

文章编号: 1004-4353(2015)01-0050-03

As 代 P 点缺陷对 KDP 晶体近紫外光损伤的影响

高慧, 沙贝, 孙刚, 李华, 闫静
(齐鲁师范学院 物理与电子工程学院, 山东 济南 250013)

摘要: 通过基于第一性原理的 CASTEP 软件计算发现,KDP 晶体中 As 代 P 点缺陷的形成能约是 4.0 eV,说明晶体中比较容易形成这种点缺陷.通过模拟点缺陷形成前后晶体的电子结构和能态密度发现,As 替代 P 后,晶体能带宽度变为 6.2 eV,这有可能会造成晶体对波长为 355 nm 的双光子吸收.As 替代 P 后,As—O 四面体体积增加,有利于金属离子以填隙的方式进入晶体,间接影响晶体光损伤阈值.
关键词: KDP 晶体; As; 光吸收; 光学质量
中图分类号: O771 **文献标识码:** A

Effect of As substituting for P in KDP crystal on the near ultraviolet laser-induced damage

GAO Hui, SHA Bei, SUN Gang, LI Hua, YAN Jing
(*Department of Physics and Electronic Engineering, Qilu Normal University, Jinan 250013, China*)

Abstract: The electronic structure and energy state density of As substituting P in KDP crystal was studied by first principles. The calculated formation of As substituting for P is about 4.0 eV, it is easier to form in the crystal. The point defect narrows down the energy gap to about 6.2 eV, it corresponds to a two-photon absorption of 355 nm. The As—O tetrahedral volume increases, which contributes to metal ions in interstitial way into crystal, and may indirectly effect the optical damage.
Key words: KDP crystal; As; absorption of laser; optical quality

大口径 KDP(KH₂PO₄) 晶体是惯性约束核聚变(ICF)工程中不可替代的关键材料,但在高功率激光照射下其损伤阈值偏低一直是制约惯性约束核聚变的关键原因之一.Carr 等^[1]在光损伤实验中发现 KDP 晶体损伤阈值在 2.55 eV(487 nm)和 3.90 eV(318 nm)附近(接近纯 KDP 晶体能带宽度数值的 1/2 和 1/3)出现了两次明显的下降,并利用缺陷辅助多光子吸收的理论来解释了这个实验现象.Liu 等模拟计算发现,在 H 空位中间隙 H 原子和氧间隙都可以在 KDP 晶体能带中引入局域态,从而诱发晶体的多光子吸收^[2-3].我们在前期工作中发现,S 代 P 点缺陷和 Ba 代 K 点缺陷均有可能造成晶体在紫外波段的多光子吸收^[4-5].周广等^[6]近期模拟计算发现,高价金属离子可致 KDP 晶体带隙变窄,对晶体光损伤阈值有较大影响.我们在对 KDP 晶体生长原料的元素分析中测到了杂质 As 的存在,因 As 和 P 元素是同一个主族,故推测 As 比较容易以替代 P 的方式进入 KDP 晶格.目前,杂质 As 替代 P 缺陷对 KDP 晶体近紫外波段光损失的影响鲜有报道,本文将探讨这种杂质对晶体光损伤的影响.

计算基于密度泛函理论的第一性原理,具体计算采用美国 Accelrys 公司 Materials Studio 4.1 计算软件包 CASTEP (Cambridge serial total-energy package) 程序完成^[7]. Kohn-Sham 轨道采用平面波展开,计算的截断能为 680 eV. 处理交换相关项时使用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA), 具体形式为 PBE^[8] (Perdew-Burke-Ernzerhof gradient-corrected function). 计算性质时选择超软赝势 (ultrasoft pseudopotential) 处理内层电子. 采用 Monkhorst-Pack 方法在第一布里渊区产生 K 点网格, 并对 K 点网格分别采用 $2 \times 2 \times 2, 4 \times 4 \times 4, 5 \times 5 \times 5$ 进行测试, 发现当 $4 \times 4 \times 4$ 划分倒易空间网格时晶胞能量收敛精度可达 0.1 meV/atom.

