

磷酸二氢钾晶体表面点缺陷的理论研究

赵晓骥¹, 李妍璐¹, 赵 显²

(1. 山东大学晶体材料研究院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100;

2. 山东大学光学高等研究中心, 山东 青岛 266237)

摘 要: 磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , KDP)晶体是目前唯一可在惯性约束核聚变装置中得到实际应用的非线性光学材料。由于晶体缺陷大大降低了非线性光吸收、激光损伤阈值等光学性能, 因此, 探明 KDP 晶体缺陷对其电子结构和光学性质的影响机制对于提升其光学性能具有重要意义。本工作采用第一性原理方法计算了 KDP 晶体(100)和(101)表面上氢空位和氧空位缺陷的结构、稳定性及电子结构特征, 研究了酸环境对表面空位缺陷结构及电子结构的影响规律及微观机制。结果表明: 氢空位和氧空位缺陷在 KDP 晶体(100)和(101)表面上均比在晶体中更容易形成。(100)表面对氢空位及氧空位均具有较高的容忍性, 然而, (101)表面的氧空位极易失去电子, 在带隙中引入缺陷能级, 从而引起额外光吸收, 对晶体光学性质产生不利影响。酸性环境会导致(100)表面产生更多氧空位, 并诱导产生氧空位缺陷能级; 同时, 酸性环境有利于修复表面氢空位, 并消除氧空位在(101)表面电子结构中引入的缺陷态, 有利于提升晶体(101)表面质量及光学质量。

关键词: 第一性原理; 磷酸二氢钾; 表面; 缺陷

中图分类号: O77 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1412-13

网络出版时间: 2023-05-16



Theoretical Study on Point Defects on Surfaces of KH_2PO_4 Crystals

ZHAO Xiaoji¹, LI Yanlu¹, ZHAO Xian²

(1. Institute of Crystal Materials and State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China;

2. Center for Optics Research and Engineering, Shandong University, Qingdao 266237, Shandong, China)

Abstract: KDP crystal is a nonlinear optical material that is used in inertial confinement nuclear fusion devices. However, the defects seriously reduce the optical performance such as light absorption and laser damage threshold of KDP crystals. It is thus of great significance to investigate the influence mechanism of KDP crystal defects on its electronic structure and optical properties for the improvement of its optical properties. In this paper, the structure, stability and electronic structure of hydrogen and oxygen vacancy defects (i.e., V_H and V_O) on the growth surfaces (100) and (101) of KDP crystals were investigated by using the first-principle calculation. The effect and microscopic mechanism of acidic environment on the structure and properties of surface defects were also discussed. The results indicate that the V_H and V_O defects both are easier to be formed on the surfaces (100) and (101) rather than in bulk KDP crystal. The surface (100) has an intense tolerance for surface V_H and V_O defects, while V_O on the surface (101) prefers to lose electrons, and introduces a deep defect level in the band gap, thus damaging the optical properties of the KDP crystal. In addition, acidic environment can lead to more V_O defects on the surface (100) and introduce the defect level in the band gap. Also, acidic environment is conducive to the repair of the V_H defects on the surfaces, and can eliminate the defect states introduced by the surface V_O defects on the surface (101), which is conducive to improving the quality and optical quality of the crystal surfaces.

Keywords: first-principles; potassium dihydrogen phosphate; surface; defect

收稿日期: 2022-11-30。 修订日期: 2023-01-28。

基金项目: 山东省自然科学基金重大基础研究项目(ZR2020ZD35); 山东大学“青年学者未来计划”(2018WLJH65); 山东大学晶体材料国家重点实验室青年人才培养课题。

第一作者: 赵晓骥(1996—), 男, 博士研究生。

通信作者: 李妍璐(1985—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2022-11-30. Revised date: 2023-01-28.

First author: ZHAO Xiaoji (1996—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 201912640@mail.sdu.edu.cn

Correspondent author: LI Yanlu (1985—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: liyanlu@sdu.edu.cn

磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , KDP)晶体具有良好的非线性光学性能、较高的激光损伤阈值、较宽的透光波段等优良光学性质,并且能够生长得到大尺寸单晶,是目前唯一可在惯性约束核聚变装置中得到实际应用的非线性光学材料^[1-4]。然而在实际应用中,KDP 晶体的光学性能与理论值存在一定差距,其激光损伤阈值远低于理论值^[5],其中一个重要原因是晶体缺陷对 KDP 晶体的物理和化学性质产生很大的影响。如实验和理论上均证明了杂质金属离子会导致 KDP 晶体内瞬态缺陷的产生,从而降低晶体的激光损伤阈值^[6-7]。Liu 等通过第一性原理计算结果指出,与氢和氧相关的本征点缺陷是降低 KDP 晶体激光损伤阈值的微观原因^[8-10]。山东大学孙洵等通过第一性原理计算证明,KDP 晶体的中氢空位、氢间隙、氧空位等点缺陷均会破坏晶体的光学吸收特性,减少氧空位浓度是提高 KDP 晶体光学性能的关键^[11-12]。Wang 等的理论研究指出,由于氧间隙缺陷引起的额外的光吸收,在强激光辐照条件下会引起 KDP 晶体结构被破坏^[13]。Ding 等发现 KDP 表面结构横向裂纹引入的本征缺陷对晶体的激光损伤阈值会有严重影响^[14]。由于晶体表面具有更高的活性,上述点缺陷十分容易在晶体表面形成,并且影响 KDP 晶体的光学性质。在激光的照射下,位于缺陷能级附近的电子会被激发到高能级,当激光诱导的激发电子弛豫到基态时,它们会以声子的形式释放大量能量,从而降低结构稳定性,造成激光损伤^[15-19]。

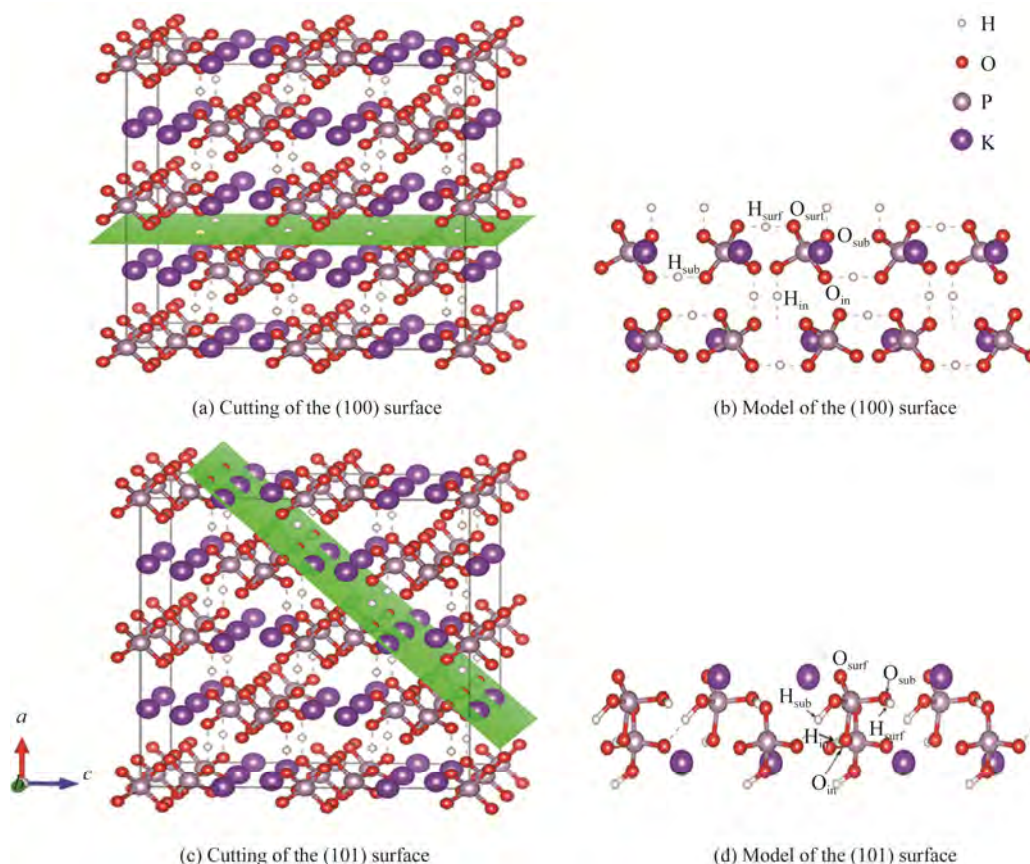
室温下的 KDP 晶体属于四方晶系,空间群为 $I-42d$, PO_4 四面体是构成 KDP 晶体的基本结构单元,这些四面体的氧原子通过氢键相互连接,从而构成了 KDP 晶体的三维骨架,K 离子在由 PO_4 四面体组成的骨架中有序地排列^[20-21]。KDP 的生长面为 (100)面及(101)面,分别对应 KDP 的柱面和锥面。(100)表面是由 K 离子和 PO_4 四面体混合形成的,(101)表面则是暴露一层 K 离子^[22-23]。晶体生长过程受到温度、杂质、过饱和度、pH 值等因素影响^[24-28],其中,pH 值是影响 KDP 晶体质量和光学性质的重要因素之一^[29-31]。当生长溶液的 pH 从 3.5 增大到 5 时,KDP 晶体生长质量均有显著提升^[31]。由于生长溶液的不均匀性和生长条件复杂性,KDP 晶体生长的固液界面处难免会形成点缺陷。这些点缺陷随着晶体生长层的稳定及生长过程的推进,会稳定在晶体的内部,或者作为初始缺陷扩展成为

