段范围宽 (0.52—18.2 μm), 双折射率适宜; 带隙宽度大 ($E_g = 2.38 \text{ eV}$), 可能具备较高的抗激光损伤阈值; 为一致熔融合合物, 熔点仅为 576 °C.

与传统的红外非线性晶体相比, 国内外对于 Na₂Ge₂Se₅ 晶体的研究还很少. Eisenmann 等^[8]测定了其晶胞结构, Chung 等^[7]利用粉末样品测试报道了其非线性光学特性. 因其制备条件要求

高, 生长难度大, 目前还没有关于 Na₂Ge₂Se₅ 单晶生长的报道. 该晶体的物化性能尤其是人们关注的非线性光学性质无法进行直接测定. 因此, 本文采用基于第一性原理的赝势平面波方法对 Na₂Ge₂Se₅ 进行结构优化, 并在此基础上计算晶体的电子结构和光学性质; 对计算结果进行分析, 为研究 Na₂Ge₂Se₅ 晶体的性能及其应用提供参考.

2 理论模型与计算方法

2.1 理论模型

Na₂Ge₂Se₅ 属于正交晶系, 空间群为 $Pna2_1$, 晶格常数 $a = 1.4095 \text{ nm}$, $b = 0.6167 \text{ nm}$, $c = 1.0991 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Na₂Ge₂Se₅ 具有二维层状结构, Ge 与 3 个桥硒 (br Se) 及 1 个终端硒 (tr Se) 组成 $[\text{Ge}_2\text{Se}_5]^{2-}$ 环, 构成了层状结构的基本结构单元, Na 离子处在层状结构之间, 与层中的终端硒形成离子键. 计算模型采用的是含有 36 个原

† 通讯作者. E-mail: hxwu@ircrystal.com

子的单胞, 如图 1 所示.

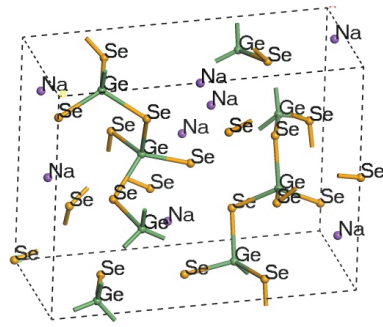


图 1 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 单胞结构示意图

2.2 计算方法

本文计算采用的是基于第一性原理的 CASTEP 软件包. 首先采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno^[9] 算法对晶胞进行几何结构优化, 然后计算其能带结构、电子态密度、键布居数和光学性质. 交换相关势采用广义梯度近似 (GGA) 中的 PBESOL 形式对 Kohn-Sham 方程和能量泛函进行自洽求解. 采用模守恒赝势 (norm-conserving) 来描述离子实与价电子之间的相互作用势. 计算选取的价电子组态分别是 $\text{Na-}2s^22p^63s^1$, $\text{Ge-}4s^24p^2$ 和 $\text{Se-}4s^24p^4$, 其他轨道电子作为芯电子进行计算. 体系平面波基组截止能量为 700 eV; 迭代过程中的能量、最大力、最大位移以及最大压力收敛标准分别为 $1 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 0.03 eV, $1 \times 10^{-4} \text{ nm}$, 0.05 GPa; 计算采用 $1 \times 2 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack^[10] 特殊 k 点对全布里渊区求和.

3 结果与讨论

3.1 几何结构优化

晶格参数优化结果与实验结果对比见表 1. 可以看出, 几何优化得到的理论晶胞参数值与实验值^[8] 符合得很好, 表明理论计算精确度高, 计算模型和计算参数可靠. 之后 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 晶体的电子结构和光学性质的计算都在此优化结构的基础上进行.

3.2 电子结构

计算得到的带隙值 $E_g = 1.65 \text{ eV}$, 因为 GGA 计算存在明显的带隙偏小的问题^[10-15], 结合文献报道^[7] 的实验值 2.38 eV, 设定 0.73 eV 的剪刀差对

能带结构及光学性质进行修正. 图 2 和图 3 分别给出了经过修正的能带结构全貌和费米面附近的能带结构, 其中选取费米能级为零点, 以虚线表示. 导带和价带共有 241 条能级, 数量多且没有明显离散. 第一布里渊区中的高对称点 k 点在价带顶 E_v 和导带底 E_c 的特征能量值见表 2. 从表 2 可知, $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 能带价带的最高点和导带的最低点不在同一个 k 点处, 价带在 $S-X$ 区域取最大值 0 eV, 而导带在 G 点得到最小值 2.38 eV, 这表明 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 是间接带隙半导体. 同时从图 3 可以看出, 导带底能带相比价带顶能带起伏大, 说明处于导带底的电子有效质量小, 非局域程度高, 组成能带的原子轨道扩展性强^[16].

