



·光学元件激光损伤·

第一性原理研究 Fe 及其团簇缺陷对 KDP 和 ADP 晶体激光损伤的影响*

隋婷婷¹, 魏列宁², 徐明霞², 许心光², 孙 洵², 巨 新¹

(1. 北京科技大学 物理系, 北京 100083; 2. 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)

摘 要: 由于金属杂质离子对晶体损伤性质有不容忽视的影响, 受实验条件限制, Fe 及其团簇缺陷对晶体的影响机制尚不明确。采用第一性原理的方法, 对磷酸二氢钾 (KDP) 和磷酸二氢铵 (ADP) 晶体中的 Fe 及其团簇缺陷进行模拟研究, 确定其对晶体结构及光学性质方面的影响。研究发现, Fe 进入 KDP 和 ADP 晶体中主要以取代 P 原子形成 FeO₄ 基团最稳定, 且其稳定形式以 Fe³⁺ 为主。磁性状态研究发现磁性条件对晶体的结构和能量影响不大, Fe 对晶体的损伤主要通过引起 200~300 nm 范围明显的光学吸收影响损伤阈值。Fe 进入晶体中形成团簇缺陷可通过电荷补偿与 O 空位 (V_O) 复合, 几乎不会与 OH 空位 (V_{OH}) 复合, 团簇缺陷以 Fe 对晶体结构和性质的影响为主。

关键词: KDP 晶体; ADP 晶体; 缺陷; 激光损伤; 第一性原理

中图分类号: O77

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202335.220397

Effects of Fe and its cluster defects on laser damage of KDP and ADP crystals using first-principles

Sui Tingting¹, Wei Liening², Xu Mingxia², Xu Xinguang², Sun Xun², Ju Xin¹

(1. Department of Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. School of Crystal Materials, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstract: Due to the significant influence of metal impurity ions on the damage properties of crystals and the limitation of experimental conditions, the effect mechanism of Fe and its cluster defects remains unclear. In this paper, Fe and its cluster defects in KDP and ADP crystals are simulated by the method of first-principles, to determine their effects on crystal structure and optical properties. It is found that Fe atom entered into KDP and ADP crystals mainly by replacing P atom to form FeO₄ group, and the relatively stable form is Fe³⁺. In addition, the magnetic condition has little effect on the structure and energy of the crystal, and the damage threshold of the crystal is mainly affected by the obvious optical absorption in the range of 200–300 nm. The cluster defects form when there is impurity of Fe, which could be recombined with V_O through charge compensation, but hardly with V_{OH}. The influence of the cluster defects is mainly the effect of Fe on the crystal structure and properties.

Key words: KDP crystal, ADP crystal, defect, laser damage, first-principles

磷酸二氢钾 (KH₂PO₄, 简称 KDP) 晶体具有良好的光电性能, 其损伤阈值高且能够生长成大尺寸晶体, 是目前唯一可用于惯性约束聚变 (ICF) 研究的非线性晶体材料。在工程应用中, 其光学元件的实际损伤阈值远低于理论值, 限制了激光的输出能量, 降低了元器件的使用寿命。磷酸二氢铵 (NH₄H₂PO₄, 简称 ADP) 晶体是 KDP 的同类晶体, 两者具有相似的晶体结构, 在四倍频方面有更广阔的应用。

缺陷是现阶段影响晶体损伤阈值的主要因素。研究表明, 不仅本征点缺陷对晶体损伤有重要影响, 金属杂质离子在很大程度上也会影响晶体的光学性能及损伤阈值^[1-8]。2001 年, Garces 等研究者^[9] 利用电子顺磁共振的方法

* 收稿日期: 2022-11-25; 修订日期: 2023-03-09

联系方式: 隋婷婷, suitt@ustb.edu.cn。

通信作者: 巨 新, jux@ustb.edu.cn;

徐明霞, mxxu@sdu.edu.cn。

研究了掺 Fe 的 KDP 晶体的光学吸收和电荷转移情况,他们认为 Fe 在 270 nm 附近引入的吸收峰是由 Fe³⁺取代 K⁺引起,200~300 nm 的吸收峰主要由 Fe 取代 P 原子形成 FeO₄²⁻分子基团引起。2002 年, Eremina 等研究者^[10-12]在晶体化学分析和 KDP 晶体结构模型的基础上分析了二价金属离子(Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺)和三价金属离子(Al³⁺, Fe³⁺, Mn³⁺, Y³⁺, La³⁺)对于 KDP 晶体结构及光学质量的影响,他们认为二价金属离子主要影响晶体结构而三价金属离子主要影响晶体的光学吸收性质。2005 年,他们利用实验方法研究了这类掺杂离子对 KDP 晶体生长动力学和表面形貌的影响^[4]。同年,王波等研究者^[13-14]研究了 Fe³⁺对 KDP 晶体生长的影响,发现一定浓度的掺杂量可以提高溶液的稳定性,且 Fe³⁺对晶体柱面的影响较大。

晶体生长的原料中存有多种微量杂质离子,Fe 是最常见最具代表性的金属杂质离子,其对晶体性能的影响不容忽视。然而,由于实验技术手段的限制,Fe 掺杂缺陷对晶体性能及损伤的影响机制尚不明确,实验推测并没有得到明确证实。2017 年, Liu 等研究者^[15]利用第一性原理方法研究了掺杂 Fe³⁺缺陷对 KDP 晶体的电子结构及光学性质的影响。尽管 KDP 晶体的此类研究取得了一定的成果,但这类点缺陷及其引入的团簇缺陷对晶体的能量、微观应力以及磁性的影响尚未可知。与此同时,ADP 作为 KDP 晶体的同类晶体,金属离子及其团簇缺陷对其晶体结构以及性能的影响亦不容忽视,杂质离子对于两种晶体损伤阈值的影响差异也尚不清楚。因此,本文将采用第一性原理方法,探究掺杂 Fe 的点缺陷及其部分团簇缺陷对 KDP 和 ADP 晶体结构、能量、微观应力、电子结构和光吸收性质的影响。