更大尺寸的缺陷,从而对 KDP 晶体的生长质量和光学质量产生不利影响。分子动力学模拟研究表明,KDP 晶体表面台阶上钉扎的金属离子杂质会显著增大表面缺陷密度,进而降低晶体的光学性质^[32]。由此可见,KDP 晶体表面性质更容易受到生长条件和缺陷的影响,但是目前关于表面缺陷的研究很少,因此,对 KDP 晶体表面缺陷的基本结构和性质进行研究,深入了解生长条件对表面缺陷形成及光学性质的影响规律及微观机制是十分有必要的。

采用第一性原理计算方法研究了 KDP 晶体 (100)和(101)表面氢空位和氧空位(V_{H} 和 V_{O})缺陷引起的局部结构畸变、稳定性及电子结构性质,并通过在表面上吸附 H^+ 来模拟 KDP 的酸性生长环境,探索了酸性环境对晶体表面氢空位和氧空位缺陷形成及电子结构的影响。研究发现,空位缺陷更容易在晶体表面形成。氧空位缺陷在(100)和(101)表面上具有不同的形成位点及电子结构特征,同时也与在体相晶体中的电子结构有所不同。酸性环境有利于修复 KDP 晶体表面的氢空位缺陷,同时还能消除氧空位缺陷在带隙中的缺陷能级,对提升晶体质量和光学性质均是十分有利的。对于 KDP 晶体表面点缺陷的理论研究结果为实验优化生长条件降低 KDP 晶体缺陷密度、提升其光学性质提供了理论依据。

1 计算方法和模型

所有计算均采用第一性原理 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)计算包^[33-34]展开,采用投影缀加波方法(PAW)描述电子之间的相互作用,广义梯度近似(GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函来处理交换相关能^[35],平面波基组截断能为 500 eV。第一 Brillouin 区分别采用了 $3 \times 3 \times 1$ 和 $7 \times 7 \times 1$ 的 k 点网格进行构型优化和性质计算,KDP 晶胞和所有的原子位置都进行了充分优化,直到力和能量的收敛准则分别小于 0.02 eV/Å 和 10^{-5} eV/atom 为止。根据实验中报道的 KDP 晶体生长面,从 $2 \times 2 \times 2$ 超胞中切出(100)和(101)表面,如图 1 所示。在此基础上,构建了具有 4 层 KDP 分子层的(100)和(101)表面模型,并在表面上方放置了 15 Å 的真空层以减少相邻周期性镜像之间的相互作用。为了更清楚的呈现表面结构,在图 1 中绘制了最上面 2 层 KDP 分子层。



In the right figures, the considered sites of V_H and V_O defects are labelled.

图1 (100)及(101)表面的切选方法(左)及其表面结构模型(右), 右图中标明了考虑的氢空位及氧空位位点

Fig. 1 Cutting method and the corresponding models of the KDP (100) and (101) surfaces.

在构建表面空位模型时, 考虑了表面层和次表面层的不同位点, 以考虑不同结构环境对氢空位和氧空位缺陷形成的影响, 通过计算缺陷形成能并选取形成能最低的空位缺陷进行结构和电子结构的分析。缺陷形成能计算公式如下^[36–37]:

$$E_f(X^q) = E^{\text{total}}(X^q) - E^{\text{total}}(\text{surface}) + \sum_i n_i \mu_i + q(E_F + E_v + \Delta V) \quad (1)$$

其中: $E^{\text{total}}(X^q)$ 和 $E^{\text{total}}(\text{surface})$ 分别为包含缺陷的表面能量和不包含缺陷的表面能量; q 为缺陷所带的电荷数; n_i 为缺陷产生时增加或减少的原子 i 的数量; μ_i 为其相应的化学势; E_F 为 Fermi 能级; E_v 对应不含缺陷表面的价带顶; ΔV 为缺陷表面的静电势函数相对于完美表面静电势函数的校正项。在元素化学势的计算方面, 参考文献[38], 采用 H_2 和 O_2 能量的一半作为 H 和 O 的化学势, P 和 K 的化学势则通过其稳定的化合物 P_2O_5 和 K_2O 的形成焓计算得到。最终计算得到的 H、O、P 和 K 的化学势分别为 -3.39、-4.47、-7.39 和 -3.63 eV。

本工作考虑的表面氢空位和氧空位位点如图 1

所示, 按照从表面到内部的顺序, 氢空位和氧空位缺陷位点分别标识为 H_{surf} 、 H_{sub} 、 H_{in} 和 O_{surf} 、 O_{sub} 、 O_{in} 。此外, 考虑了 0 价和 -1 价的氢空位, 以及 0 价、+1 价和 +2 价的氧空位。-1 价的氢空位是通过在中性态氢空位模型基础上整个体系增加 1 个电子得到, +1 价和 +2 价的氧空位则是在中性态氧空位模型基础上整个体系减少 1 个和 2 个电子得到, 通过电子密度的优化使得增加或者减少的电子进行重新分布。通过将 H^+ 放于优化后的表面上方 1.5 Å 处来模拟酸性的生长环境并进行构型优化。在结构优化过程中, 最底层的 KDP 分子被固定, 对上方的 3 层 KDP 分子层的原子位置进行了完全的弛豫。

2 结果与讨论

2.1 表面缺陷稳定性及结构

根据已报道的 KDP 生长面^[22–23], 首先构建了 KDP 晶体(100)和(101)表面结构, 分别对应 KDP 晶体的柱面与锥面。对于 KDP(100)面, 其最表层结构为 K 离子和 PO_4 离子混合层, 而对于(101)面, 最外层为

1 层 K 离子。通过结构优化获得了最稳定构型, 计算得到的(100)和(101)面的表面能分别为 $0.0321 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ 和 $0.0327 \text{ eV}/\text{\AA}^2$, (101)面的表面能略高与(100)面, 这意味着(101)面具有更高的生长速率和活性, 对于离子和小分子具有更强的吸附能力, 这与实验上锥面生长速度大于柱面是一致的^[22,39]。

由于 V_H 和 V_O 是 KDP 晶体中最主要的本征缺陷, 且对 KDP 晶体的光学性能具有显著影响, 因此重点研究了这 2 种点缺陷的结构和性质。首先计算了生长表面以及体相中 V_H 和 V_O 的缺陷形成能进行对比, 如表 1 所示。由表 1 可知, V_H 和 V_O 缺陷在(100)和(101)面上的缺陷形成能分别比其在体相中的缺陷形成能低 $0.74\sim 1.19 \text{ eV}$ 和 $0.14\sim 1.41 \text{ eV}$, 表明这 2 种空位缺陷更容易在晶体表面生成, 表面缺陷

的研究非常重要。 V_H 倾向于在(100)和(101)面的最表层表面形成, 而 V_O 则在 KDP 晶体的不同表面表现出不同的稳定位点。对于(100)面, V_O 在次表面位点最为稳定, 其形成能为 3.40 eV , 比其它位点低 0.7 eV 左右。在该位点, V_O 的形成打破了键连表面 PO_4 基团的氢键, 使得表面结构弛豫具有更大的自由度。对于(101)面, 表面深层更容易形成 V_O 缺陷, 其形成能比表面其他位点低 1.27 eV , 表明深层(101)表面形成的 V_O 缺陷是极其稳定的。 V_O 缺陷在(100)和(101)面不同的配位环境可能会带来不同的结构变化和电子结构性质。通过比较形成能, 选择了(100)表面的 H_{surf} 和 O_{sub} , 以及(101)表面的 H_{surf} 和 O_{in} 作为最稳定的 V_H 和 V_O 缺陷位点进行后续结构和电子结构的研究。

表 1 表面和体相 KDP 晶体中 V_H 和 V_O 的缺陷形成能

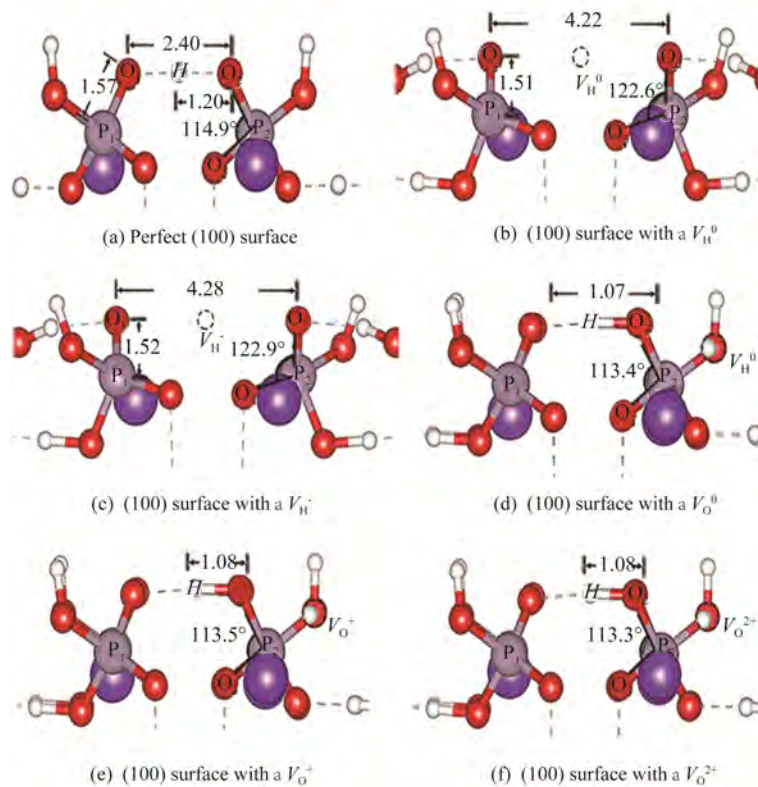
Table 1 Formation energies of V_H and V_O defects on the surfaces and in the bulk potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystal

