

Theoretical study on the vacancy properties of nonlinear optical crystal NaRbMgP₂O₇ Oxygen

Qinglin Zeng Yanwu Zhang Chunju Hou Xu Zhang

College of Science, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi, 341000, China

Abstract

The formation energy of oxygen vacancy in nonlinear optical crystal NaRbMgP₂O₇, the local structure characteristics and electronic structure properties in neutral oxygen vacancy and positive state have been calculated by using first principles. The results show that the formation energy of neutral oxygen vacancy is 3.28eV. The introduction of oxygen vacancy has different effects on the atoms in the pyrophosphate base group. In the neutral state, there are more than two electrons in the system, the P atom of the nearest oxygen vacancy captures nearly one electron, and the other electron is mainly distributed in the oxygen vacancy, and has little influence on the P atom of the second nearest oxygen vacancy. In the neutral state, the oxygen vacancy introduces occupied defect states into the band gap, resulting in a decrease in the energy gap of about 1.1 eV. +1 charge state, the occupied defect states are reduced, and +2 charge state, the occupied defect states disappear, and new unoccupied defect states are formed in the band gap.

Keywords

nonlinear optical crystal; NaRbMgP₂O₇; Oxygen vacancy; First principle

非线性光学晶体 NaRbMgP₂O₇ 氧空位性质的理论研究

曾青林 张延午 侯春菊 张旭

江西理工大学理学院, 中国 · 江西 赣州 341000

摘要

运用第一性原理计算了非线性光学晶体NaRbMgP₂O₇中氧空位的形成能、中性氧空位和正电态下的局部结构特征与电子结构性质。结果显示, 中性氧空位的形成能为3.28eV。氧空位的引入对焦磷酸根基团中的原子产生了不同的影响。在中性态下, 体系多余两个电子, 氧空位最近邻的P原子俘获近一个电子, 另一个电子主要分布在氧空位处, 而对氧空位次近邻的P原子影响较小, 中性态下氧空位在带隙中引入了占据的缺陷态, 导致能隙降低了约1.1 eV。+1电荷态下, 占据的缺陷态减少, +2电荷态下, 占据的缺陷态消失, 带隙中形成新的未占据的缺陷态。

关键词

非线性光学晶体; NaRbMgP₂O₇; 氧空位; 第一性原理

1 引言

深紫外光谱区的激光因其波长短、单光子能量大、成像分辨率高等优点可应用于光刻、数据存储、高分辨率成像、微加工和核聚变等领域, 因此探索和开发深紫外非线性晶体材料是关键。目前, 硼酸盐类化合物 β -BaB₂O₄、LiB₃O₅ 和 KBe₂BO₃F₂ 在紫外或近紫外表现良好, 但仍无法应用于深紫外区^[1]。近期, 福州物质结构研究所报道了一种含有磷酸基团的非线性光学晶体 NaRbMgP₂O₇^[2], 该晶体在 723K 发生低温相 LTP 到高温相 HTP 的转变。高温相具有较好的倍频活性和高的激光损伤阈值, 是一种具有潜力的深紫外非线性光学晶体材料。本研究对 NaRbMgP₂O₇ 晶体的高温相的氧空位进行了系统的理论研究, 以期为该材料应用提供理论指导。

【作者简介】曾青林 (1999-), 男, 中国江西赣州人, 本科, 从事晶体结构与缺陷研究。

2 计算方法

本研究基于密度泛函理论框架, 采用 PAW 势^[3]和 PBE-GGA^[4]分别描述离子-电子和电子-电子间的相互作用, 平面波的截断能为 660eV, 采用 Monkhorst-Pack 方案进行 k 点网格采样^[5]。计算采用 72 个原子的 NaRbMgP₂O₇ 超胞去掉一个 O 模拟氧空位。由于氧空位形成中, 多余的两个电子会伴随氧原子的脱离而逃逸晶格呈现正的带电态。因此带电态以中性氧空位为基础, 通过加一空穴或两空穴来实现。氧空位的形成由 $E_f = E^{N-1} - E^N + u_o$ 来计算, E^{N-1} 是有氧空位体系的总能, E^N 是完美晶体的总能, u_o 为氧原子的化学势。