1 理论计算方法

本文采用了基于密度泛函理论的 VASP 软件进行理论模拟。计算中价电子和原子核的相互作用选用投影缀加波(PAW)。K、H、P、O、N、Fe 原子的价电子分别为 K 4s¹、H 1s¹、P 3s²3p³、O 2s²2p⁴、N 2s²2p³、Fe 3d⁶4s²,其中在点缺陷的研究中 Fe 原子考虑顺磁(NM)、铁磁(FM)和反铁磁(AFM)的状态^[16-30]。采用 Monkhorst-Pack 方法选取布里渊区 k 空间网格点来进行积分^[26]。为了提高计算效率,KDP 晶体的计算参数依据文献选取,对 ADP 晶体的计算参数进行了收敛性测试^[27-30]。对 KDP 晶体原有的晶格常数^[31] $a = b = 0.75$ nm, $c = 0.697$ nm 和 ADP 晶体原有晶格常数^[32] $a = b = 0.75$ nm, $c = 0.755$ nm 重新定义了晶格矢量^[29],即

$$\mathbf{A} = (a\mathbf{i} + a\mathbf{j}) \quad (1)$$

$$\mathbf{B} = (a\mathbf{i} - a\mathbf{j}) \quad (2)$$

$$\mathbf{C} = c\mathbf{k} \quad (3)$$

建立含有 8 个 KDP 分子(包含 64 个原子)和 4 个 ADP 分子(含有 48 个原子)的超胞,在团簇缺陷的研究中,建立含有 32 个 KDP 分子(包含 256 个原子)和 32 个 ADP 分子(含有 384 个原子)的超胞。截断能分别设置为 680 eV 和 400 eV。计算中电子交换相关势选用 GGA-PBE 泛函来优化晶体的结构^[33],选用 HSE06 泛函来进行能量和电子性质的计算^[34-35]。HSE06 泛函中屏蔽距离和混合参数分别固定为 1 nm 和 0.25。相对应点缺陷的 k 点^[29] 分别设置为 $4 \times 4 \times 4$ 和 $2 \times 2 \times 2$,团簇缺陷的 k 点选为 $1 \times 1 \times 1$ 。对晶胞参数和晶胞内的原子坐标均进行了结构弛豫,达到了收敛标准使受力小于 0.1 eV/nm。在 ADP 晶体的计算中加入范德华修正项 DFT/vdW-WF2 来考虑晶体中氢键的作用^[36-38]。

2 结果与讨论

室温下,KDP 和 ADP 晶体都属于四方晶系, $D_{2d}^{12} - I\bar{4}2d$ 空间群^[31]。为确保研究模型和结果的准确性,构建了缺陷可能存在的位点,以确定 Fe 原子进入 KDP 和 ADP 晶体后结构稳定的最佳位置。在模型构建中分别从晶胞中移除一个 H、K 和 P 原子,并将 Fe 原子添加到相应位置,除此之外,将 Fe 原子加入到间隙位置,分别得到 Fe 取代 H(Fe_H)、Fe 取代 K(Fe_K)、Fe 取代 P(Fe_P) 和 Fe 间隙(Fe_i)模型,并计算缺陷形成能,如表 1 所示。计算缺陷形成能时,采用常温常压下稳定化合物 Fe₂O₃ 来计算 Fe 元素的化学势,表达式为

$$2\Delta\mu_{\text{Fe}} + 3\Delta\mu_{\text{O}} = -\Delta H_{\text{f}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (4)$$

式中:Fe₂O₃ 为三方晶系,空间群为 $R\bar{3}c$ 。计算得到 Fe 的化学势为 -16.40 eV。从表中可以看出,在 KDP 晶体中,Fe 原子

表 1 KDP 晶体中 Fe 取代不同位点的模型体系的缺陷形成能

Table 1 Defect formation energies of the KDP crystal with Fe in different locations

location	defect formation energy/eV
Fe _H	8.7
Fe _P	2.74
Fe _K	12.59
Fe _i	16.10

取代 P 原子形成的 Fe_P 缺陷具有最低的缺陷形成能, 为 2.74 eV, 明显低于 Fe 取代其他位置的缺陷形成能。尽管 Fe 与 K 原子的原子半径相差相对较小, 但其取代 K 原子的缺陷形成能明显大于取代 H 原子的缺陷形成能。Fe 原子在间隙位置形成的缺陷形成能最大, 结构最不稳定, 主要由于 Fe 原子本身的原子半径较大, 在间隙位置出现引起晶体产生极大的晶格畸变致使结构不稳定。ADP 是 KDP 的同类晶体, 两者具有相似的晶体结构, 通过对晶体中点缺陷形成能的计算结果可知, 在 ADP 晶体中各缺陷的形成能大小的总体趋势与 KDP 晶体相同, 只是具体数值有所差异, 可以认为在 ADP 晶体中 Fe_P 缺陷也有最低的缺陷形成能, 因此后续只研究了 Fe_P 缺陷。除构筑点缺陷外, 在计算中考虑了 Fe 取代 P 原子形成点缺陷后与周围缺陷形成复合缺陷的情况, 通过电荷补偿形成 Fe_P 缺陷与 V_O 缺陷同时存在^[32], 在此基础上, 通过去掉与 V_O 缺陷相连的 H 原子, 构成 Fe_P 与 V_OH 缺陷同时存在的环境, 计算了缺陷的形成能, 如表 2 所示。通过结果可以看出, 晶体中存在 Fe_P 与 V_OH 团簇缺陷的几率很小, 其形成能分别为 24.38 eV 和 16.41 eV, 比晶体中点缺陷的形成能高很多, 因此可以认为晶体中不会存在这种形式的团簇缺陷, 因此在后续计算中不予考虑。

Fe_P 缺陷的取代基团结构如图 1 和图 2 所示, 在 KDP 晶体中, 移除的 P 原子处在 PO_4^{3-} 骨架结构中, Fe_P 的位置为 (0.500, 0.500, 0.500), 缺陷浓度为 1.56%。在 ADP 晶体中, Fe_P 的位置也为 (0.500, 0.500, 0.500), 缺陷浓度为 2.08%。带电荷的缺陷模型是在中性缺陷体系中加入或去除相应数量的电子得到的, 所有的结构均进行了优化。