表 1 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 晶格参数优化结果与实验结果对比

物理参数	计算值	实验值	相对误差/%
a/nm	1.4194	1.4095	0.7
b/nm	0.6100	0.6167	1.1
c/nm	1.1190	1.0991	1.8
$\alpha = \beta = \gamma / (^\circ)$	90	90	0

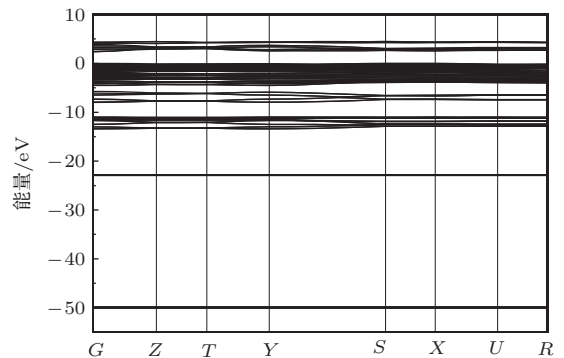


图 2 能带结构全貌

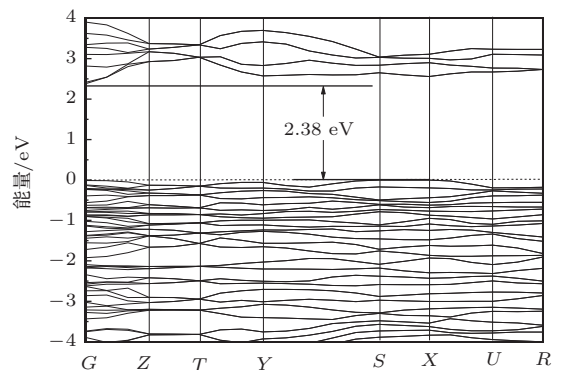


图 3 费米面附近能带结构

图 4 给出了 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 总态密度和各原子分波态密度. 从图中可以看出 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 的价带分

为5个区域. 其中能量最低的-51—-49 eV深价带由Na的2s轨道电子构成; -24—-22 eV区域内的价带则由Na的2p轨道电子构成. 这两处价带较为狭窄, 显示出Na的2s和2p轨道电子具有很强的局域性, 因而Na与其他原子间的相互作用较弱, 对材料的性质影响较小. 这与 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 的非线性光学效应主要来自于Ge—Se二维网状结构, 而与Na关系较小的计算结果相符^[7]. 此外, 从图中可以看出,

Na对于价带其他区域和整个导带贡献均很小, 之后不再进行讨论.

-15—-10 eV区域内的价带主要由Ge和Se的4s轨道构成, Se-4s轨道贡献大于Ge-4s轨道, Ge的4p和Se的4p轨道也有少量贡献; -8—-5 eV之间的价带主要由Ge的4s和Se的4s, 4p轨道构成; -5 eV至费米面附近的价带则主要由Ge和Se的4p轨道构成, 以Se的4p轨道贡献为主, 并有少量Se

表2 第一布里渊区中的高对称点k点在价带顶 E_v 和导带底 E_c 的特征能量值

	G	Z	T	Y	S	X	U	R
E_v/eV	-0.01	-0.13	-0.15	-0.06	0	0	-0.02	-0.18
E_c/eV	2.38	2.93	3.03	2.57	2.65	2.56	2.67	2.73