3 计算结果与分析

3.1 氧空位的结构性质

图 1 (a) 是 NaRbMgP₂O₇ 晶体高温相结构, 每个 P 原

子与近邻四个 O 原子形成 PO₄ 四面体，并与近邻 PO₄ 共享一个 O 形成二聚体 [P₂O₇]⁴⁻。结构中 Mg 原子与五个近邻 [P₂O₇]⁴⁻ 中的氧原子成键形成三维离子网络结构，Na、Rb 原子与 P-O-P 链位于同一平面。二聚体 [P₂O₇]⁴⁻ 中的原子编号如图 1 (b)，其中 P₁-O₁ 与 P₂-O₁ 的键长相当（见表 1），

明显长于其他的 P-O 键长。空位形成能计算显示，V(O₅) 的形成能最低为 3.28eV，明显低于 KH₂PO₄ 中氧空位的形成能 5.25eV^[6]。P₁-O₂ 与 P₂-O₅ 的键长相当，但 V(O₅) 的形成能低于 V(O₂)，可能因为 P₂O₄ 四面体中 P₂-O₁ 和 P₂-O₆(O₇) 键长大原子间相互作用较弱，利于原子的弛豫。

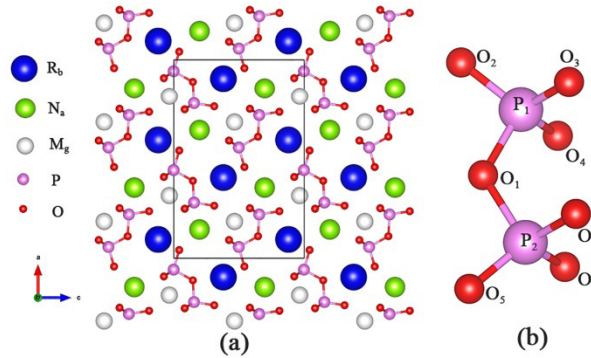


图 1 (a) NaRbMgP₂O₇ 晶体结构，图 1 (b) [P₂O₇]⁴⁻ 局部结构

表 1 晶体结构中结构参数和重叠布局 键长单位：Å，重叠布局单位：|e|

		完美	中性态	带电态	
			0	+1	+2
键长	P ₁ -O ₁	1.628	1.620	1.634	1.818
	P ₁ -O ₂	1.528	1.527	1.51	1.463
	P ₁ -O ₃ (O ₄)	1.535	1.542	1.529	1.502
	P ₂ -O ₁	1.648	1.751	1.691	1.536
	P ₂ -O ₅	1.525	—	—	—
	P ₂ -O ₆ (O ₇)	1.547	1.580	1.517	1.471
重叠布局	P ₁ -O ₁	0.45	0.49	0.38	0.22
	P ₁ -O ₂	0.71	0.70	0.73	0.77
	P ₁ -O ₃ (O ₄)	0.68	0.66	0.68	0.72
	P ₂ -O ₁	0.40	0.27	0.39	0.62
	P ₂ -O ₅	0.76	—	—	—
	P ₂ -O ₆ (O ₇)	0.66	0.52	0.61	0.81

表 1 给出各种情况下的键长和重叠布局，中性条件下，P₁-O₁、P₁-O₂ 和 P₁-O₃(O₄) 的键长和重叠布局均与完美晶体中的相近，说明 V(O₅) 对 P₁O₄ 四面体影响较弱。而 P₂-O₁ 和 P₂-O₆(O₇) 的键长变长，重叠布局变小，成键变弱，V(O₅) 空位的存在导致 P₂ 原子的有效电荷由完美晶体中的 2.11|e| 减小至 1.22|e|（见表 2），减少了近一个空穴的电量，说明 P₂-O₁ 和 P₂-O₆(O₇) 成键强度减弱是由 P₂ 的荷电量减小所致，但带电态对 P₁-O₁ 产生了显著影响，其键长由中性态下 1.620 Å 明显增至 +2 带电态下的 1.818 Å，重叠布局也相应地由 0.49|e| 减 0.22|e|。P₁-O₂、P₁-O₃(O₄) 的键长略有减小，但重叠布局均在 0.7|e| 附近，P₂-O₁、P₂-O₆(O₇) 的键长随带电的增加明显减小，成键强度增大。各种条件下，P₁ 原子的有效电荷与完美晶体中的相近，P₂ 原子由中性状态的 1.22|e| 增加

至 +2 带电态的 2.06|e|，增加了近一个空穴的电量。O₁ 的有效电荷由中性态的 -0.96|e| 变为 +2 态下的 -0.88|e|，O₁ 荷电量减少导致了 P₁-O₁ 键的减弱。