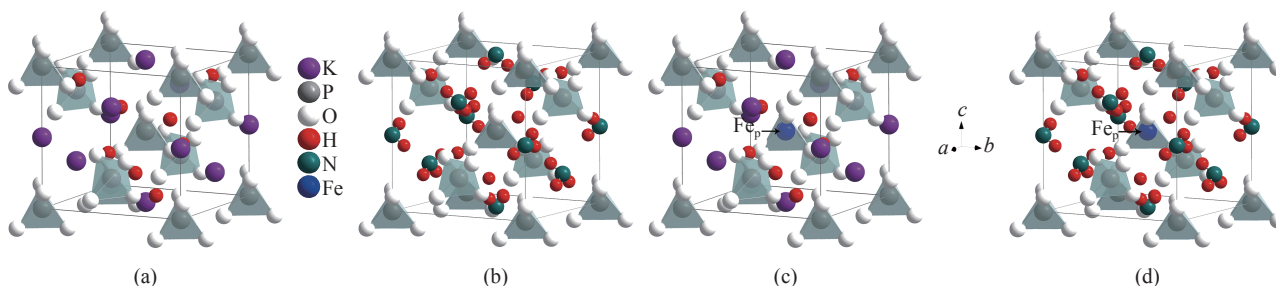


Fig. 1 Crystal structures of the pristine KDP (a) and ADP (b) as well as the crystals with Fe_P (c, d) defects

图 1 完美 KDP 和 ADP 晶体及其 Fe_P 缺陷的结构模型

从图中可以看出, KDP 和 ADP 晶体中的化学键没有明显改变。只有处于中心区域的 PO_4 骨架结构转变为 FeO_4 基团结构。为分析掺杂取代之后的结构变化, 研究了顺磁 (NM)、铁磁 (FM) 和反铁磁 (AFM) 条件下的 Fe-O 键的键长变化, 如表 3 所示。可以看出, 无论是顺磁、铁磁或是反铁磁时, 在同一磁性条件下随缺陷得电子数量的增加, KDP 和 ADP 晶体中 Fe-O 键的键长不断增长, Fe 原子与周围 O 原子形成的 Fe-O 键的键强减弱。例如, 在顺磁 (NM) 条件下, 随着 Fe_P 缺陷得电子数量增加, KDP 晶体中 Fe-O 键的键长变化率分别为 4.52%, 5.16%, 7.10% 和 9.68%。在同磁性同电荷条件下, 由于晶体结构的相似性, KDP 和 ADP 晶体中的 Fe-O 键的键长相差较小, 仅为 0.01 eV。不同磁性状态对于两晶体同电荷状态下的 Fe-O 键键长的影响几乎不变, 可以认为磁性状态对于晶体结构几乎没有影响。可以看出在铁磁条件下 KDP 晶体中的 Fe_P^{2-} 缺陷的 Fe-O 键键长的变化相对较大, 说明在此情况下, 结构产生较大的晶格畸变。

为进一步探究晶体中缺陷中心捕获载流子引起的能量变化, 研究了不同磁性状态的带电 Fe_P 缺陷的缺陷形成能随费米能级 (E_F) 的变化, 如图 3 所示。图中 CBM 和 VBM 分别表示晶体的导带底和价带顶, KDP 和 ADP 完美晶体的带隙值分别为 7.00 eV 和 6.76 eV, 费米能级在 0~7.00 eV 和 0~6.76 eV 之间变化。从图中可以看出, 晶体初始状态费米能级在 3.50 eV 时, ADP 晶体 FM 和 AFM 状态的 Fe_P^{2-} 缺陷具有相对较低的缺陷形成能, 比 KDP 晶体同磁性状态的 Fe_P^{2-} 缺陷的形成能低约 12 eV, 这说明 Fe_P^{2-} 缺陷在 ADP 晶体中更易形成, 此时 Fe 在晶体中为 Fe^{3+} 。在 KDP 和 ADP 晶体中, 不同磁性状态对应的缺陷的电荷转换能级有明显差异。例如, 在 KDP 晶体中, NM 状态下,

表 2 KDP 和 ADP 晶体中 Fe 团簇缺陷的缺陷形成能
Table 2 Defect formation energies of the KDP crystal with Fe atom in different locations

defect	defect formation energy/eV	
	KDP	ADP
V_OH	8.56	0.15
$\text{Fe}_\text{P}+\text{V}_\text{OH}$	24.38	16.41

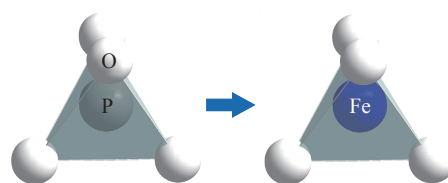


Fig. 2 Schematic diagram of the structure for Fe replacing P atom

图 2 Fe 替代 P 原子的结构示意图

Fe_p^0 缺陷具有最低的缺陷形成能,但其存在的范围很小,在 $E_F = 0.10$ eV 时即捕获一个电子转换成 Fe_p^- 缺陷,随着缺陷浓度的增加,在 $E_F = 1.78$ eV 时继续捕获一个电子转换成稳定存在的 Fe_p^{2-} 缺陷。在 FM 状态下, Fe_p^- 缺陷具有最低的缺陷形成能,在 $E_F = 1.77$ eV 时转换成稳定存在的 Fe_p^{2-} 缺陷。AFM 状态下缺陷的转换情况与 NM 相似,但体系的能量低于 NM 状态,表现出更稳定的结构特性。在 ADP 晶体中, NM 状态下 Fe_p^+ 缺陷具有相对较低的缺陷形成能,且存在范围比 KDP 晶体中的 Fe_p^0 缺陷大,随着缺陷浓度的增加,其在 $E_F = 2.23$ eV 时转换成 Fe_p^- 缺陷,并在 $E_F = 2.62$ eV 转换成更稳定存在的 Fe_p^{2-} 缺陷。与 KDP 晶体不同, ADP 晶体的 FM 和 AFM 状态的缺陷的电荷态转换情况与其 NM 状态相似,缺陷经 +1 和 -1 电荷态转换成稳定存在的 Fe_p^{2-} 缺陷, FM 和 AFM 两个状态下体系的能量相差很小,约 0.14 eV。在两种晶体中, FM 和 AFM 状态都具有最低的缺陷形成能,三种磁性状态下体系能量差异很小,差值小于 1.5 eV。但磁性状态改变了 KDP 晶体缺陷稳定存在的状态,而对 ADP 晶体的缺陷电荷态没有明显影响。虽然 ADP 晶体更容易受到 Fe 掺杂缺陷的影响,但结合表 3 中的 Fe-O 键变化情况, Fe 原子掺杂带来的 ADP 晶体结构的变化比 KDP 晶体小,尤其是掺杂取代后稳定存在的 Fe_p^{2-} 缺陷态。因此,能量上 ADP 晶体内更易产生 Fe 原子取代缺陷,且该缺陷对晶体结构的影响小于同条件下的 KDP 晶体,另外,电荷转换不受磁性条件变化的影响,所以在同样出现 Fe 原子掺杂点缺陷时,ADP 晶体表现出相对较高的晶体结构稳定性和更高抵抗损伤的能力。