Defect position	Formation energies of V_H/eV			Formation energies of V_O/eV		
	H_{surf}	H_{sub}	H_{in}	O_{surf}	O_{sub}	O_{in}
(100) surface	1.83	2.10	1.89	4.16	3.40	4.18
(101) surface	1.65	2.04	2.00	4.34	4.34	3.07
KDP bulk		2.84			4.48	

为了进一步了解表面空位缺陷对表面结构的影响, 研究了中性态及带电态的 V_H 和 V_O 缺陷引起的 KDP 晶体(100)和(101)表面的局部晶格畸变, 如图 2 和图 3 所示。由图 2 可见, 对于(100)表面, 中性态 V_H 的形成导致原本通过该位点 H 原子连接的 2 个 O 原子彼此远离, O_1-O_2 之间的距离增加了 $1.82 \text{ \AA}$ (图 2b)。在此前关于 KDP 晶体 V_H 缺陷的第一性原理研究中, 发现 KDP 体相中的 V_H 也会导致类似现象^[8,11], 但是在体相晶体中 2 个 O 原子的距离仅增加了 $0.5 \text{ \AA}$ 左右, 说明表面 V_H 缺陷引起了更大的局域结构畸变。同时, V_H 附近的 2 个 PO_4 四面体产生了形变, 键角 $\angle O_2P_2O_3$ 增加了约 8° 。中性态 V_H 缺陷捕获 1 个电子形成 V_H^- 对局部表面结构的影响可以忽略不计(图 2c)。对于(100)表面上的中性态 V_O 缺陷, 其近邻氢原子移动填充到了氧空位位点, 导致相邻氢键中的 H 原子朝向具有 V_O 缺陷的 PO_3 四面体移动。因此, $H-O_2$ 的键长缩短了 $0.12 \text{ \AA}$ (图 2d)。中性态 V_O 缺陷失去 1 个和 2 个电子形成 V_O^+ 和 V_O^{2+} , 对缺陷结构的影响是则几乎可以忽略(图 2e 和图 2f)。这与体相中的 V_O 缺陷所造成晶格畸变是不同的^[12], 在体相中 V_O 缺陷形成后仅仅造成了周围晶格的膨胀, 并未观察到近邻氢原子填充到 V_O 位点的现

象, 这与表面缺陷所处的不同的晶格配位环境密切相关。

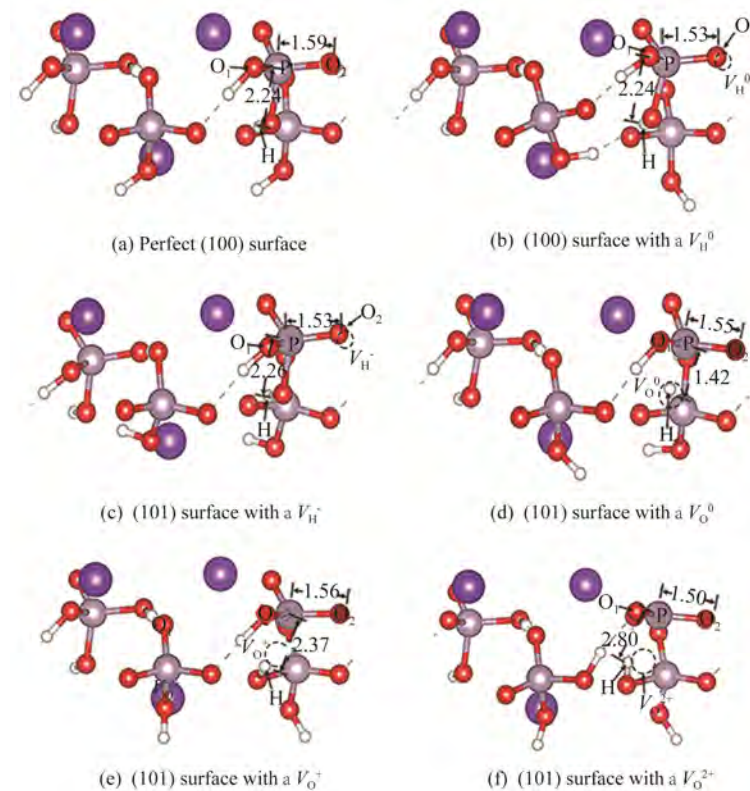
同样, 对比了 KDP 晶体(101)面空位缺陷引起的局部结构畸变(图 3)。与(100)面不同, (101)面中 V_H 对局部结构的影响并不明显。相反, (101)面中的氧空位缺陷则导致了 PO_3 严重的畸变, 近邻 H 原子仍然占据氧空位缺陷位点, 缺陷带电数量越多, 畸变就越严重, 并显著增加了 $\angle O_2PO_3$ 键角的大小。当中性态的 V_O^0 失去 1 个电子形成 V_O^+ 时, 由于静电排斥力的缘故, 原来占据氧空位位点的 H 原子被排斥出该格点, 与近邻的 PO_3 四面体相连。同样, 当失去 2 个电子形成 V_O^{2+} 时, H 原子也离开氧空位位点与近邻的 PO_3 四面体相连, 斥力的增加使其距离 PO_3 中心 P 原子更远, 相较 V_O^+ , $H-P$ 距离增加了 $0.43 \text{ \AA}$ 。总之, V_H 和 V_O 缺陷对(100)表面的局部结构均有一定影响, 但不会引起明显的表面重构。然而, 由于(101)表面的 V_O 缺陷主要形成于表面内层, 则会引起表面较大程度和范围上的晶格畸变。随着 V_O 电荷态从 0 价增加到 +2 价, V_O 缺陷对表面结构晶格畸变的影响明显增大。由此推测, V_O 缺陷也会对(101)表面的电子结构产生较大的影响。



Dotted circles represent the positions of the vacancy defects.

图2 KDP晶体(100)表面结构以及含有不同电荷态氢空位和氧空位缺陷的表面结构

Fig. 2 Structures of the (100) surfaces of KDP crystal, and those with neutral and charged V_H and V_O defects



Dotted circles represent the positions of the vacancy defects.

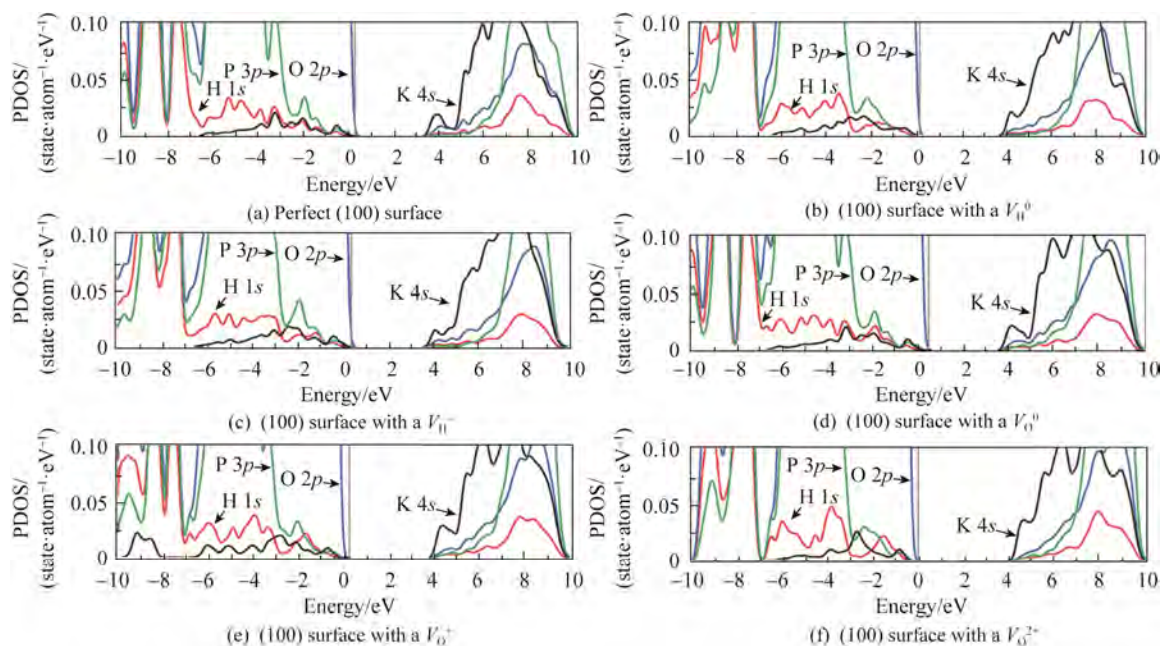
图3 KDP晶体(101)表面结构以及含有不同电荷态氢空位和氧空位缺陷的表面结构