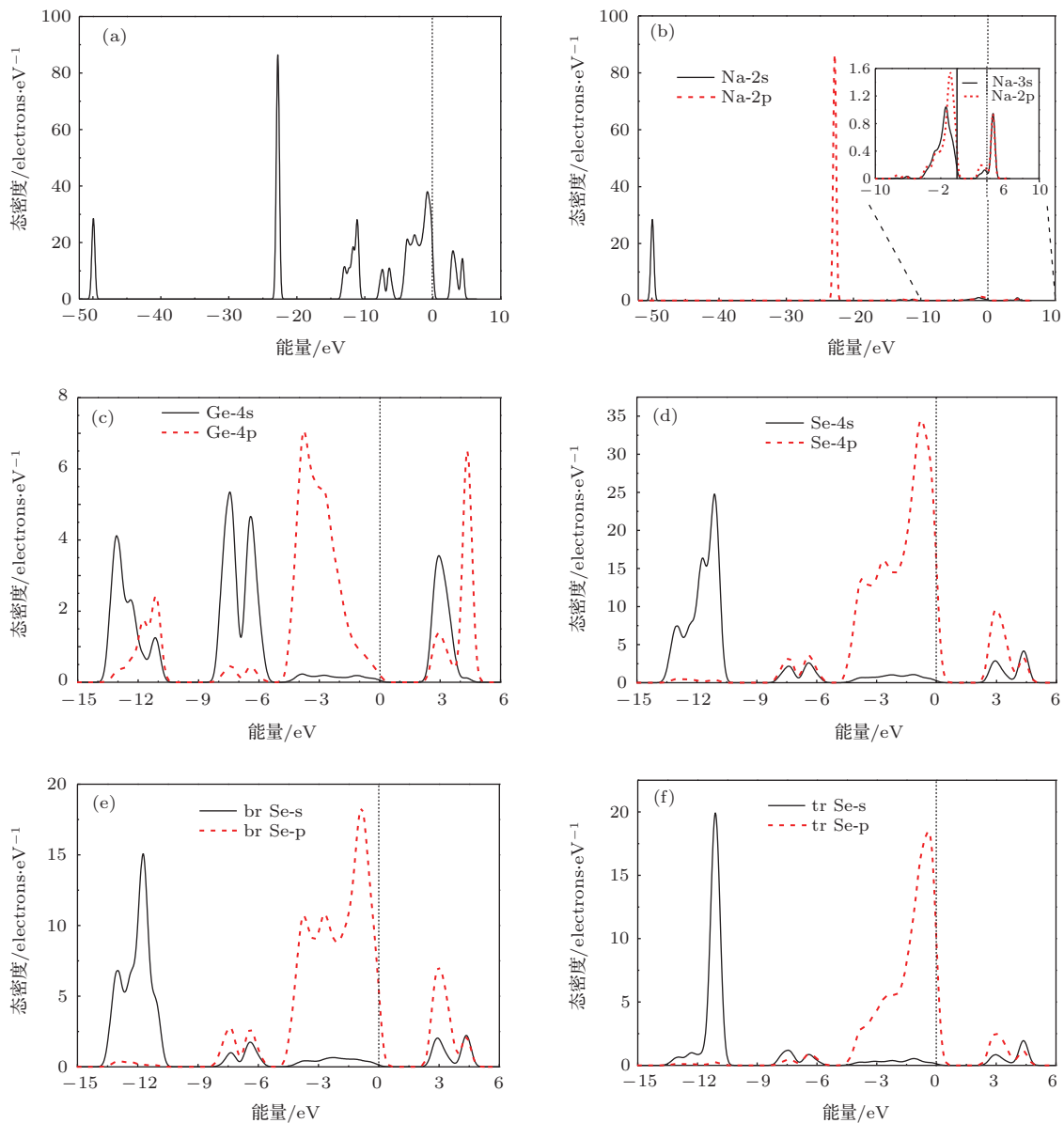


图4 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 的电子态密度 (a) 总态密度; (b) Na分波态密度; (c) Ge分波态密度; (d) Se分波态密度; (e) 桥硒分波态密度; (f) 终端硒分波态密度

和Ge的4s轨道贡献; 导带则主要由Ge的4s, 4p和Se的4s, 4p轨道构成. 这表明, 从价带顶到导带底的跃迁主要源于Se的4p轨道电子, 其次是Ge的4p轨道电子的贡献, 这也表明Na₂Ge₂Se₅的光学性质主要由Ge和Se决定. 从图中可以看出, Ge和Se的分波态密度图在这些区域相互交叠, 表明Ge和Se之间存在较强的轨道杂化, 形成了较为稳定的共价键, 从而组成了Na₂Ge₂Se₅的层状结构单元.