应力是影响光学损伤的一个重要因素,而缺陷是引起微观应力的主要来源。为研究掺杂 Fe 缺陷带来的微观应力变化,对不同磁性条件下 Fe_p 缺陷在 KDP 和 ADP 晶体中引起的微观应力变化情况进行了研究,结果如图 4 所示。从图中可以看出,距离缺陷处 0.5 nm 左右 KDP 晶体中 O-H 键产生相对较大的局域微观应力,这种微观应力主要表现在 NM 状

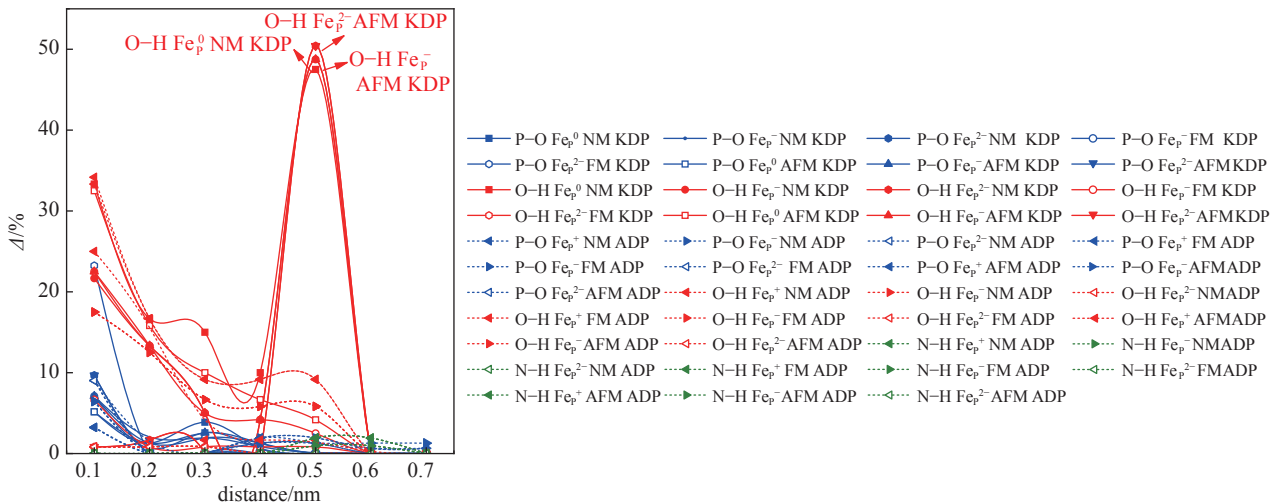


Fig. 4 Micro-structural stress induced by various chemical bonds of Fe_p defect with different magnetic states in KDP and ADP crystals

图 4 不同磁性状态下 KDP 和 ADP 晶体中 Fe_p 缺陷的各化学键引起的微观应力变化

表 3 KDP 和 ADP 晶体不同磁性条件下 Fe-O 键的键长变化

Table 3 Fe-O bond lengths in KDP and ADP with different magnetic states

defects	bond length of Fe-O/nm	
	KDP	ADP
pristine P-O	0.155	0.155
NM Fe_p^+	0.162	0.160
NM Fe_p^0	0.163	0.162
NM Fe_p^-	0.166	0.165
NM Fe_p^{2-}	0.170	0.169
FM Fe_p^+	0.162	0.160
FM Fe_p^0	0.163	0.162
FM Fe_p^-	0.166	0.165
FM Fe_p^{2-}	0.191	0.169
AFM Fe_p^+	0.162	0.161
AFM Fe_p^0	0.163	0.162
AFM Fe_p^-	0.166	0.165
AFM Fe_p^{2-}	0.170	0.169

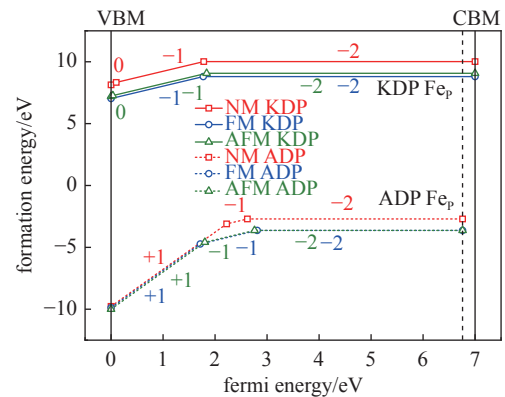


Fig. 3 Defect formation energies of the charged Fe_p defects in KDP and ADP as a function of Fermi energy with different magnetic states