Fig. 3 Structures of the (101) surfaces of KDP crystal, and those with neutral and charged V_H and V_O defects

2.2 表面缺陷的电子结构

2.2.1 (100)表面 本工作首先计算了包含有不同价态 V_H 及 V_O 缺陷的 KDP(100)表面晶胞中所有原子的分波态密度图(PDOS), 如图 4 所示。从图 4 可以看出, (100)面的价带顶(VBM)主要由表面 O—2p 态贡献, 而导带底(CBM)主要由表面 K—4s 态贡献。形成 V_H^0 后, 并未有缺陷能态出现, 这与体相中 V_H^0 会引入缺陷能级的情况明显不同^[8,11]。这是因为表

面形成 V_H^0 后, 仅有 Fermi 能级进入价带内部, 缺少电子填充, 其它态密度变化不明显, 表明在完整体系中, H 原子的主要作用在于提供电子填满能带, 使表面成为半导体。当中性态 V_H^0 捕获 1 个电子形成 -1 价的 V_H^- 时, Fermi 能级向上移动, 从新位于价带顶而整个表面的态密度图相对于完整表面没有明显变化, 进一步印证完整体系中 H 原子的主要作用在于提供电子填满能带。



PDOS is partial density of states.

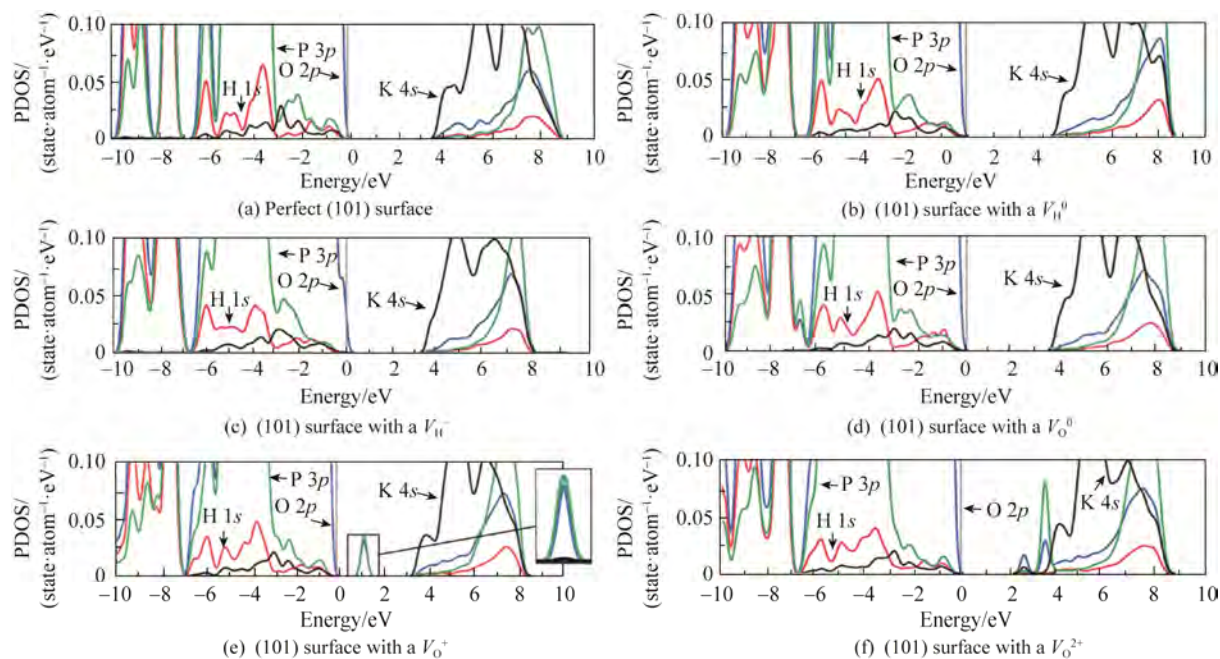
图 4 含有 V_H 和 V_O 缺陷的 KDP(100)面分波态密度曲线

Fig. 4 Partial density of states of the V_H and V_O defects on the (100) surface of KDP crystal

通常在体块晶体中, V_O 缺陷会产生 2 个电子, 在带隙靠近 CBM 下方位置产生孤立的施主能级^[12], 但是在含有 V_O 缺陷的(100)表面的带隙中并没有观察到施主能级(图 4), 这是因为在(100)表面形成 V_O 后, 相邻的 H 原子移动到 V_O 位点形成稳定的 H—PO₃ 构型, 这一现象与在体相晶体中形成 V_O 的构型不同。为了确定形成 V_O 后 2 个电子的分布, 计算了缺陷周围的 Bader 电荷布居。从计算结果进行分析, H—PO₃ 构型的 H 原子(0.71 |e|)和 O 原子(0.30 |e|)上局域了 1 个电子, 另外 1 个电子则弥散在晶体表面上(表面 H 原子 0.41 |e|, 表面 O 原子 0.70 |e|)。当中性态的 V_O 失去 1 个或者 2 个电子形成 V_O^+ 或 V_O^{2+} 缺陷时, 由于表面态活性较高, 失去的电子分布在(100)表面上, 而不是在氧空位周围, 因此, 带电 V_O^+ 和 V_O^{2+} 缺陷均不会在带隙中引入任何缺陷能级。由

此可见, (100)表面的表面态钝化了表面氧空位的缺陷态, 从而使得表面氧空位并不会对 KDP 晶体表面的电子结构产生本质影响, 从而减少了缺陷对晶体光学性质的不利影响。

2.2.2 (101)表面 含有不同价态 V_H 及 V_O 缺陷的(101)面晶胞中所有原子的分波态密度如图 5 所示, (101)面能带结构的价带顶仍然主要由 O—2p 态贡献, 导带底(CBM)主要由 K—4s 态贡献。由于(101)面最表层是 K⁺, 因此, K—4s 态在(101)面导带底的贡献强于在(100)面的贡献。当(101)面含有 1 个 V_H^0 缺陷时, 由于 H 原子的主要作用在于提供电子填满能带, 其对 VBM 的影响与(100)面类似, 并未有缺陷能态出现, 其他态密度变化不明显。当中性态 V_H^0 捕获 1 个电子形成 -1 价的 V_H^- 时, 仅 Fermi 能级略微向上移动回到价带顶, 对整体态密度没有影响。

图5 含有 V_H 和 V_O 缺陷的 KDP(101)面分波态密度图Fig. 5 Partial density of states of the V_H and V_O defects on the (101) surface of KDP crystal

当(101)面上形成中性 V_O^0 缺陷时, 由于空位位点同样由相邻的 H 原子进行了填充, 因此表现出与在(100)表面类似的电子结构特征(见图 5)。Bader 电荷布居分析证实, V_O 缺陷形成的 1 个电子分布在 HPO_3 构型的 H 原子(0.73 |e|)及 O 原子(0.39 |e|)上, 另 1 个电子弥散在表面上。但是当中性态的 V_O^0 失去 1 个电子形成 V_O^+ 缺陷时, H 原子离开氧空位位点并与其近邻的 O 原子形成 H—O 离子键(Bader 布居数为 0.09), 因此, 在结构中可以重新观察到正常的氧空位缺陷(图 3e)。 V_O^+ 在 1.2 eV 处形成缺陷能级, 该缺陷能级由相邻 P 原子的 3p 态和 O 原子的 2p 态组成。当 V_O^+ 进一步失去电子形成 V_O^{2+} 时, 氧空位的缺陷能级移动到 CBM 的下方。此外, 由图 5a 还可以看出, 2.6 eV 处存在另一个缺陷能级, 该能级主要来自表面 PO_3 基团的 3 个 O 原子的 2p 态。由此可见, 表面 V_O 的电子结构与在体相中也是不同的, 在体相中由于 2 个电子的缺失正好补偿了氧空位产生的 2 个冗余电子, 因此体相中的 V_O^{2+} 并不产生缺陷能级^[9,12], 而表面电荷分布与体相内不同, 冗余电子并没有得到完全补偿, 因此仍然存在缺陷态。 V_O^+ 和 V_O^{2+} 引入的缺陷能级极有可能会引入额外的光吸收, 从而降低 KDP 晶体的光学性能; 另一方面, V_O 缺陷在(101)表面内层形成, 在晶体生长过程中难以修复, 会随着晶体生长过程从外层向内层推进而进入晶体内部, 因此成为晶体中缺陷聚合、扩展的初始点以及激光损伤的触发点, 从而对 KDP