图4(e), (f)分别是桥硒和终端硒的分波态密度, 与文献报道^[7]相比, 整体形貌一致, 存在局部差异, 这可能是交换相关势选择不同的结果. 结合图4(c)Ge的分波态密度图可以看出, 桥硒的态密度和Ge的态密度重合程度比终端硒更大, 这表明桥硒与Ge的电子轨道相互耦合作用更强, 共价成分更多. 而终端硒与Ge形成单键, 同时与层间的Na形成离子键, 减弱了与Ge的之间的共价作用.

表3给出了优化后Na₂Ge₂Se₅的键布居数, 可以看出, 桥硒与Ge之间的电荷布居数值更大, 共价成分更多, 而终端硒和Na之间形成离子键, 其共价成分被削弱. 这与态密度的计算分析结果一致.

3.3 光学性质

介电函数反映了固体能带结构及电子结构, 用于表征晶体的各种光谱信息. 在线性响应范围内, 固体宏观光学响应函数通常可以由光的复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来描述, 其中 $\epsilon_1(\omega)$ 为实部, $\epsilon_2(\omega)$ 为虚部, ω 表示电磁波频率. 根据占据与非占据能带之间的动量矩阵元和Kramers-Kronig关系, 可以计算出介电函数的实部和虚部^[17,18].

图5所示为计算所得的介电函数实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 . Na₂Ge₂Se₅属正交晶系双光轴晶体, 为了研

究其光学各向异性, 分别选取了偏振方向平行于晶轴 x, y, z 轴的入射光, 得到的介电函数实部 $\epsilon_{1x}, \epsilon_{1y}$ 和 ϵ_{1z} 和虚部 $\epsilon_{2x}, \epsilon_{2y}$ 和 ϵ_{2z} 如图6所示. 可以看出, 介电函数在不同方向上曲线大致重合, 最高峰基本处于相同位置. 这表明Na₂Ge₂Se₅晶体光学各向异性不是很强^[19], 在之后反射谱和吸收谱的讨论中将只选取一个方向进行说明.

表3 优化后Na₂Ge₂Se₅键布居数

键	数量	布居数	键长/nm
Ge—br Se	4	0.98	0.227203
Ge—br Se	4	0.72	0.227726
Ge—tr Se	4	0.26	0.236537
Ge—br Se	4	0.70	0.236517
Ge—tr Se	4	0.32	0.237146
Ge—tr Se	4	0.27	0.237921
Ge—br Se	4	0.67	0.238323
Ge—br Se	4	0.66	0.238683
Na—tr Se	4	0.01	0.290218
Na—tr Se	4	-0.07	0.294533
Na—tr Se	4	0.01	0.297212