图 3 KDP 和 ADP 晶体中不同磁性状态下 Fe_p 缺陷形成能随费米能级的变化

态和 AFM 状态中,其中 AFM 状态下 Fe_p^{2-} 缺陷的 O-H 键变化率最大,达到 50.42%,其次是 AFM 状态下 Fe_p^- 和 NM 状态下 Fe_p^0 缺陷, O-H 键的变化率分别为 48.75% 和 47.08%。O-H 键在近邻缺陷处的变化率也相对较大,这说明 Fe 取代 P 原子破坏了 PO_4^{3-} 骨架结构之间的连接,使相互连接的 O-H 键发生相对较大的形变,造成晶体结构的不稳定,通过之前能量的计算可以判断 O-H 键的较大形变还不至于使其发生断裂。而在 ADP 晶体中, O-H 键的变化率小于其在 KDP 晶体中的值,表现出相对更强的氢键相互牵连作用,使结构稳定性受 Fe 原子的影响较小。但微观应力具有传播性,随着缺陷浓度的逐渐增大,微观应力不断增大、累积,会对整个晶体结构造成破坏,其影响不容忽视。与此同时, P-O 键的变化率大部分不超过 20%, N-H 键的变化率更小,不超过 10%,证明 Fe_p 缺陷对 P-O 和 N-H 键微观应力的影响较小。与本征缺陷造成的微观应力的影响相比,掺杂离子对晶体结构的影响较小,在一定程度上说明掺杂离子对晶体结构的影响不足以使晶体的抗损伤能力有较大破坏,其对晶体的影响可能体现在电子及光学性质方面。

为证实这一推测,计算了 KDP 和 ADP 晶体中 Fe_p 缺陷不同自旋极化状态下的电子结构及其光学性质^[33-37],分态密度如图 5 所示,图 5 中插图为电荷差分密度图,黄色和蓝色分别表示电子的累积和消耗,介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 如图 6 所示。从图 5 可以看出,顺磁(NM)状态下 KDP 晶体中 Fe_p^0 缺陷在近价带顶引入孤立的未占据的杂质能级,主要由 O 2p 电子态和 Fe 3d 电子态共同作用。当缺陷捕获一个电子形成 Fe_p^- 缺陷,杂质态向导带底的方向移动约 1.5 eV,杂质态仍由 O 2p 电子态和 Fe 3d 电子态贡献。以上两种缺陷态均在 5 eV(248 nm)和 5.8 eV(213.8 nm)位置引入沿 ϵ_{22} 方向和 ϵ_{33} 方向的吸收峰,吸收沿晶体 *bc* 方向分布,如图 6(a)所示。当缺陷继续捕获电子形成稳定的 Fe_p^{2-} 缺陷时,杂质态移至价带顶约 0.5、1.5 和 4 eV 处,引起位于 1.5 eV(826.7 nm)及 2.8 eV(442.9 nm)的吸收峰,分别沿 *c* 轴和 *b* 轴方向分布。缺陷态的电子得失主要来源于近邻 O 与 Fe 之间的电子转移。在铁磁(FM)状态下, Fe_p^- 缺陷引入一个自旋向上的空杂质态,位于 3 eV 处,两个自旋向下的空杂质态,位于 3.3 和 4.2 eV 处。O 2p 和 Fe 3d 电子态之间的电子跃迁引起在 5 eV(248 nm)和 5.8 eV(213.8 nm)位置的沿着 ϵ_{22} 方向和 ϵ_{33} 方向的吸收峰,吸收沿晶体的 *bc* 方向分布,如图 6(a)所示,这种光吸收情况与 NM 状态下相同。当 Fe_p^- 缺陷捕获电子形成稳定的 Fe_p^{2-} 缺陷时,电子占据的杂质态部分移至价带顶中,其余占据的杂质态分别在 2.6、3.2 和 4.0 eV 处,杂质态同样由 Fe 与 O 原子的杂化贡献,与 NM 状态相同,杂质态引入 1.5 eV(826.7 nm)及 2.8 eV(442.9 nm)的吸收峰,分别沿 *c* 轴和 *b* 轴方向分布,但在 *c* 轴方向的吸收峰强度明显高于 NM 状态下 *c* 轴的吸收峰强度。在反铁磁(AFM)状态下,

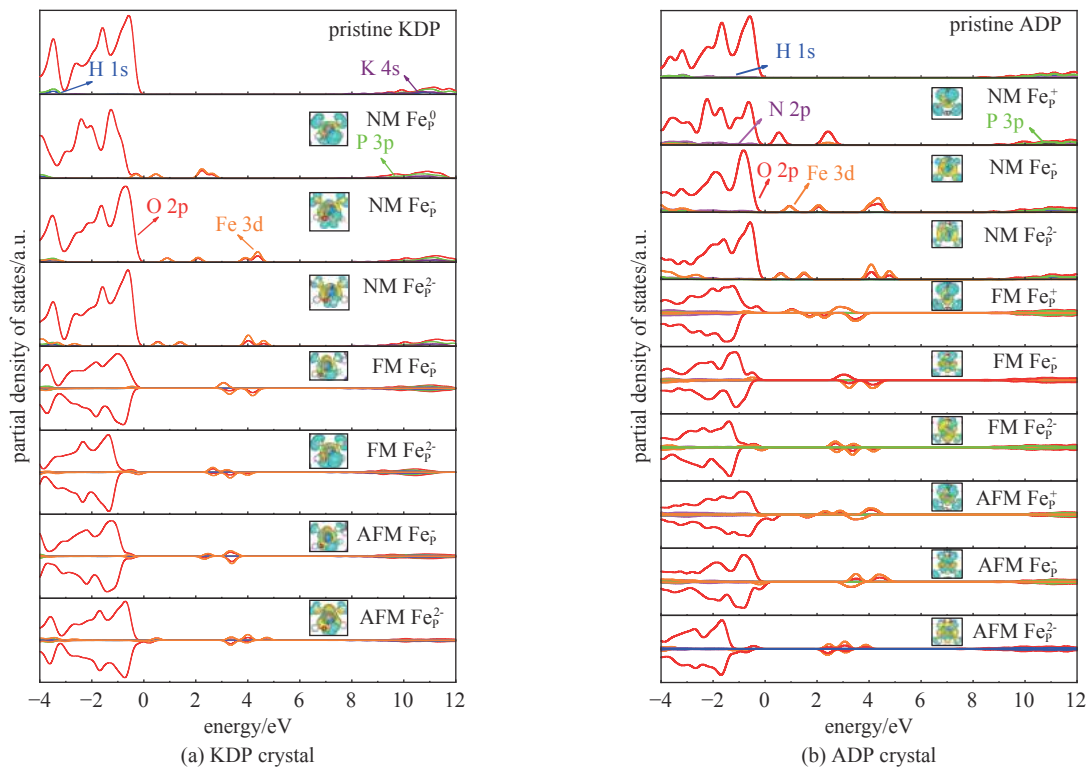


Fig. 5 Partial density of states of KDP and ADP crystals with charged Fe_p defects in different magnetic states, and the insets are electronic charge differences of charged Fe_p defects with different magnetic states

