

KH₂PO₄ 中电子或空穴辅助下的氢缺陷反应 *

刘长松[†]

(中国科学院固体物理研究所 合肥 230031)

Kioussis Nicholas

(Department of Physics, California State University, Northridge, CA 91330-8268, USA)

摘要 研究了非线性光学晶体材料 KH₂PO₄(KDP)中不同带电状态的 H 缺陷的稳定性及其反应. 从而以清晰的物理图像描绘了 KDP 材料暴露在强紫外线或 X 射线下性能下降的原因. 研究发现, 对于 H 间隙原子, 当增加一个电子时, H 间隙原子与主 H 原子发生作用, 形成间隙 H₂ 分子并产生一个 H 空位, 而增加一个空穴时 H 间隙原子与临近的主 O 原子形成氢氧键. 这两种带电态的 H 间隙原子均切断 KDP 材料中形成网络的氢键. 对于 H 空位, 增加一个空穴将导致形成“过氧化氢”桥结构. 这些结果在原子层次上清楚地解释了实验所建议的缺陷反应机制.

关键词 KDP, 氢缺陷, 缺陷反应

Electron-or hole-assisted reactions of H defects in KH₂PO₄

LIU Chang-Song[†]

(Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Kioussis Nicholas

(Department of Physics, California State University, Northridge, CA 91330-8268, USA)

Abstract The stability and defect reactions of neutral and charged H interstitial (H_i) and H vacancy (H_v) in KH₂PO₄(KDP) have been studied by an *ab initio* method. The neutral H_i does not interact with the host atom; the addition of an electron leads to the ejection of a hydrogen host atom and the subsequent formation of an interstitial H₂ molecule and an H_v, whereas the addition of a hole gives rise to the formation of a hydroxyl bond. Thus H_i in both charged states severs the H – bonded network. For the H_v the addition of a hole leads to the formation of a peroxy bridge. The results elucidate the underlying atomic mechanism for the defect reactions suggested by the experiment.

Key words KDP, H defect, defect reaction

磷酸二氢钾(KH₂PO₄),简称 KDP, 它是一种极为重要的非线性光学晶体材料, 在高能激光物理学中有许多重要应用, 如常用于 2ω, 3ω 和 4ω 的倍频光学元件^[1]; 另一方面它又是氢键铁电体材料家族的代表, 而被广泛用来研究氢键和铁电相变. 因此对它进行研究不仅具有重要科学意义, 而且具有重要的应用价值.

KDP 结构上的关键特征是共价键结合的 PO₄ 单元通过氢键(O—H—O)连成一个网络结构. 在实际应用中, 一个被大家关心的主要问题是: 室温下暴露在强的紫外线或 X 射线下的 KDP 材料有一个

(300—650 nm) 光吸收带, 该吸收带对 KDP 的性能产生极大的负面影响^[2-5]. Davis 等推测质子输运(proton transport)是该光吸收的起因: 高能激光辐射下带间光子吸收产生电子空穴对; 一个占据正常位置的氢离子(H⁺)捕获一个电子, 变成一个中性 H 原子并脱离该位置而形成一个空位, 于是靠近空位的 O 原子捕获一个空穴形成[HPO₄]⁻ 激子. 最近我

* 国家自然科学基金(批准号 10174082)资助项目

2003-09-04 收到

† 通讯联系人. E-mail: xsliu@issp.ac.cn

们采用 CASTEP^[6]软件包来实现基于密度泛函理论的从头计算研究,对 KDP 中 H 间隙原子和 H 空位在不同带电状态下的稳定性及其缺陷反应作了一个明确的原子层次上的解释^[7],从而以清晰的物理图像描绘了 KDP 材料暴露在强紫外线或 X 射线下性能下降的原因。

表 1 分别给出了带正、负电和中性的 H 间隙原子(H_i)与最临近的主 O 原子(O_h)或主 H 原子(H_h)的键长参数,以及与 H 空位邻近的两个 O 原子间的键长。对于在中性情况下的 H 间隙原子,H 间隙原子与最邻近的主 O 原子或主 H 原子的键长均很长,表明 H 间隙原子与主 O 原子或主 H 原子未发生相互作用。而当吸收一个电子后,H 间隙原子与主 H 原子间的距离减小到 0.755 Å(氢气分子的键长为 0.77 Å, 氧化硅中间隙 H_2 分子键长是 0.74 Å^[8]), 表明它们形成了间隙 H_2 分子同时产生一个 H 空位, 导致一个氢键断开。而当增加一个空穴时,H 间隙原子与主 O 原子间的距离减小到 0.981 Å, 表明 H 间隙原子与主 O 原子间形成很强的氢氧键, 同时也使得与该 O 原子相连的氢键断开。为方便起见, 我们分别称带中性、负电和正电的间隙原子组态分别为“孤立 H_i ”组态, “ $H_2 + H_v$ ”组态和“ OH_i ”组态。对于 H 空位, 最显著的变化是当引入一个空穴时, 与空位相连的两个原子距离减小到 1.48 Å, 与过氧化氢(H_2O_2)中氧氧距离相当, 我们称这种结构组态为“过氧化氢”桥结构(peroxy bridge)。