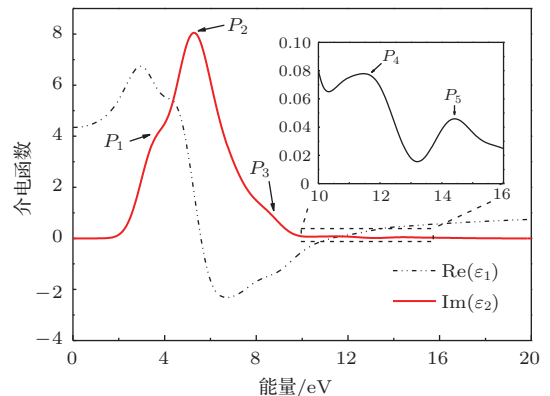


图5 Na₂Ge₂Se₅介电函数的实部和虚部

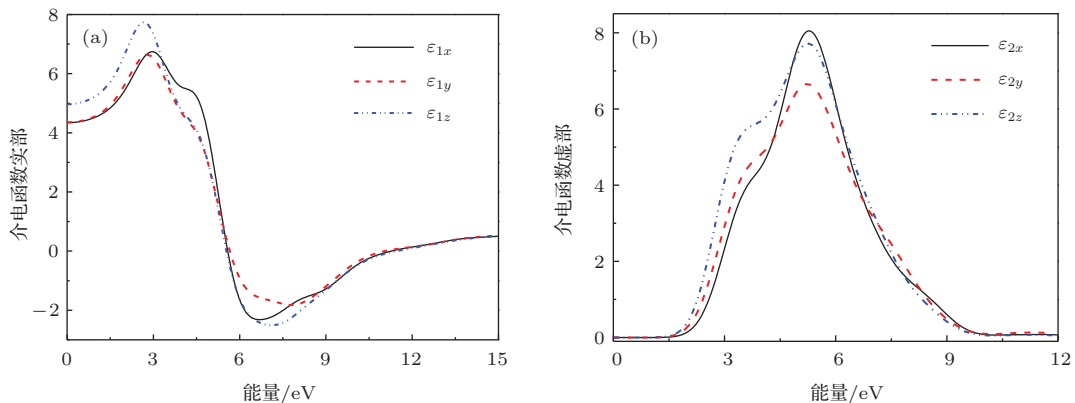


图6 Na₂Ge₂Se₅介电函数在不同方向的分量 (a) 实部; (b) 虚部

在小波矢情况下, 光场的线性响应由复介电函数虚部 ϵ_2 决定^[20,21], 所以着重讨论的是 ϵ_2 . 从图 5 中可以看出, 虚介电函数谱具有 5 个峰, 分别位于 3.5, 5.3, 8.43, 11.5 和 14.5 eV 附近. 其中在光子能量 5.3 eV 处有最大峰值 P_2 . 介电函数虚部的吸收峰对应导带和价带间的跃迁, 结合能带结构和态密度分布可知: 3.5 eV 的峰 P_1 对应于 Se-4p 到 Ge-4s 轨道的跃迁, P_2 峰对应于 Se-4p 到 Ge-4p 轨道的跃迁, 8.43 eV 的峰 P_3 对应于 Ge-4s 轨道的跃迁, 11.5 eV 处的峰 P_4 对应于 -8—5 eV 价带到导带的跃迁, 14.4 eV 处的峰 P_5 对应于 Se-4s 轨道向导带的跃迁. 同时从图 6 (a) 中可以得到 ϵ_1 在频率为 0 的情况下对应的材料的平均静态介电常数 $\epsilon_1(0)$ 为 4.554.

反射率与复介电函数的关系可由下式表示:

$$R = \left| \frac{1 - n + iK}{1 + n - iK} \right|^2 = \frac{(1 - n)^2 + K^2}{(1 + n)^2 + K^2}, \quad (1)$$

计算结果如图 7 (a) 所示. 在低能级处, 反射受到抑制, 在光子能量小于 2.0 eV 的低能量范围内, 反射率低于 16%, 之后反射率开始上升, 这是 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 晶体能带跃迁的影响, 与介电函数的结果相符. 在 10.0 eV 达到峰值 R_3 , 之后随着光子

能量的增加而迅速下降至 0. 这表明 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 晶体在紫外波段反射较强, 最大反射率达 0.86. 晶体在光子能量 15 eV 以上表现为光学透明.

光学吸收是 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 晶体最重要的光学性质之一, 表征光学吸收的吸收系数 α 可表示为

$$\alpha = \frac{\omega\epsilon_2}{nc}, \quad (2)$$

它反映了能级间电子跃迁所产生光谱的发光机理, 是研究晶体结构和缺陷类型的手段之一. 图 7 (b) 表示了计算所得的 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 晶体吸收谱. 从图中可以看出, 理想 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 晶体吸收范围约为 2.3—13.2 eV 和 13.2—17.7 eV, 吸收峰约在 6.4 eV 处, 与 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 晶体的本征吸收有关, 这与介电函数虚部相对应. 根据 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 晶体的能带结构, 其带隙值为 2.38 eV, 表示其产生吸收电子跃迁所需的最小能量为 2.38 eV. 而 -8 eV 到费米面之间的能级则成为电子跃迁的主要能级, 故在 2.3—13 eV 有强烈的吸收. 吸收谱中 14.3 eV 的波峰 A_1 由 -15—10 eV 价带区域内的电子贡献, 27 eV 的波峰 A_3 则是由 Na 的 2p 轨道电子跃迁产生, 这表明跃迁概率较小的深价带电子会对光学性质产生微弱的影响.