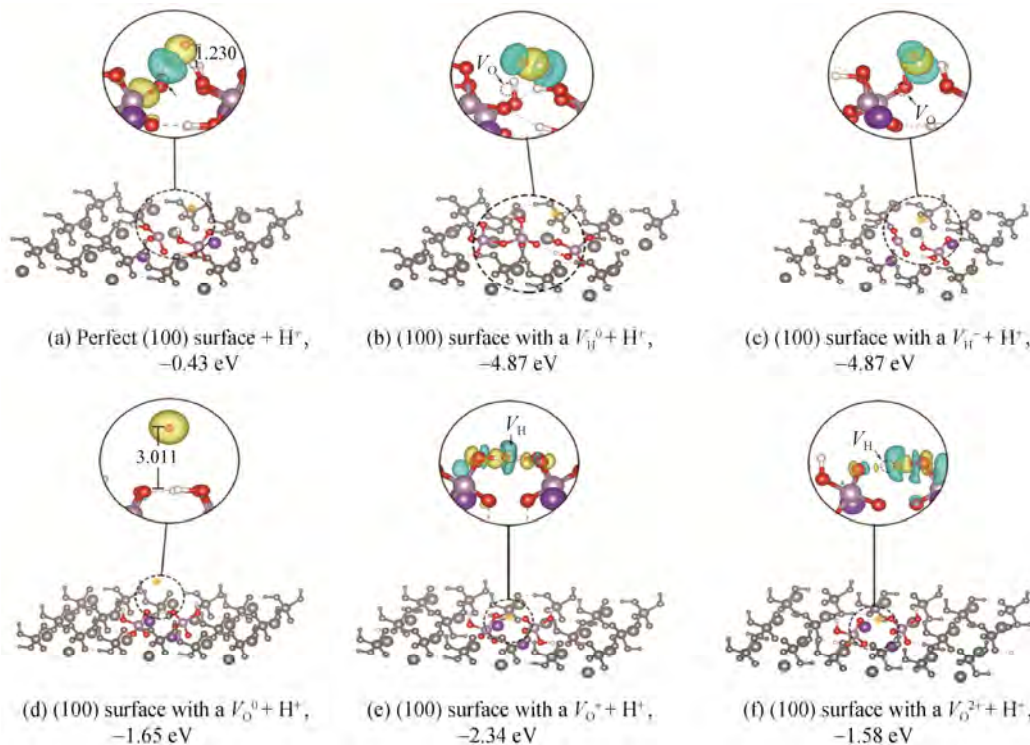
晶体的光吸收和抗激光损伤性能产生不利影响。

2.3 酸性环境对(100)表面缺陷的影响

2.3.1 表面结构 实验上通常在酸性的环境下生长 KDP 单晶^[31], 因此在微观层面上探究酸性环境对 KDP 表面缺陷影响的微观机制具有重要意义。通过在晶体(100)表面上吸附 H^+ 来模拟酸性环境对表面结构和性质的影响, 完美表面和缺陷表面结构的变化如图 6 所示, 并在相应图中标出了 H^+ 的吸附能。研究发现, H^+ 在(100)面的吸附能为 -0.43 eV, H^+ 距离(100)面 3.011 Å, 这表明 H^+ 通过非常弱的物理吸附作用吸附在(100)表面上, 这也可以通过图 6a 中 H^+ 周围孤立电荷分布来得到验证。当(100)表面含有 V_H^0 时, 吸附的 H^+ 落入 V_H^0 位点, V_H^0 缺陷得到修复。此时, H^+ 的吸附能显著降低为 -4.87 eV, 得到了与完美表面类似的较稳定的表面结构。当(100)表面含有 V_H^- 时, H^+ 在缺陷表面吸附的情况与 V_H^0 时类似。对于含有 V_O^0 的表面, 先前落入 V_O 中的 H 原子与吸附的 H^+ 结合形成了 H_2 , 然后在(100)表面重新形成了 V_O 缺陷, 电荷在 H_2 分子及 PO_3 的 P 原子附近聚集, H_2 分子在缺陷表面上方 1.23 Å 处吸附, 并不会溢出晶体表面。当(100)表面含有 V_O^+ 时, 先前落入 V_O 中的 H 原子同样也会与吸附的 H^+ 结合形成了 H_2 , 从电荷差分图可以看出, 失去了 1 个电子后, 电荷仅在形成的 H_2 分子处聚集, PO_3 与其相邻的 PO_4 四面体靠近, 引起了较大的结构畸变, 吸附能降低为 -2.34 eV。而当(100)表面含有 V_O^{2+} 时, PO_3

基团产生了较大的畸变(这与图 3f 中(101)面的 VO^{2+} 情况类似), 其与相邻 PO_4 四面体距离拉大, 此时(100)表面也重新形成了 VO 缺陷。综上所述, H^+ 吸附使得(100)表面更容易形成 VO 缺陷, 不利于提升 KDP 晶体的表面质量和晶体的光学性质。由于理论研究

是在真空条件下进行的, 所以出现了形成 H_2 分子的现象。在实际实验条件下, KDP 生长表面暴露在溶剂环境中, 溶剂中的水分子、 K^+ 和生长基团等都会削弱表面 H 原子与吸附 H^+ 离子之间的相互作用, 难以形成真正的 H_2 分子。



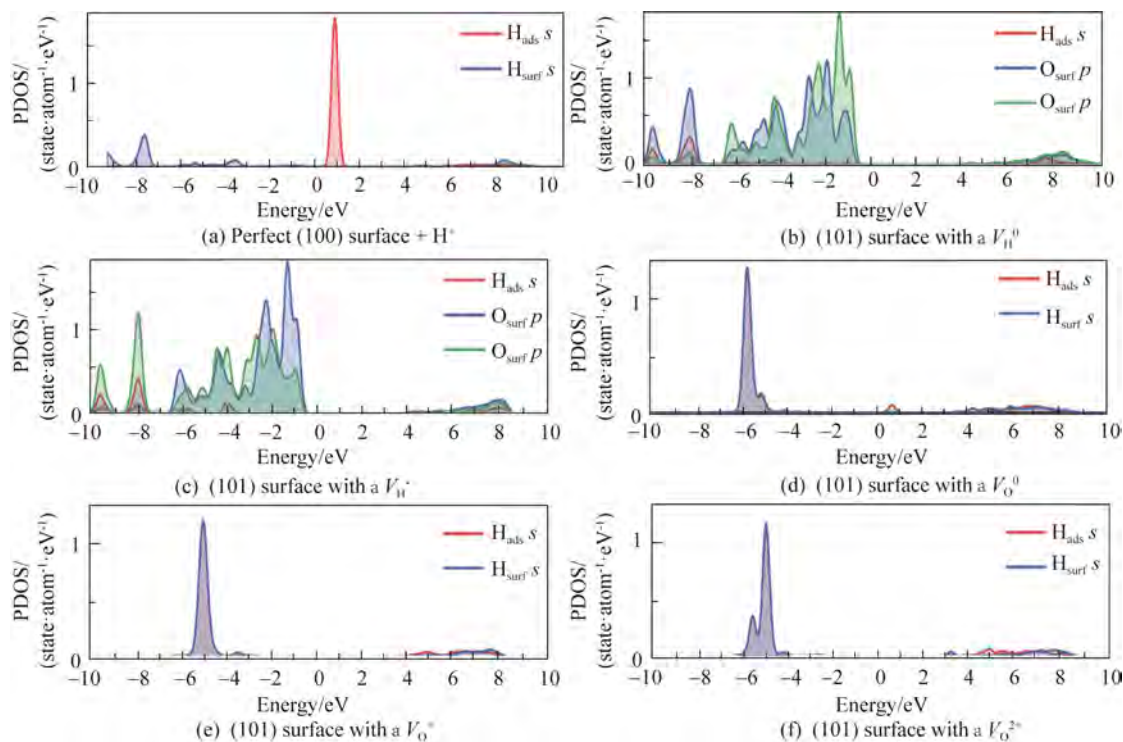
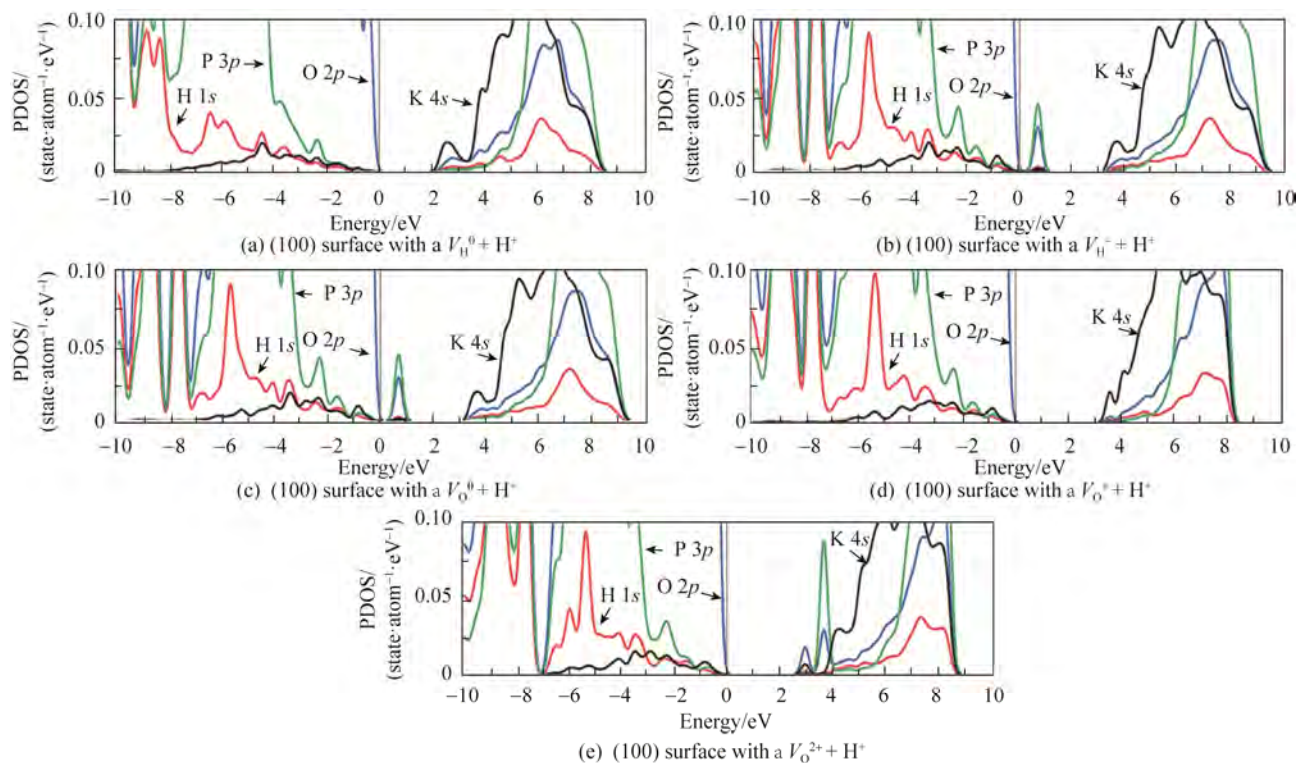
Yellow and blue regions represent electron accumulation and depletion, respectively. The corresponding adsorption energy is listed at the top of each figure.

