文章编号:1000-5773(2013)06-0802-05

空位点缺陷对金刚石在高压下的电子结构和光学性质的影响*

何　林,尹　君

(四川师范大学物理与电子工程学院,四川成都　610068)

摘要:基于密度泛函理论框架下的平面波超软赝势方法,分别计算了255 GPa压力下金刚石理想晶体以及含空位点缺陷晶体时的电子结构和光学性质。结果表明,在255 GPa的冲击压力下,冲击诱导的空位点缺陷的存在使得在金刚石的能隙中出现了缺陷电子态;在可见光区390～570 nm范围内产生了一定的光吸收,金刚石在该波段的光学透明性降低,但在可见光区的高波段金刚石却仍保持透明(其吸收系数仍为零);空位点缺陷的存在对反射谱和能量损失谱的影响相似,谱主峰均向短波方向微移,且峰值强度都略有降低。

关键词:高压;空位点缺陷;金刚石;第一性原理;电子结构;光学性质

中图分类号:O521.2;O483　　**文献标识码**:A

1　引　言

在冲击压缩下材料的瞬态光谱和温度测量中通常需要用到光学窗口材料[1],因此,冲击压缩下窗口材料在可见光区的透明性问题是人们尤其关注的,因为它对冲击波测量结果的准确性有重要影响[2]。尽管在冲击压缩实验中,常使用LiF和Al_2O_3晶体作为窗口材料,但是人们也在积极探索其它可能的窗口材料[3-5]。常态下的金刚石在可见光区是透明的,并且在很宽的压力和温度范围内都保持稳定[6],被认为是一种可能的窗口材料。Yoo等[3]曾尝试使用金刚石作为窗口材料来测量铁的冲击温度,并认为在约255 GPa的冲击压力范围内金刚石是透明的。然而,由于金刚石的能隙比蓝宝石Al_2O_3的能隙窄很多,而蓝宝石在130 GPa以上会出现透明性丧失的现象,那么金刚石在强冲击加载过程中是否会导致透明性降低,则需要进一步验证[7];但是,这类实验代价太昂贵,不容易进行实验验证。因此,采用计算机模拟的手段研究该问题是目前比较可行的办法。通常,影响冲击压缩下金刚石光吸收性的因素有两种:(1) 冲击诱导的压力和温度(可能会导致材料的能隙发生变化,从而影响材料的光吸收性);(2) 冲击诱导的点缺陷(实验已证实在被冲击的固体材料内部会出现高浓度的点缺陷[8],而且冲击诱导的点缺陷可能会在材料的能隙中产生缺陷电子态,从而使材料的光吸收性发生变化)。基于这些观点,在已有文献[9-11]中,采用第一性原理计算的方法成功地解释了光学窗口材料Al_2O_3和LiF的冲击实验结果。表明也可以从该途径探索冲击压缩下金刚石的光学性质,而且关于这些问题的研究目前还未见报道。本研究采用第一性原理方法,计算了255 GPa压力下理想晶体和含空位点缺陷晶体的电子结构和光学性质,研究冲击压力及冲击诱导的点缺陷对金刚石的电子结构和光学性质的影响。

2　理论模型与计算方法

金刚石属于FD-3M空间群,图1给出了金刚石晶体的原胞模型。本研究在计算理想和含空位金

* **收稿日期**:2012-01-17;**修回日期**:2012-03-19

基金项目:国家自然科学基金(10299040);四川省教育厅科技基金(13ZA0152)

作者简介:何　林(1963—),男,博士,教授,主要从事高压物理学研究. E-mail:linhe63@163.com

刚石晶体的电子结构和光学性质时所用的超原胞模型(理想晶体采用 64 个原子的超原胞,含空位晶体采用 256 个原子的超原胞)都是在该原胞的基础上进行扩展得到的。计算在 Materials Studio 4.3 下的 CASTEP[12-13] 中完成,采用平面波超软赝势[14] 结合广义梯度近似(GGA)的密度泛函理论方法,计算金刚石晶体的电子结构和光学性质。交换相函数是 GGA-PBE[15],几何优化法采用 BFGS[16] 算法。理想晶体优化计算的精确度由下面的条件控制:自洽收敛精度为 20 μeV/atom,最大位移偏差为 0.2 pm,K 点设置为 2×2×2。计算能带结构时平面波截断能设置为 240 eV;原子间的相互作用收敛精度为 0.5 eV/nm,最大应力偏差是 0.1 GPa。对于空位缺陷的晶体模型设置方法是在理想晶体模型靠中间位置去掉一个 C 原子,形成含空位晶体。含空位晶体优化计算的精确度由下面的条件控制:自洽收敛精度为 20 μeV/atom,最大位移偏差为 0.2 pm,K 点设置为 1×1×3。计算能带结构时平面波截断能设置为 240 eV;原子间的相互作用收敛精度为 0.5 eV/nm,最大应力偏差是 0.1 GPa。最后,基于优化好的超晶胞,我们计算了它们的电子结构与光学性质。