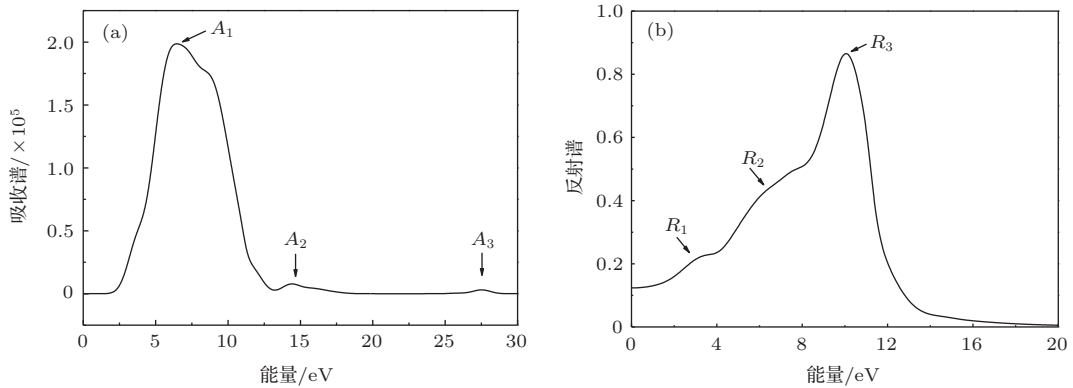


图 7 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ (a) 反射谱; (b) 吸收谱

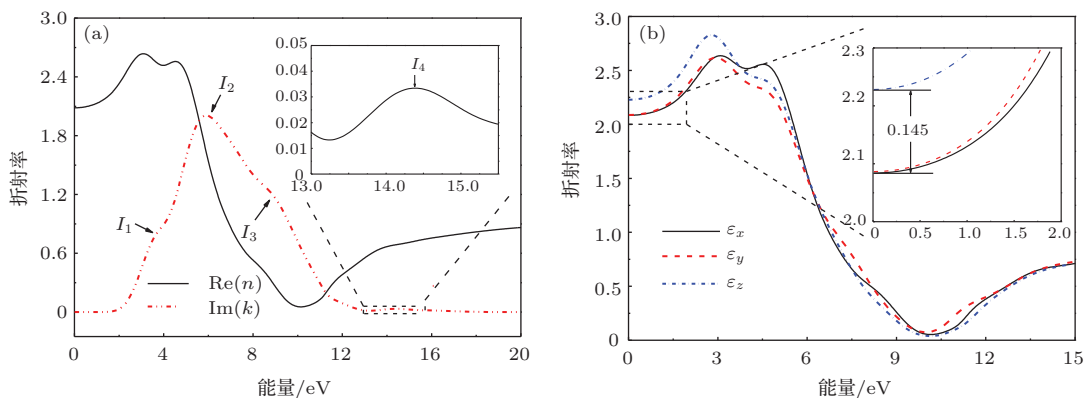


图 8 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ (a) 复折射率; (b) x, y, z 方向折射率

由复折射率和介电函数的关系:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (3)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk, \quad (4)$$

可以得到 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 的折射率 n 、消光系数 k 和双折射率 Δn ,如图8所示.在0—3.1 eV范围,折射率随着光子能量的增加呈现出增加趋势,在4.5 eV之后,随着光子能量的增加而下降.消光系数在5.9 eV处出现最大峰值 I_2 ,在3.5, 9.0和14.4 eV处出现峰值 I_1 , I_3 和 I_4 ,这与吸收谱中峰值能量基本对应.在光子能量达到12.6 eV时,消光系数减小到0,折射率随频率趋于平缓,接近于1,变化为正常色散.

图8(b)表示了 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 晶体在不同方向上的折射率变化曲线.由此可以得出其平均静态折射率 $n_{\text{ave}}(0)$ 和双折射率 Δn 分别为2.133和0.145.其中双折射率是衡量非线性晶体性能的重要物理量,适宜的双折射率既可以使晶体在较宽波段的范围内实现相位匹配,又可以避免离散效应引起非线性效率降低.

4 结 论

本文采用基于第一性原理的赝势平面波方法对 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 的电子结构和光学性质进行了研究,计算了能带结构、态密度、键布居数、复介电函数、反射谱、吸收谱和复折射率.结果表明, $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 是宽禁带间接带隙半导体,费米面附近的能带结构主要由Ge-4p和Se-4p轨道构成,Na的电子局域性程度大,对光学性质的贡献较小.介电函数计算结果表明,属于双光轴的 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 晶体没有显著的光学各向异性,介电函数虚部有5个峰值,其中最大峰值在光子能量5.3 eV处. $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 晶体对紫外光具有强烈的吸收和反射,最大反射率达0.86.静态介电常数和静态折射率分别为4.554和2.133,双折射率为0.145,表明 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 晶体可以在较

宽的波段范围内实现相位匹配.本文理论计算结果有助于深入理解 $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 晶体光学性质的微观机理,并为后续实验提供理论参考.