图 5 KDP 和 ADP 晶体中不同磁性条件下 Fe_p 缺陷电荷态的分态密度图,插图为各状态下缺陷的差分电荷密度图

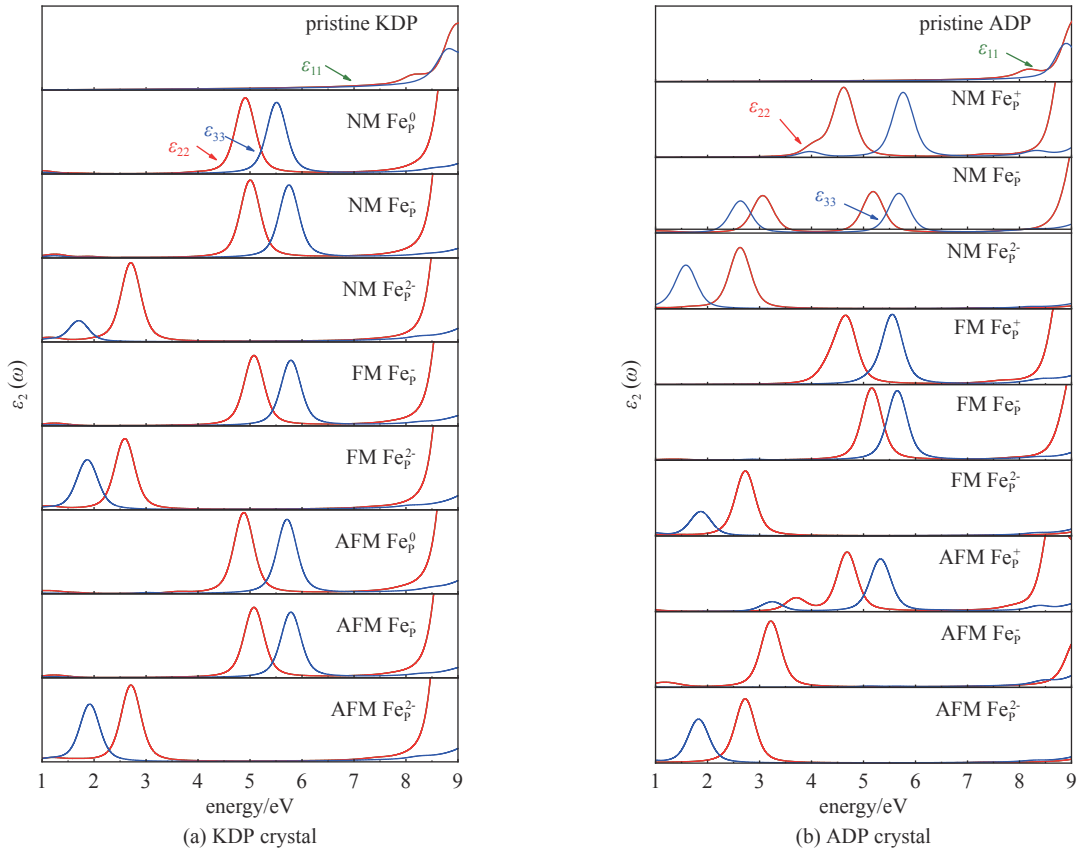


Fig. 6 Imaginary part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ of charged Fe_p defects with different magnetic states in KDP and ADP crystals

图 6 KDP 和 ADP 晶体中不同磁性条件下 Fe_p 缺陷电荷态的介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$

Fe_p^- 的缺陷态位于 2.8 eV 和 3.8 eV, Fe_p^- 缺陷和 Fe_p^{2-} 缺陷表现出与 FM 状态下相似的电子性质, Fe_p^{2-} 缺陷的缺陷态分别占据 3.8、4.0 和 4.6 eV, 均来自 O 2p 和 Fe 3d 电子态, O 与 Fe 之间的杂化使晶体出现了与 NM 状态下类似的明显光吸收现象。以上状态中出现的较强的光学吸收将会明显影响晶体抗光损伤的能力, 在强光辐照条件下极易出现损伤, 严重影响晶体的性能。

在 ADP 晶体中, Fe 原子掺杂缺陷表现出与 KDP 晶体相似的电子与光学性质的影响。在顺磁(NM)状态下, Fe_p^+ 缺陷在价带顶 0.5 eV 及 2.5 eV 左右处引入由 O 2p 和 Fe 3d 电子态贡献的缺陷态, O 原子与 Fe 原子的电子跃迁使 4.5 eV(275.6 nm) 及 5.8 eV(213.8 nm) 处出现分别沿 ϵ_{22} 和 ϵ_{33} 方向分布的光学吸收峰。当缺陷捕获两个电子形成 Fe_p^- 缺陷时, 4.3 eV 处新引入一个同样由 O 2p 和 Fe 3d 电子态贡献的杂质态。从图 6(b) 可以看出, 杂质态引起位于 3.2 eV(387.5 nm) 和 5.5 eV(225.5 nm) 沿 ϵ_{22} 方向分布的光学吸收峰, 以及位于 2.5 eV(486 nm) 和 5.8 eV(213.8 nm) 沿 ϵ_{33} 方向分布的光学吸收峰。缺陷继续捕获电子形成更稳定的 Fe_p^{2-} 缺陷, 4.8 eV 处新引入一个由 O 2p 和 Fe 3d 电子态贡献的杂质态。与 KDP 晶体中的 NM 状态类似, 杂质态引入位于 1.5 eV(826.7 nm) 及 2.8 eV(442.9 nm) 的吸收峰, 分别沿 c 轴和 b 轴方向分布。在铁磁(FM)状态下, Fe_p^+ 缺陷引入自旋向上和自旋向下的空的缺陷态, 同样来源于 O 2p 和 Fe 3d 电子态, 并分别在 4.5 eV(275.6 nm) 和 5.5 eV(225.5 nm) 处引入光学吸收峰。当缺陷捕获两个电子, 从图 5(b) 可以看出, 被捕获的电子分布在缺陷中心及近邻 O 原子周围, 缺陷态同样引入类似于 Fe_p^+ 缺陷的光学吸收峰。当缺陷继续捕获电子形成更稳定的 Fe_p^{2-} 缺陷时, 两对自旋平行的电子占据 2.8 eV 和 3.2 eV 的杂质态, 一个自旋向下的电子占据 4.1 eV 的杂质态, 缺陷态引入了与 NM 状态下相同的光学吸收峰。在反铁磁(AFM) 的状态下, Fe_p^+ 缺陷不断捕获电子最终形成稳定存在的 Fe_p^{2-} 缺陷, 随着缺陷捕获电子数量的增加, 缺陷态的位置不断向价带顶的方向移动, Fe 3d 和 O 2p 电子态之间的电荷转移引起的光学吸收峰不断蓝移, 在晶体中形成沿 bc 方向分布的较大范围的光学吸收峰。