表 1 H 间隙原子和 H 空位不同带电态的特征键长参数比较

(单位 Å)

		中性	负电	正电
H 间隙原子 (H_i)	键长($H_i - O_h$)	1.896	2.406	0.981
	键长($H_i - H_h$)	1.888	0.755	2.067
H 空位(H_v)	键长($O - H_v - O$)	3.193	2.734	1.480

为了进一步探索 H 间隙原子缺陷反应的能量学, 我们计算了不同带电情况下, 一系列的 $H_i - O_h$ 或 $H_i - H_h$ 间距对应下的弛豫系统的总能量, 如图 1 所示。在中性的情形下, 我们可以观察到位于 1.9 Å 和 0.75 Å 两个能量极小值, 分别对应于“孤立 H_i ”和“ $H_2 + H_v$ ”组态。前者能量相对更低, 即更稳定; 而由“孤立 H_i ”组态转变为“ $H_2 + H_v$ ”组态, 则需要克服 1.2 eV 的能垒。当吸收一个电子时, 即带负电的情形, 则只有一个稳定的“ $H_2 + H_v$ ”组态, 而且从“孤立 H_i ”组态演化到“ $H_2 + H_v$ ”组态不需要克服能垒。在

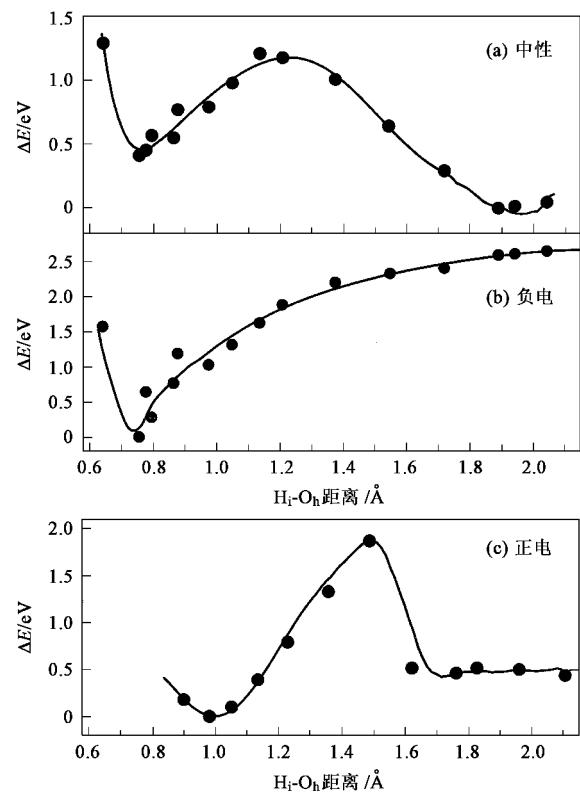


图 1 H 间隙原子不同带电态的相对总能随 $H_i - O_h$ 或 $H_i - H_h$ 距离变化的曲线

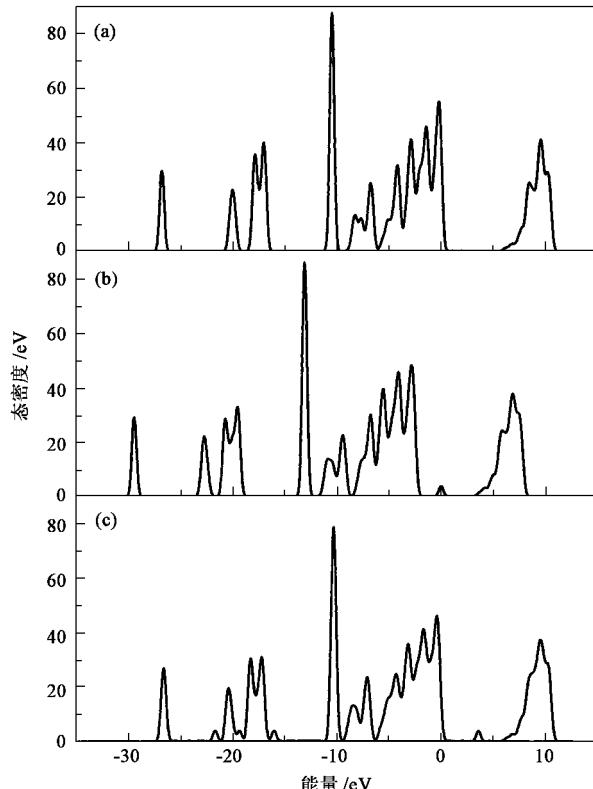


图 2 三种典型情形的态密度
(a)纯 KDP (b)中性的 H 间隙原子 (c)正电的 H 空位

正电的情形下,由“孤立 H_i ”组态转变为稳定的“ OH_i ”组态需要克服 1.4 eV 的能垒.