1 计算所用模型

构造缺陷模型时, 用一个 As 原子替代一个 P 原子来模拟晶体中掺入砷酸根. 计算所用模型采用沿 c 轴方向扩大一倍的方法构造 $1 \times 1 \times 2$ 的超晶胞, 这样既能保持较高的对称性, 又能增大相邻点缺陷的距离. 超晶胞中有 4 个 KH_2PO_4 分子, 共 64 个原子. 将几何优化过的超晶胞中的一个 As 原子替代 P 原子, 模拟砷酸根进入 KDP 晶格的情况, 然后对替代后的模型进行几何优化, 从而获得最终的几何结构及电子结构信息. 所用晶胞模型如图 1 所示.

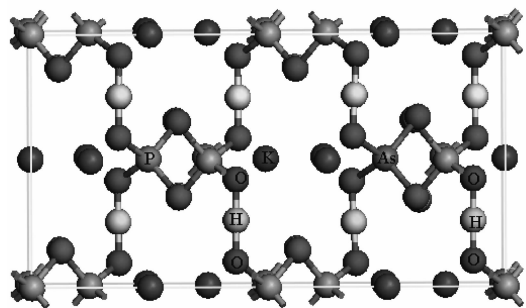


图 1 含 As、P 点缺陷的 KDP 晶体超晶胞结构

根据空位和填隙原子形成能的定义^[9]

$$E = E_{N \pm 1} - E_{N \pm \mu}, \quad (1)$$

As 取代 P 点缺陷的形成能可表示为

$$E = E_{\text{def}} - (E_{\text{per}} - E_{\text{P}} + E_{\text{As}}), \quad (2)$$

式中 E_{per} 为完美超晶胞的总能量, E_{def} 为含点缺

陷的超晶胞的总能量, E_{P} 和 E_{As} 分别为单个 P 和 As 原子的能量. 分别采用构造立方晶胞来估算 P 原子和 As 原子的能量. 由 (2) 式计算出 As 代 P 点缺陷的形成能约为 4.01 eV, 与 O 空位和 H 空位^[2,10] 的形成能相近, 说明 As 代 P 点缺陷在晶体中较易形成. 这是因为 As 和 P 处在同一主族, 它与 P 原子有相同的价电子数, 可以形成与 PO_4 相似的四面体结构, 所以容易替代 P 进入 KDP 晶格.

2 点缺陷对晶体结构和电子能态密度的改变

由图 2 可以看出, As 代替 P 后, 它与周围的 4 个氧原子的重叠布局从原来的 $0.64|e|$ 变为 $0.52|e|$, 键长也由 1.53 Å 变为 1.70 Å. As—O 四面体的体积明显增加.

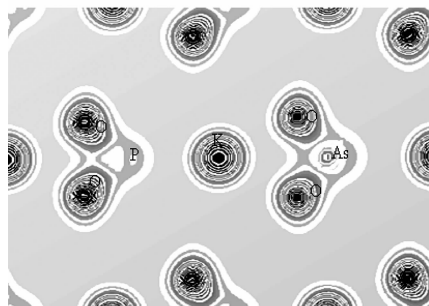


图 2 过 P、As、O 原子的电子云投影图

由于 As—O 四面体附近是金属杂质比较容易进入的位置^[11], 所以这种变化有利于杂质金属离子以填隙的方式进入晶体, 间接影响晶体光损伤阈值.

掺杂后的晶体总态密度变化以及 P 和 As 引起的分态密度见图 3 和图 4. 图 3 中, 纯 KDP 晶体带隙宽度约为 5.9 eV, 考虑到电子密度泛函理论对能带宽度的低估, 本文加上 1.3 eV 作为修正^[3] (KDP 晶体实验带隙值为 7.2 eV). As 代 P 点缺陷在带隙中靠近导带顶的位置上引入一个未占据态, 把带隙值降为 4.9 eV, 加上 1.3 eV 的修正, 实际含 As 代 P 点缺陷的 KDP 晶体带隙值约为 6.2 eV. 根据能带理论, 价带顶的电子需要至少吸收数值为禁带宽度大小的能量才有可能跃迁到导带底. 杂质 As 掺入后, KDP 晶体能带宽度降低, 当 355 nm 激光照射时, 晶体可以吸收两个

355 nm 的光子(两个 355 nm 光子的能量大于掺杂后 KDP 晶体的能带宽带)使电子跃迁. 由于晶体内部发生双光子吸收,使晶体局部温度迅速升高,晶体局部应力迅速增加,导致晶体局部发生相变、融化或开裂,造成激光诱发光损伤,降低晶体的激光照射损伤阈值.