综上所述, KDP 和 ADP 晶体中的 Fe 原子掺杂, 在不同磁性状态下引起的缺陷态的位置略有不同, 引起光学吸收峰的位置也有所差异, 但缺陷态的主要来源均为 O 2p 和 Fe 3d 电子态, 电子跃迁引起光学吸收的变化, 致使晶体沿 b 和 c 方向 200~300 nm 范围出现明显的光学吸收峰, 严重影响晶体的光学性能, 这与文献中报道的实验值相近^[9]。

与 KDP 晶体相比, ADP 晶体更易受到掺杂 Fe 元素的影响, 表现出明显的光学吸收性质, 晶体中的氢键不足以制约光学吸收在晶体中的传播, 抵抗光损伤的能力下降。模拟的结果说明, 即使 Fe 原子掺杂的 ADP 晶体的抗损伤能力下降, 其在掺杂缺陷的情况下反映出的抵抗激光损伤的能力也高于同条件下 Fe 原子掺杂的 KDP 晶体。但 Fe^{3+} 等杂质离子对晶体损伤的影响不容忽视, 尤其是 Fe^{3+} 杂质在晶体中与本征缺陷复合成团簇缺陷时, 其对晶体结构和性质的影响也主要以 Fe^{3+} 的影响为主, 因此在生长和加工过程中应严格控制杂质离子的含量。

3 结 论

本文基于第一性原理方法, 研究了掺杂 Fe 点缺陷对 KDP 和 ADP 晶体结构和性能的影响, 分析了其对晶体光损伤的影响及机理。从结构和能量的角度分析了 KDP 和 ADP 晶体中掺杂 Fe 点缺陷引起的结构变化和稳定性。通过理论模拟发现 Fe 原子进入晶体取代 P 原子形成 FeO_4 基团, 没有对骨架结构造成坍塌性破坏; Fe 的磁性状态几乎对两晶体的结构不产生影响; 与 KDP 晶体相比, Fe 原子掺杂更易在 ADP 晶体中形成。KDP 晶体中距离缺陷处 0.5 nm 左右的 O-H 键具有相对较大的局域微观应力, 缺陷破坏了 PO_4^{3-} 骨架结构之间的连接, 使相互连接的 O-H 键发生相对较大的形变, 造成晶体结构的不稳定。在 ADP 晶体中, O-H 键的变化率小于其在 KDP 晶体中的值, 表现出相对更强的氢键的相互牵连作用, 结构稳定性相对更强。尽管 ADP 晶体中存在大量的氢键可以牵制晶体中缺陷带来的结构变化, 但掺杂缺陷对光学性质的影响却依旧存在。KDP 和 ADP 晶体不同磁性状态的电子性质及光吸收性质表现形式不同, 但两者均引入由 Fe 3d 和 O 2p 电子态共同作用的缺陷能级, 电子的跃迁引起了 200~300 nm 范围明显的光学吸收峰, 致使晶体的光学吸收性能明显降低, 使其抵抗损伤的能力下降, 从而影响晶体的损伤阈值。在晶体的实际应用中, 应控制晶体中杂质缺陷的含量, 尽量降低杂质离子对晶体损伤阈值的影响。

参考文献:

- [1] Zaitseva N, Atherton J, Rozsa R, et al. Design and benefits of continuous filtration in rapid growth of large KDP and DKDP crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 197(4): 911-920.
- [2] Rashkovich L N, Kronsky N V. Influence of Fe^{3+} and Al^{3+} ions on the kinetics of steps on the {1 0 0} faces of KDP[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1997, 182(3/4): 434-441.
- [3] Sasaki T, Yokotani A. Growth of large KDP crystals for laser fusion experiments[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1990, 99(1/4): 820-826.
- [4] Eremina T A, Kuznetsov V A, Eremin N N, et al. On the mechanism of impurity influence on growth kinetics and surface morphology of KDP crystals—II: experimental study of influence of bivalent and trivalent impurity ions on growth kinetics and surface morphology of KDP crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 273(3/4): 586-593.
- [5] Pritula I M, Velikhov Y N. Some aspects of UV absorption of NLO KDP crystals[C]//Proceedings of SPIE 3793, Operational Characteristics and Crystal Growth of Nonlinear Optical Materials. 1999: 202-208.
- [6] Salo V I, Kolybayeva M I, Puzikov V M, et al. Effect of impurities on the value of the bulk laser damage threshold of KDP single crystals[C]//Proceedings of SPIE 3359, Optical Diagnostics of Materials and Devices for Opto-, Micro-, and Quantum Electronics 1997. 1998: 549-552.
- [7] Salo V I, Atroschenko L V, Garnov S V, et al. Structure, impurity composition, and laser damage threshold of the subsurface layers in KDP and KD*P single crystals[C]//Proceedings of SPIE 2714, 27th Annual Boulder Damage Symposium: Laser-Induced Damage in Optical Materials. 1996: 197-201.
- [8] Azarov V V, Atroschenko L V, Danileiko Y K, et al. Influence of structure defects on the internal optical strength of KDP single crystals[J]. *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 1985, 15(1): 89-90.
- [9] Garces N Y, Stevens K T, Halliburton L E, et al. Optical absorption and electron paramagnetic resonance of Fe ions in KDP crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 225(2/4): 435-439.
- [10] Eremina T A, Kuznetsov V A, Okhrimenko T M, et al. Structures of impurity defects in KDP and their influence on quality of crystals[C]//Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 2003: 153-158.
- [11] Malekfar R, Naghavi N. Raman back-scattering spectroscopy of KDP crystal doped by Fe^{3+} at low temperatures in the lower hydrogen bonds region[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2007, 935(1): 126-131.
- [12] Endert G, Martin M L. The effect of chromium impurities on the laser damage threshold of KDP crystals[J]. *Kristall und Technik*, 1981, 16(5): K65-K66.
- [13] 王波, 王圣来, 房昌水, 等. Fe^{3+} 对KDP晶体生长影响的研究[J]. *人工晶体学报*, 2005, 34(2): 205-208. (Wang Bo, Wang Shenglai, Fang Changshui, et al. Effects of Fe^{3+} ion on the growth habit of KDP crystal[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2005, 34(2): 205-208)
- [14] 郭德成. KDP晶体微观缺陷检测及辐照效应研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2016. (Guo Decheng. Radiation effects and micro defects detection of KDP crystals[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2016)
- [15] Liu Yongqiang, Li Xiangcao, Wu Jian, et al. First-principles studies on the electronic and optical properties of Fe-doped potassium dihydrogen phosphate crystal[J]. *Computational Materials Science*, 2018, 143: 398-402.
- [16] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational*

- [Materials Science](#), 1996, 6(1): 15-50.
- [17] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. [Physical Review B](#), 1996, 54(16): 11169-11186.
- [18] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. [Physical Review B](#), 1976, 13(12): 5188-5192.
- [19] Liu C S, Kioussis N, Demos S G, et al. Electron- or hole-assisted reactions of H defects in hydrogen-bonded KDP[J]. [Physical Review Letters](#), 2003, 91: 015505.
- [20] Liu C S, Hou C J, Kioussis N, et al. Electronic structure calculations of an oxygen vacancy in KH_2PO_4 [J]. [Physical Review B](#), 2005, 72: 134110.
- [21] Liu C S, Zhang Q, Kioussis N, et al. Electronic structure calculations of intrinsic and extrinsic hydrogen point defects in KH_2PO_4 [J]. [Physical Review B](#), 2003, 68: 224107.
- [22] Wang Kumpeng, Fang Changshui, Zhang Jianxiu, et al. First-principles study of interstitial oxygen in potassium dihydrogen phosphate crystals[J]. [Physical Review B](#), 2005, 72: 184105.
- [23] Nikogosyan D N. Nonlinear optical crystals: a complete survey[M]. New York: Springer, 2005: 119.
- [24] Dhanaraj P V, Bhagavannarayana G, Rajesh N P. Effect of amino acid additives on crystal growth parameters and properties of ammonium dihydrogen orthophosphate crystals[J]. [Materials Chemistry and Physics](#), 2008, 112(2): 490-495.
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. [Physical Review Letters](#), 1996, 77(18): 3865-3868.
- [26] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential[J]. [The Journal of Chemical Physics](#), 2003, 118(18): 8207-8215.
- [27] Krukau A V, Vydrov O A, Izmaylov A F, et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals[J]. [The Journal of Chemical Physics](#), 2006, 125: 224106.
- [28] Silvestrelli P L. Van der Waals interactions in DFT made easy by Wannier functions[J]. [Physical Review Letters](#), 2008, 100: 053002.
- [29] Silvestrelli P L. Van der Waals interactions in density functional theory using Wannier functions[J]. [The Journal of Physical Chemistry A](#), 2009, 113(17): 5224-5234.
- [30] Andrinopoulos L, Hine N D M, Mostofi A A. Calculating dispersion interactions using maximally localized Wannier functions[J]. [The Journal of Chemical Physics](#), 2011, 135: 154105.
- [31] 张克从, 王希敏. 非线性光学晶体材料科学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2005. (Zhang Kecong, Wang Ximing. Nonlinear optical crystal materials[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2005)
- [32] Sui Tingting, Wan Chubin, Xu Mingxia, et al. Hybrid density functional theory for the stability and electronic properties of Fe-doped cluster defects in KDP crystal[J]. [CrystEngComm](#), 2021, 23(44): 7839-7845.
- [33] 杨华. 3d过渡金属氧化物电子结构的第一性原理计算[D]. 天津: 天津大学, 2013. (Yang Hua. First principles calculations on electronic structure of 3d transition metal oxides[D]. Tianjin: Tianjin University, 2013)
- [34] 王娟. 基于第一性原理计算的半金属磁性材料电子结构和自旋结构研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007. (Wang Juan. First-principle study on the electronic structure and spin structure of half-metallic ferromagnets[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2007)
- [35] Zheng Haiwu, Zhang Yongjia, Yan Yuli, et al. Experimental observation and theoretical calculation of magnetic properties in Fe-doped cubic SiC nanowires[J]. [Carbon](#), 2014, 78: 288-297.
- [36] Duan Yuping, Liu Zhuo, Zhang Yahong, et al. A theoretical study of the dielectric and magnetic responses of Fe-doped $\alpha\text{-MnO}_2$ based on quantum mechanical calculations[J]. [Journal of Materials Chemistry C](#), 2013, 1(10): 1990-1994.
- [37] Garcés N Y, Stevens K T, Halliburton L E, et al. Identification of electron and hole traps in KH_2PO_4 crystals[J]. [Journal of Applied Physics](#), 2001, 89(1): 47-52.
- [38] Sui Tingting, Lian Yafei, Xu Mingxia, et al. Stability and electronic structure of hydrogen vacancies in ADP: hybrid DFT with vdW correction[J]. [RSC Advances](#), 2018, 8(13): 6931-6939.