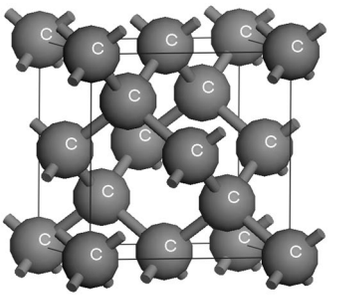


图 1　金刚石晶体的原胞模型

Fig. 1　The structural model of diamond

本研究计算的零压下金刚石晶体的能隙值为 4.235 eV,明显低于实验测量值(5.48 eV)[17]。需要说明的是,这个明显差异通常是由第一性原理理论的局限性造成的。众所周知,用第一性原理计算半导体和绝缘体材料的电子能隙时常常会导致过低的能隙结果,这种偏低可以视为一种系统误差[18]。基于此,在计算高压下光吸收曲线时,需要做能隙修正(因为需用该计算结果解释实验观测现象[3])。

3　计算结果与讨论

图 2 给出了 255 GPa 压力下金刚石理想晶体和含空位点缺陷晶体的光吸收曲线,为了更清楚地显示其吸收边界,在图 2 中将局部图像进行了放大。由图 2 可知,对理想晶体的计算结果表明,金刚石的光吸收只存在于波长在 300 nm 以下;同时,与理想晶体的计算结果相比较,含空位点缺陷晶体的吸收边向长波方向移动(红移),并且吸收谱主峰峰值强度有所增强(见图 2)。在可见光的范围内,小于 570 nm 区域有一定的光吸收,其光吸收系数随着波长的增加而减小;在大于 570 nm 的波段,吸收系数仍为零。因此,金刚石在 570 nm 以上的可见光波段内仍保持良好的透明性。需要说明的是,本研究用第一性原理方法计算得到的能隙值低于实验值。因此,如果对计算能隙数据实施修正,会导致计算得到的吸收边出现明显的蓝移。在零压下,计算得到的金刚石能隙值比实验值约小 1.25 eV。虽然到目前为止还不能获得金刚石在高压下的实验能隙数据,但是基于系统误差的观点,可以认为在 255 GPa 压力下计算的能隙值可能存在 1.25 eV 的低估。由第一性原理计算的能隙将随冲击温度的出现而降低[19]。在冲击压力为 255 GPa 时,估计冲击诱导的温度所导致的能隙降低值为 0.3 eV。所以,在同时考虑到系统误差和冲击温度这两个因素时,对 255 GPa 的压力下金刚石的光吸收曲线(包括理想晶体和含空位点缺陷晶体时的计算结果)实施了 0.95 eV 修正。

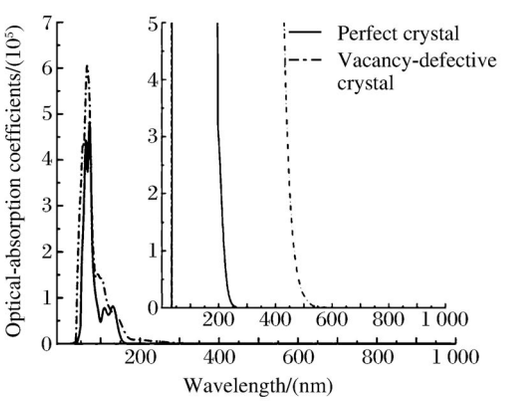
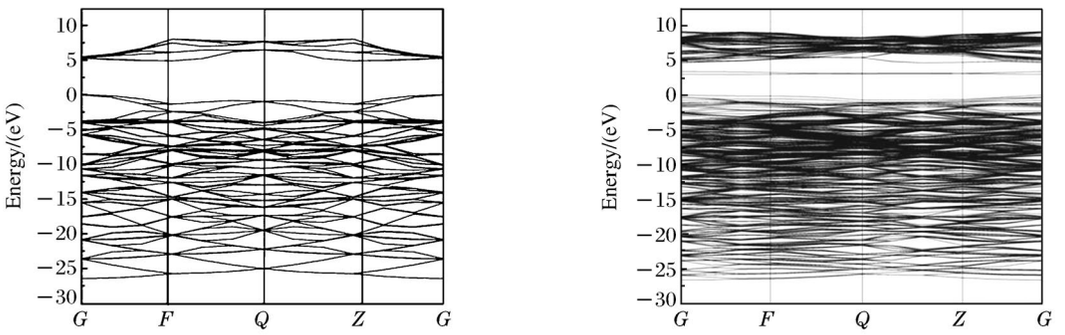