图 6 H^+ 吸附在完整及含有缺陷(100)表面的结构与其电荷密度差图

Fig. 6 Local and overall structures as well as the charge density difference maps of H^+ adsorbed (100) surfaces that without and with V_H and V_O defects

2.3.2 电子结构 为了进一步分析吸附的 H^+ 与表面之间的相互作用, 计算并绘制了表面吸附 H^+ 离子的分波态密度图, 图 7 是(100)面上 H^+ 吸附离子及其近邻表面原子的分波态密度图, 图 8 是 H^+ 吸附在含有空位缺陷的(100)面的包含所有元素的分波态密度图。先前研究发现, 如果吸附粒子与表面发生化学结合作用, 两两键合原子的分波态密度图将具有能量位置重叠的共振峰^[40-41]。由图 7a 可以看出, H^+ 与(100)表面上近邻的原子之间没有电子态共振峰, 表明 H^+ 没有与(100)表面发生相互作用。当(100)表面含有 V_H 时, 吸附到表面的 H^+ 与相邻两侧的 O 原子之间存在共振峰(图 7b 和图 7c), 但是共振峰位于价带深部, 价带顶部不存在共振峰, 这表明了 H^+ 和表面 O 原子之间不存在典型的化学相互作用。结合结构分析我们发现, 吸附 H^+ 离子作为表面两个 PO_4 四面体之间链接的桥梁, 使较大的晶格

畸变恢复正常, 使得体系的吸附能显著降低, 因此大致判断 H^+ 与表面 O 原子之间形成了类似氢键的弱相互作用。而对于含有 VO^0 的(100)表面, 由于 H 原子离开了空位位点, 重新形成了 VO 缺陷。由图 8c 可以看出, VO^0 在带隙中出现缺陷能级, 成为电子跃迁的桥梁, 会对晶体光学性质造成损伤。由于 H^+ 吸附在含有 VO^+ 的(100)表面上引起了较大的晶格弛豫, PO_3 和 PO_4 基团的相互靠近湮灭了形成的 VO 缺陷, 因此在带隙中没有形成缺陷能级。当 VO^+ 失去一个电子形成 VO^{2+} 时, 由于 PO_3 和 PO_4 基团互相关重新形成氧空位缺陷, 体系失去 2 个电子, 带隙中出现的缺陷能级右移到了 CBM 附近。通过以上分析可以看出, 表面 H 原子和吸附的 H^+ 离子倾向于相互吸引并形成稳定的化学键, 酸性环境使(100)表面的氧空位缺陷在带隙中引入缺陷能级, 从而破坏 KDP 晶体的光学性能。

图7 (100)面上吸附 H^+ 及其相邻表面原子的分波态密度图Fig. 7 Partial density of states of the adsorbed H^+ ions and its adjacent surface atoms on the (100) surfaces图8 H^+ 吸附在含有空位缺陷的(100)面包含所有元素的分波态密度图Fig. 8 Partial density of states of the H^+ adsorbed (100) surfaces with V_H and V_O defects

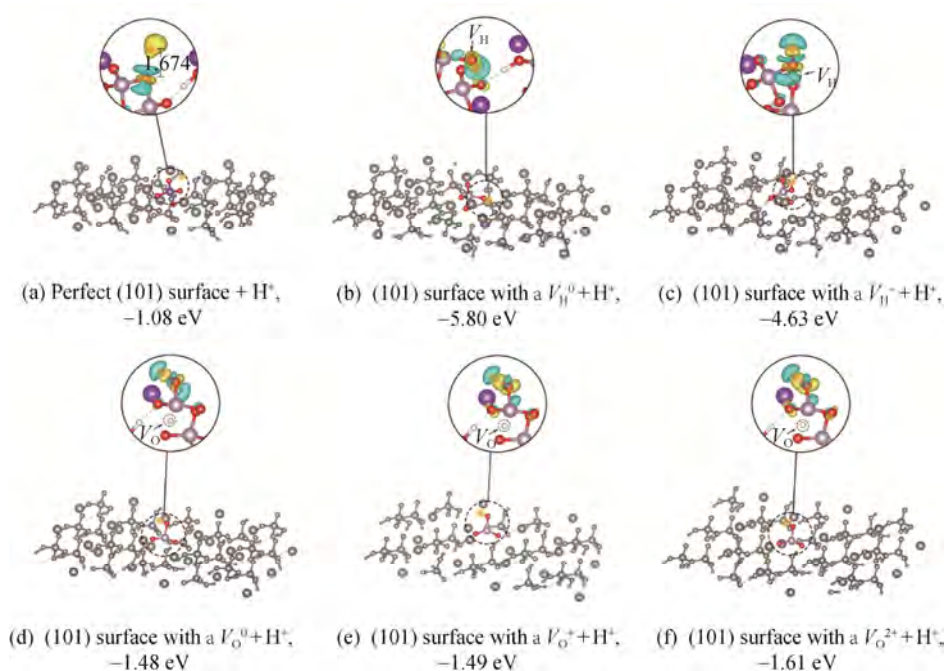
2.4 酸性环境对(101)表面缺陷的影响

2.4.1 表面结构 采用同样的方式模拟了酸性环境对 KDP 晶体(101)面的影响, H^+ 吸附在(101)

面的结构与电荷密度差分如图9所示。由图9可见, H^+ 在完美(101)面上的吸附能为 -1.08 eV , 要比在完美(100)面上的吸附能低得多, 表明 H^+ 在(101)表面

上的吸附更加稳定。 H^+ 通过弱 $H-O$ 键键连(101)表面上最表层 O 原子, 可以通过沿 $H-O$ 键的电荷分布(图 9a)来判断。此外, 该 $H-O$ 键长为 $1.674 \text{ \AA}$, 介于典型的 $H-O$ 键长度 $0.96 \text{ \AA}$ 及氢键键长 $2.55 \text{ \AA}$ 之间, 也可以说明该 $H-O$ 键是介于强 $H-O$ 化学键与弱氢键之间的弱化学键作用。对于 H^+ 在(101)缺陷表面的吸附, 由图 9b 可以看出, 吸附的 H^+ 修复了(101)表面的 V_H 缺陷, 导致 H^+ 吸附能相对于完美表面的吸附能降低了很多, 这种现象与(100)表面的现象极为相似。当 H^+ 吸附在含带电态 V_H^- 缺陷的(101)面时(图 9c), 受缺陷处电子与吸附 H 原子电子之间排斥力作用影响, H^+ 没有进入表面内部修复 V_H

缺陷, 而是吸附在 V_H 缺陷附近 PO_4 四面体的表面氧原子上。当(101)表面上包含 1 个中性态 V_O 时, H^+ 与最表层的 O 原子键连, 构型发生轻微变形, 吸附位置的 PO_4 四面体到达晶体的最外层(图 9d)。与在(100)面类似, 相邻的 H 原子再次填充到了 V_O 缺陷位点, 形成了稳定的 $H-PO_3$ 构型。当 H^+ 吸附在带电态 V_O 缺陷(V_O^+ 和 V_O^{2+})的(101)面时, 由图 9d 和图 9f 中的电荷差分图可以看出, 失去的 2 个电子主要局域在缺陷周围的 O 原子上, 因此对进一步稳定已形成的 $H-PO_3$ 构型具有一定作用, 同时对 H^+ 的吸附没有根本性影响, 因此 H^+ 的吸附能在中性态和带电态 V_O 缺陷情况中差别不大。



Yellow and blue regions represent electron accumulation and depletion, respectively. Corresponding adsorption energy is listed at the bottom of each figure.