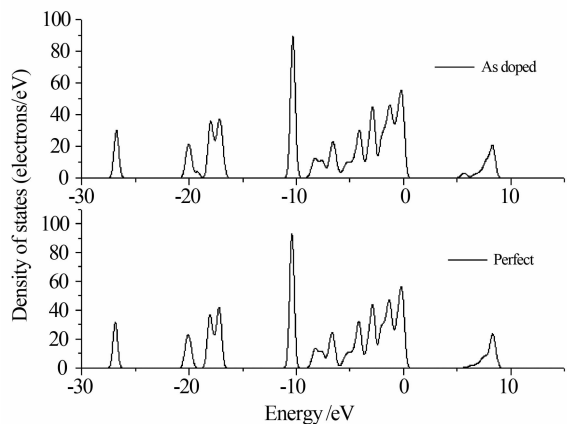


图 3 完美晶体和掺入杂质 As 的晶体的总态密度图

对导带底部的未占据态的波函数进行计算发现(图 4),此未占据态主要由 As 原子的 s 态波函数形成.

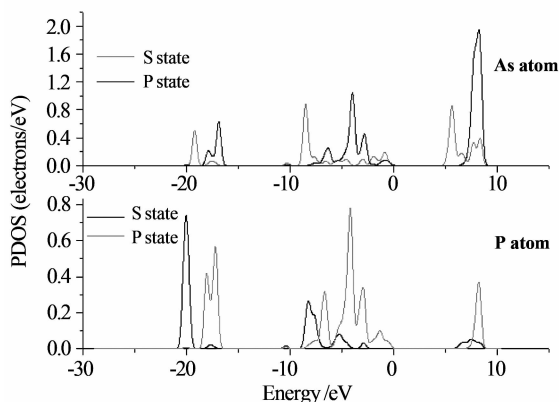


图 4 P 原子和 As 原子的分态密度图

3 结论

本文对 KDP 晶体中 As 代 P 点缺陷几何及电子结构进行计算发现,As 代 P 点缺陷能够在晶体禁带中引入未占据态,从而使晶体能带宽度降低至约 6.2 eV,这种变化有可能会诱导晶体在紫外波段的双光子吸收,降低晶体的光损伤阈值.

As—O 四面体比 P—O 四面体体积增大,有

利于金属通过间隙的方式进入晶体,能够间接影响光损伤阈值,由此推断 As 代 P 点缺陷是造成 KDP 晶体光损伤阈值降低的重要因素,在实际生长中应尽量避免这类杂质进入生长溶液中.

参考文献:

- [1] Carr C W, Radousky H B, Demos S G. Wavelength dependence of laser-induced damage; determining the damage initiation mechanisms[J]. Phys Rev Lett, 2003,91:127402.
- [2] Liu C S, 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: 15505.
- [3] Wang K P, Fang C S, Zhang J X, et al. First-principles study of interstitial oxygen in potassium dihydrogen phosphate crystals [J]. Phys Rev B, 2005,72:184105.
- [4] Gao H, Sun X, Liu B A, et al. Effect of S substituting for P point defect on KDP Crystal-First principles study[J]. Chin Phys Lett, 2010,27:073101.
- [5] 高慧,孙洵,刘宝安,等. 第一性原理研究 KDP 晶体中 Ba 代 K 点缺陷[J]. 强激光与离子束,2011,23(5):1370-1372.
- [6] 周广,卢贵武,吴冲,等. 高压与掺杂对 KDP 晶体能带结构的影响[J]. 人工晶体学报,2013,42(4): 587-592.
- [7] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First principles simulation; ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physics, 2002, 14:2717-2744.
- [8] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996,77:3865-3868.
- [9] Davis J E, Hughes R S, Lee H W H. Ultraviolet-induced transient absorption in potassium dihydrogen phosphate and its influence on frequency conversion[J]. Chem Phys Lett, 1993,207:540-543.
- [10] Liu C S, Zhang Q, Kioussis N, et al. Electronic structure calculations of intrinsic and extrinsic hydrogen point defects in KH_2PO_4 [J]. Phys Rev B, 2003,68:224107.
- [11] Eremina T A, Eremin N N, Furmanova N G, et al. Simulation of a defect region in KDP crystals doped with divalent iron ions[J]. Crystal Chemistry, 2001,46:82-87.