图 2 给出了三种情况(即纯 KDP, 中性的 H 间隙原子和正电态的 H 空位)下的总态密度. 纯 KDP 的理论计算带隙宽度为 5.9 eV(实验值为 7.2 eV^[9])当引入一个中性的 H 间隙原子时,由于 H 间隙原子不与主原子发生相互作用,即不与主原子的轨道重叠,使得 H 间隙原子的 S 占有态位于纯 KDP 的带隙中,导致带宽减小为 2.6 eV; 在正电态的 H 空位情形,由于临近空位的两个 O 原子相互靠近很多,使得出现较强的 O—O 键,这两个 O 原子的 P 空态位于纯 KDP 的带隙中,导致带宽减小为 2.5 eV.

以上的结果一方面证实了中性的 H 间隙原子和正电态的 H 空位在实验观察到的光吸收中扮演非常重要的角色,对提高 KDP 的性能有重要的意

义,另一方面丰富了我们对氢缺陷产生和反应机制的认识.

参 考 文 献

- [1] Nelmes R. Ferroelectrics, 1987, 71:87
- [2] Davis J E, Hughes R S, Lee H W H. Chem. Phys. Lett., 1993, 207:540
- [3] Marshall C D et al. J. Opt. Soc. Am. B, 1994, 11:774
- [4] Demos S G et al. Appl. Phys. Lett., 1998, 72:2367; Opt. Lett., 1999, 24:268
- [5] Ogorodnikov I N et al. Phys. Solid State, 2002, 44:845
- [6] Payne M C et al. Rev. Mod. Phys., 1992, 64:1045
- [7] Liu C S et al. Phys. Rev. Lett., 2003, 91:015505; Phys. Rev. B, 2003, 68:224107
- [8] O'Reilly E P, Robertson J. Phys. Rev. B, 1983, 27:3780
- [9] Smith W L. Appl. Opt., 1977, 16:1798

· 物理新闻与动态 ·

利用流水发电

最近加拿大 Alberta 大学的 Daniel Kwok 和 Larry Kostiuk 教授领导的研究组发展了一种新的发电方法. 这个新方法是直接利用通过微通道时流体的电流动性质来产生电能的. 当液体在固液界面处流动时,在有一些固体的表面上,它的原子由于固体的异化作用会在表面处形成自由电子和正离子. 这些电子和离子中的一部分将流入液体中,从而使固体的表面具有净电荷. 若这类固体不是导体的话,那么这些电荷将局域化地保持在固液界面,而不是混合入固体中. 处于界面的电荷将吸引具有反向符号的离子而排斥同种符号的离子. 这时在液体中形成一个薄薄的带电层,其厚度约在纳米与微米之间,一般称之为双层电极(electric double layer 简称为 EDL). 当被吸引的离子逐步接近表面时,就会被表面吸收且与表面上的净电荷中和,而这种趋于平衡的弛豫时间是很短的.

若让水在这种 EDL 形成的狭窄通道内流动时,被吸收在液体中的离子将很容易地被在通道内的水带走,同时在水中会排斥与其相反符号的离子,如下图所示.

这样在通道的两端就堆积了两种不同符号的电荷,因而在两端间就产生了电压,只要在两端间安置一定的装置就会有电流在其中通过. 当然从一个通道内产生的电流是非常小的,但如果在一个小体积内使用成百万条平行的通道就将生成有效的电能输出.



Larry Kostiuk 教授在介绍这种用自来水发电的设想时说:“虽然电能在现代社会中是一项重要的能源,但它的生成方式却只有有限的几种,主要是 1863 年由法拉第发明的电磁感应方法发电、1839 年由 Grove 发明的用化学能发电和 1839 年由 Becquerel 提出的由电磁辐射产生的光致发电. 所以直接用流水来发电也将是发电事业中的一场革命,它可能是一种代替风力与太阳能的新能源.”

当然在目前还是用石油燃料来发电是最方便与便宜的,但地球上的石油资源很快会枯竭,因此水流发电也是将来可供选择的一种方案. 特别是将它应用在小型的装置上,如移动电话、计算机等.

(云中客 摘自 Journal of Micromechanics and Microengineering, 20 October 2003)