图 9 H^+ 吸附在完整及含有缺陷(101)表面的结构及其电荷密度差分图

Fig. 9 Local and overall structures as well as the charge density difference maps of H^+ adsorbed (101) surfaces that without and with V_H and V_O defects

2.4.2 电子结构 H^+ 在(101)表面的吸附也改变了表面缺陷的电子结构, 本工作同样绘制了 H^+ 在(101)表面吸附时, 吸附离子及其相邻表面原子的分波态密度图, 结果如图 10 所示。由图 10a 可以看出, 当 H^+ 在完美(101)表面吸附时, H^+ 的 $1s$ 态和相邻 O 原子的 $2p$ 态存在较强共振峰, 这说明 H^+ 通过 $H-O$ 键连接到(101)面上最表层的 O 原子。当 H^+ 吸附在含有中性态和带电态 V_H 的(101)面上时, 吸附构象以及 H^+ 与相邻两侧 O 原子之间的电子态共振峰分布状态(图 10b 和图 10c)与(100)面情况几乎相同, 因此推测 H^+ 仍然是以弱相互作用形式吸附在(101)表面上, 因此 H^+ 吸附对(101)表面 V_H^0 电子结构几乎

没有影响(见图 11a)。含有中性态和带电态 V_O 缺陷的(101)表面吸附 H^+ 后, 由于结构上 V_O 的消除, 曾因 V_O 引入的缺陷态也随之消失(见图 11c), 因此(101)表面的光学性质也相应的有所提升。综合以上分析, 我们发现酸性环境可以修复(100)和(101)面的 V_H 缺陷, 同时还可以消除由 V_O 缺陷引起的(101)面带隙中的缺陷能级, 但是反而会为(100)面带来更多的氧空位缺陷并引入缺陷能级。因此, 酸性环境对改善 KDP 晶体(101)表面质量和光学性能起着积极的作用, 但是会增大(100)面的氧空位缺陷密度, 不利于保持该晶面良好的光学特性, 这与在酸性环境下生长高质量大尺寸 KDP 单晶结果一致^[29-31]。

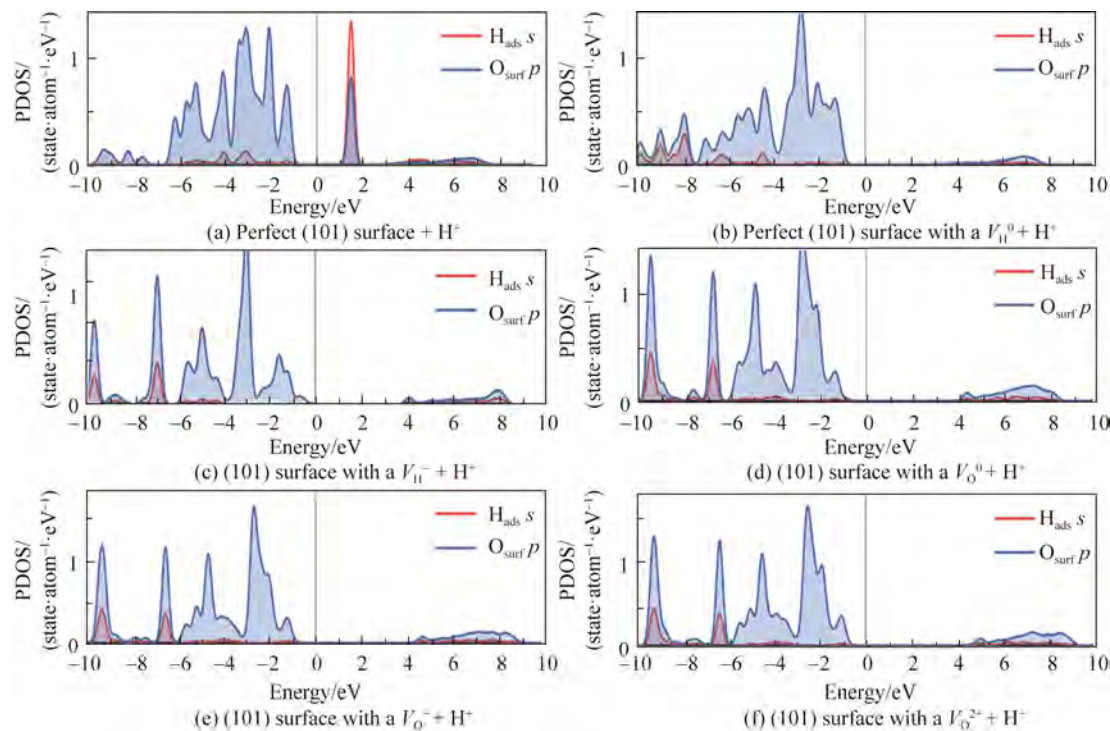


图 10 (101)面上吸附 H^+ 离子及其相邻表面原子的分波态密度图

Fig. 10 Partial density of states of the adsorbed H^+ ions and its adjacent surface atoms on the (101) surfaces

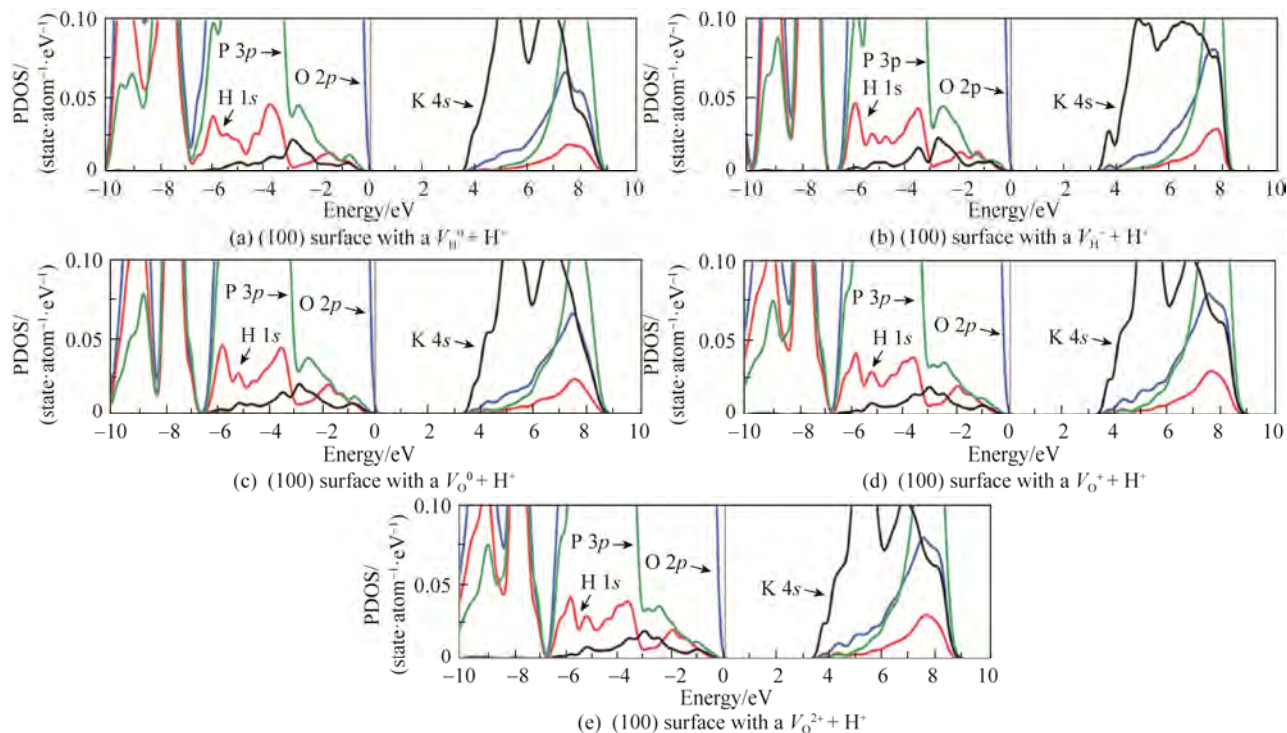


图 11 H^+ 吸附在含有空位缺陷的(101)面包含所有元素的分波态密度图

Fig. 11 Partial density of states of the H^+ adsorbed (101) surfaces with V_H and V_O defects

3 结论

采用第一性原理计算方法研究了 KDP 晶体 (100)和(101)表面上氢空位和氧空位缺陷形成的稳

定性、结构及电子结构, 分析了酸性环境对这 2 种空位缺陷形成及电子结构特性的影响。

1) 与体相比, 晶体表面更容易形成氢空位和氧空位缺陷。其中, 氢空位缺陷对(100)和(101)表面

结构和电子结构的影响几乎可以忽略不计; 不同表面的氧空位缺陷则表现出与体相 KDP 不同的电子结构性质。

2) 与体相 KDP 中氧空位缺陷引入施主能级不同, (100)表面的氧空位缺陷没有引入任何缺陷能级, 可以保持晶体良好的光学性能。然而, (101)表面的氧空位缺陷倾向于在深层形成, 并在带隙中引入缺陷能级, 导致额外的光学吸收并降低 KDP 晶体的光学性能。