参考文献

- [1] Kanatzidis M G, Sutorik A C 1995 *Prog. Inorg. Chem.* **43** 151
- [2] Pell M A, Ibers J A 1997 *Chem. Ber.* **130** 1
- [3] Ishihara Y, Nakada I 1982 *Solid State Commun.* **42** 579
- [4] Gitzendanner R L, Disalvo F J 1996 *Inorg. Chem.* **35** 2623
- [5] Disalvo F J 1976 *Surf. Sci.* **58** 297
- [6] Harris S, Chianelli R R 1984 *J. Catal.* **86** 400
- [7] Chung I, Song J H, Jang J I, Freeman A J, Kanatzidis M G 2012 *J. Solid State Chem.* **195** 161
- [8] Eisenmann B, Hansa J, Schäfer H 1984 *Rev. Chim. Miner.* **21** 817
- [9] Pfrommer B G, Cote M, Louie S G, Cohen M L 1997 *J. Comput. Phys.* **131** 233
- [10] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [11] Godby R, Schlüter M, Sham L J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 10159
- [12] Hybertsen M, Louie S 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 1418
- [13] Hybertsen M, Louie S 1986 *Phys. Rev. B* **34** 5390
- [14] Seidl A, Gorling A, Vogl P, Majewski J A, Levy M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 3764
- [15] Hu C E, Zeng Z Y, Cheng Y, Chen X R, Cai L C 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3867
- [16] Liu N N, Song R B, Sun H Y, Du D W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7145 (in Chinese) [刘娜娜, 宋仁伯, 孙翰英, 杜大伟 2008 物理学报 **57** 7145]
- [17] Huang K 2002 *Solid Physics* (Beijing: Higher Education Press) p439 (in Chinese) [黄昆 2002 固体物理学 (北京: 高等教育出版社) 第439页]
- [18] Tributsch H 1977 *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.* **32** 972
- [19] Yang C Y, Zhang R, Zhang L M, Ke X W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 077702 (in Chinese) [杨春燕, 张蓉, 张利民, 可祥伟 2012 物理学报 **61** 077702]
- [20] Feng J, Xiao B, Chen J C 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5990 (in Chinese) [冯晶, 肖冰, 陈敬超 2007 物理学报 **56** 5990]
- [21] Li X Z, Xie Q, Chen Q, Zhao F J, Cui D M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2016 (in Chinese) [李旭珍, 谢泉, 陈茜, 赵凤娟, 崔冬萌 2010 物理学报 **59** 2016]

First principles study on the electronic structures and optical properties of $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$

Cheng Xu-Dong¹⁾²⁾ Wu Hai-Xin^{1)†} Tang Xiao-Lu¹⁾²⁾ Wang Zhen-You¹⁾
Xiao Rui-Chun¹⁾²⁾ Huang Chang-Bao¹⁾²⁾ Ni You-Bao¹⁾

1) (*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 17 February 2014; revised manuscript received 5 May 2014)

Abstract

The optimized crystal structure, electronic structure and optical properties of $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, an excellent nonlinear crystal, are investigated by using pseudo-potential plane-wave method based on the first principles. The band structure, density of states, bond population, dielectric function, reflection spectrum, absorption spectrum, and codex refractive index of optimized structure of $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ are calculated. The results indicate that $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ is indirect wide-band semiconductor. The electronic transitions are mainly composed of Ge-4s, Ge-4p, Se-4s and Se-4p. The optical properties are determined by the interaction between Ge and Se, while Na contributes little. The reflectance spectrum and absorption spectrum indicate that there is strong absorption to ultraviolet radiation and static refractive index is 2.133. $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ possesses moderate birefringence. The results indicate that $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ is a good candidate for the optical crystals in the infrared region.

Keywords: $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, electronic structure, optical properties, first-principles

PACS: 42.70.Nq, 71.20.-b, 78.20.-e

DOI: [10.7498/aps.63.184208](https://doi.org/10.7498/aps.63.184208)

† Corresponding author. E-mail: hxwu@ircrystal.com