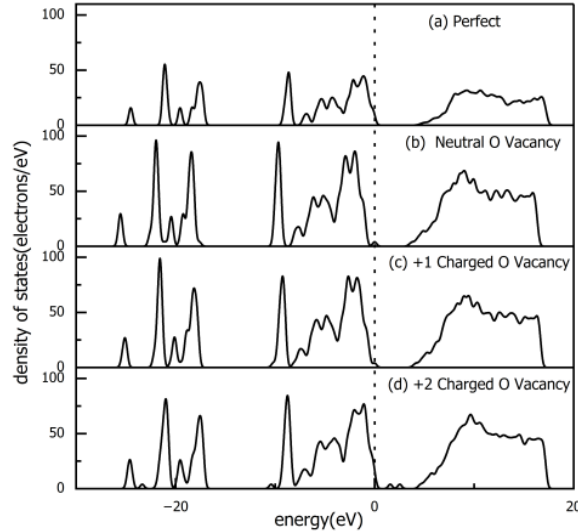
表 2 空位周围相关原子的有效电荷 电荷单位：|e|

	完美	中性态	带电态	
		0	+1	+2
P ₁	2.13	2.12	2.12	2.13
P ₂	2.11	1.22	1.58	2.06
O ₁	-0.98	-0.96	-0.93	-0.88
O ₂	-1.05	-1.07	-1.04	-1.04
O ₃ (O ₄)	-1.04	-1.04	-1.03	-1.02
O ₅	-1.07	—	—	—
O ₆ (O ₇)	-1.02	-1.02	-0.96	-0.91

3.2 氧空位的电子结构性质

晶体的激光损伤阈值与晶体的带隙宽度有关，而缺陷态是影响带隙的关键因素，图 2 是不同情况下的电子态密度。不同情况下的总态密度与图 2 (a) 晶体的轮廓相似，但带隙特征各异。中性氧空位(图 2b)在距费米能级约 1.1eV 处引入了占据的缺陷态，导致理论带隙值由 4.3eV 降至约 3.2eV，杂质能级积分值为 1.98e，表明有近两个电子占据在

杂质能级上，类似于 KDP^[6] 中性氧空位的情况。对 +1 电荷态如图 2 (c)，移除一个电子导致占据缺陷态峰值减小，占据的缺陷态下移，对于 +2 电荷态(图 2d)，带隙中出现了两个未占据的缺陷态，表现出空穴掺杂的特征。带电态下的缺陷态特征与 KDP 中的明显不同，说明焦磷酸根和磷酸根在氧空位形成时呈现不同的情况。



(a) 完美晶体; (b) 中性氧空位; (c) +1 电荷态氧空位; (d) +2 电荷态氧空位

图 2 NaRbMgP₂O₇ 的总态密度图

4 结论

通过对 NaRbMgP₂O₇ 晶体中氧空位形成能与不同电荷态下电子结构的研究，发现焦磷酸根中氧空位形成能明显低于 KDP 的磷酸根中氧空位的形成能。电子结构结果显示中性态下和带电态均会在带隙中引入缺陷态，导致带隙宽度的降低，并且 +2 电荷态下，吸附的两个空穴并不能消除中性态下多余的两个电子的影响，氧空位有可能会对该晶体的激光损伤阈值产生影响，需后续实验进一步验证。

参考文献

- [1] W. Wang, D. Mei, S. Wen, J. Wang, Y.J.C.C.L. Wu, Complex coordinated functional groups: A great genes for nonlinear optical materials, 33 (2022) 2301-2315.
- [2] S. Zhao, X. Yang, Y. Yang, X. Kuang, F. Lu, P. Shan, Z. Sun,

Z. Lin, M. Hong, J. Luo, Non-Centrosymmetric RbNaMgP₂O₇ with Unprecedented Thermo-Induced Enhancement of Second Harmonic Generation, J Am Chem Soc, 140 (2018) 1592-1595.

- [3] P. E Blöchl. Projector augmented-wave method[J]. Phys. Rev. B, 50(1994), 17953-17979.
- [4] J P Perdew, K Burke, M.Ernzerhof Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical review letters, , 77:18(1996): 3865.
- [5] H. Monkhorst, J. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Phys. Rev. B, 13(1976) 5188.
- [6] C.S. Liu, C. J. Hou, N. Kioussis, S. G. Demos, H.B. Radousky, Electronic structure calculations of an oxygen vacancy in KH₂PO₄, Phys.Rev.B,72 (2005) 134110.