3) 酸性环境在 2 种表面也表现出不同的影响作用。酸性环境会增强(100)面氧空位缺陷的稳定性, 并使其重新产生缺陷能级, 应予以消除。

4) 酸性环境有利于表面氢空位缺陷的修复, 同时可以消除表面氧空位缺陷引入的缺陷能级, 有利于降低缺陷密度, 提高晶体(101)表面质量及其光学性质。

参考文献:

- [1] RASHKOVICH L N. KDP-family single crystals[M]. Adam Hilger, 1991: 1–8.
- [2] YIN Huawei, LI Mingwei, ZHOU Chuan, et al. KDP single crystal growth via three-dimensional motion growth method[J]. Cryst Res Technol, 2016, 51(8): 491–497.
- [3] CHEN Duanyang, Wang Bin, WANG Hu, et al. Rapid growth of a long-seed KDP crystal [J]. High Power Laser Sci Eng, 2020, 8(e6): 5.
- [4] ZHANG Yang, FAN Qichao, GAO Wei, et al. Novel abrasive-free jet polishing for bulk single-crystal KDP with a low viscosity microemulsion[J]. Sci Rep, 2022, 12(1): 8346.
- [5] HAWLEY-FEDDER R, GERAGHTY P, LOCKE S, et al. NIF pockels cell and frequency conversion crystals[J]. Proc SPIE, 2004, 5341: 121–126.
- [6] WANG Shenglai, SUN Xun, TAO Xutang. Growth and characterization of KDP and its analogs[J]. Springer Berlin Heidelberg, 2010, Part C: 759–794.
- [7] EREMINAT A, KUZNETSOV V A, EREMIN N N, et al. Comparative characterization of defects formed by Di- and trivalent metal dopants in KDP crystals and the structural mechanism of influence of impurities on face morphology[J]. Crystallogr Rep, 2001, 46(6): 989–996.
- [8] LIU Changsong, KIOUSSIS N, DEMOS S G, et al. Electron- or hole-assisted reactions of H defects in hydrogen-bonded KDP[J]. Phys Rev Lett, 2003, 91(1): 015505.
- [9] LIU Changsong, KIOUSSIS N, DEMOS S G, et al. Electronic structure calculations of an oxygen vacancy in KH_2PO_4 [J]. Phys Rev B, 2005, 72(13): 134110.
- [10] LIU Changsong, ZHANG Q, KIOUSSIS N, et al. Electronic structure calculations of intrinsic and extrinsic hydrogen point defects in KH_2PO_4 [J]. Phys Rev B, 2003, 68(22): 224107.
- [11] SUI Tingting, LIAN Yafei, XU Mingxia, et al. Comparison of hydrogen vacancies in KDP and ADP crystals: a combination of density functional theory calculations and experiment[J]. Phys Chem Chem Phys, 2019, 21(11): 6186–6197.
- [12] SUI Tingting, WEI Lining, CAO Xingzhong, et al. Comparison of oxygen vacancy and interstitial oxygen in KDP and ADP crystals from density functional theory calculations[J]. Comput Mater Sci, 2020, 182: 109783.
- [13] WANG Kunpeng, FANG Changshui, ZHANG Jianxiu, et al. First-principles study of interstitial oxygen in potassium dihydrogen phosphate crystals[J]. Phys Rev B, 2005, 72(18): 184105.
- [14] DING Wenyu, CHENG Jian, ZHAO Linjie, et al. Determination of intrinsic defects of functional KDP crystals with flawed surfaces and their effect on the optical properties[J]. Nanoscale, 2022, 14(28): 10041–10050.
- [15] MILLER A M, SOISTOV L V. Absorption in and laser damage to KDP and DKDP crystals[J]. Sov J Quantum Electron (USA), 1989, 19(1): 39–45.
- [16] OGORODNIKOV I N, PUSTOVAROV V A, SHUL'GIN B V, et al. Low-temperature time-resolved vacuum ultraviolet luminescent spectroscopy of KH_2PO_4 crystals with defects [J]. Opt Spectrosc, 2001, 91(2): 224–231.
- [17] OGORODNIKOV I N, KIRM M, PUSTOVAROV V A, et al. Low-temperature time-resolved vacuum ultraviolet spectroscopy of self-trapped excitons in KH_2PO_4 crystals[J]. Opt Spectrosc, 2003, 95(3): 385–389.
- [18] KOKETAI T, TAGAYEVA B, TUSSUPBEKOVA A, et al. A mechanism of formation of radicals in crystal KDP (KH_2PO_4)[J]. Physics Procedia, 2015, 76: 101–105.
- [19] WANG Yao, SHAO Jianda, HU Guohang, et al. Effects of molecular vibration on the formation of transient defects during high-power UV laser excitation[J]. Opt Laser Technol, 2021, 135: 106681.
- [20] WEI Lining, LI Yang, JIANG Xuanyu, et al. Electron paramagnetic resonance spectroscopy and first-principles calculations of Cr^{3+} doped KDP crystals[J]. CrystEngComm, 2022, 24(27): 4948–4954.
- [21] XU Dongli, XUE Dongfeng. Chemical bond analysis of the crystal growth of KDP and ADP[J]. J Cryst Growth, 2006, 286(1): 108–113.
- [22] DE VRIES S A, GOEDTKINDT P, BENNETT S L, et al. Surface atomic structure of KDP crystals in aqueous solution: An explanation of the growth shape[J]. Phys Rev Lett, 1998, 80(10): 2229–2232.
- [23] DE VRIES S A, GOEDTKINDT P, HUISMAN W J, et al. X-ray diffraction studies of potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystal surfaces[J]. J Cryst Growth, 1999, 205(1/2): 202–214.
- [24] 刘光霞, 王圣来, 顾庆天, 等. 传统法 KH_2PO_4 (KDP)晶体生长温场和速度场的数值模拟研究[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(7): 1261.
- [25] LIU Guangxia, WANG Shenglai, GU Qingtian, et al. J Synth Cryst(in Chinese), 2013, 42(7): 1261.
- [26] ZHU Shengjun, WANG Shenglai, DING Jianxu, et al. Rapid growth and optical studies of KDP crystals with organic additives[J]. J Cryst Growth, 2014, 402: 48–52.
- [27] LIU Fafu, ZHANG Lisong, Yu Guangwei, et al. Effect of pH value on the growth morphology of KH_2PO_4 crystal grown in defined crystallographic direction[J]. Cryst Res Technol, 2015, 50(2): 164–170.
- [28] LI Weidong, LI Yu, Wang Shenglai, et al. The relationship between the laser damaged threshold and step velocity in different supersaturation regions[J]. RSC Adv, 2018, 8(64): 36453–36458.
- [29] LI Yu, LI Weidong, ZHANG Xiaoming, et al. Influence of supersaturation on step evolution behavior of high concentration Fe^{3+} poisoned KDP crystal[J]. J Cryst Growth, 2020, 533: 125483.
- [29] 钟德高, 滕冰, 张国辉, 等. pH 值对 KDP 晶体溶解度和溶液稳定性

- 的影响[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(6): 1209–1213.
- ZHONG Degao, TENG Bing, ZHANG Guohui, et al. J Synth Cryst(in Chinese), 2006, 35(6): 1209–1213.
- [30] BADROUJ M, MALEKFAR R. The pH effects on the growth rate of KDP (KH_2PO_4) crystal by investigating Raman active lattice modes[J]. J Raman Spectrosc, 2007, 38(9): 1089–1096.
- [31] 程旻, 李明伟, 付东, 等. 不同 pH 值下磷酸二氢钾晶体的生长实验[J]. 重庆大学学报, 2008, 31(7): 809–814.
- CHENG Min, LI Mingwei, FU Dong, et al. J Chongqing Univ(in Chinese), 2008, 31(7): 809–814.
- [32] ASAKUMA Y, LI Qin, ANG HM, et al. A study of growth mechanism of KDP and ADP crystals by means of quantum chemistry[J]. Appl Surf Sci, 2008, 254(15): 4524–4530.
- [33] BLOCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. Phys Rev B, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [34] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Phys Rev B, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [35] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [36] LANY S, ZUNGER A. Assessment of correction methods for the band-gap problem and for finite-size effects in supercell defect calculations: Case studies for ZnO and GaAs[J]. Phys Rev B, 2008, 78(23): 235104.
- [37] VAN DE WALLE C G, NEUGEBAUER J. First-principles calculations for defects and impurities: applications to III-nitrides[J]. J Appl Phys, 2004, 95(8): 3851–3879.
- [38] SUI Tingting, WEI Liening, LIAN Yafei, et al. Structural stress and extra optical absorption induced by the intrinsic cation defects in KDP and ADP crystals: a theoretical study[J]. CrystEngComm, 2020, 22(11): 1962–1969.
- [39] REN Xiue, Xu Dongli, XUE Dongfeng. Crystal growth of KDP, ADP, and KADP[J]. J Cryst Growth, 2008, 310(7–9): 2005–2009.
- [40] LUO Jinhua, HU Aimin, WANG Xiaolin, et al. Adsorption of water on NaNO_3 (001) surface from first-principles calculations[J]. J Colloid Interface Sci, 2013, 393: 340–346.
- [41] WANG Wenhan, SHEN Yanqing, WANG Xiaou, et al. Adsorption of water on the KNTN (001) surface: a density functional theory study[J]. Appl Surf Sci, 2014, 298: 102–108.