图 2　255 GPa 压力下金刚石的光吸收曲线

Fig. 2　Optical-absorption curves of diamond at 255 GPa

为了从微观上解释金刚石的高压光吸收特性，计算了 255 GPa 压力下金刚石理想晶体以及含空位点缺陷晶体的能带结构和总态密度(见图 3 和图 4)。由图 3 和图 4 可见，当空位点缺陷存在时，可以明显看出金刚石的能隙中有缺陷电子态出现。于是，空位点缺陷的存在将使高压下的金刚石在可见光区的 390～570 nm 范围内其光学透明性降低。这说明空位点缺陷的存在会影响高压下的金刚石在可见光区低波段的光吸收性，但在可见光区的高波段金刚石却仍保持良好的透明性。计算结果部分地支持了文献[3]的观点，建议进一步实施验证性实验。



(a) Perfect crystal　　(b) Vacancy-defective crystal

图 3　255 GPa 下金刚石的能带结构

Fig. 3　Energy-band structure of diamond at 255 GPa

此外，还计算了 255 GPa 压力下金刚石理想晶体以及含空位点缺陷晶体的反射谱和能量损失谱。图 5 给出了计算得到的高压下金刚石的反射谱。从图 5 可以看出，空位点缺陷存在时，反射谱主峰向短波方向微移，该峰的强度略有减小。在约 100～800 nm 波长范围内，反射率明显增大。图 6 给出了通过理论计算得到的高压下金刚石理想晶体和含空位点缺陷晶体的能量损失谱。由图 6 可知，空位缺陷存在时，能量损失谱主峰向短波方向微移，该谱峰的强度略有减弱，这一点与空位点缺陷对金刚石反射谱的影响一致。

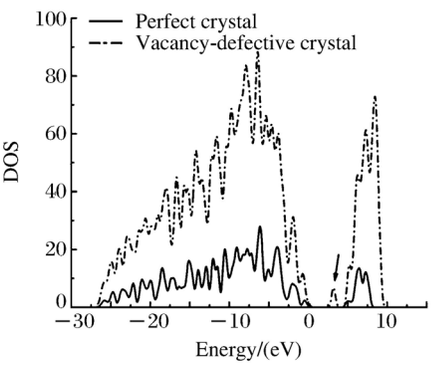


图 4　255 GPa 下金刚石理想晶体和含空位晶体的总态密度

Fig. 4　DOS of diamond at 255 GPa

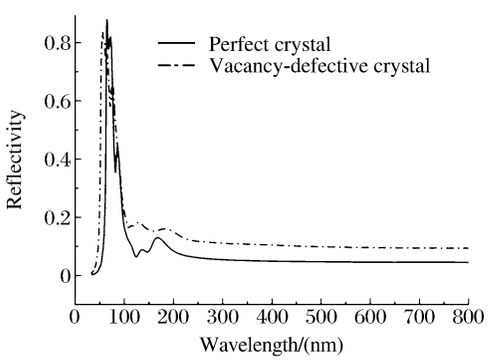


图 5　255 GPa 下金刚石的反射谱

Fig. 5　Reflectivity of diamond at 255 GPa

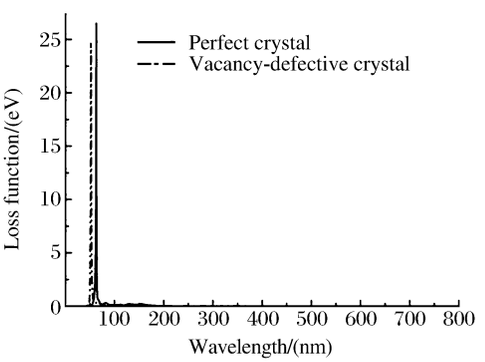


图 6　255 GPa 下金刚石的能量损失谱

Fig. 6　Loss-function spectrums of diamond at 255 GPa

4 结　论

基于密度泛函理论框架下的第一性原理方法,计算了 255 GPa 压力下金刚石理想晶体及含空位点缺陷晶体的电子结构和光学性质。结果表明:(1) 在 255 GPa 冲击压力下,冲击诱导的空位点缺陷的存在导致在金刚石的能隙中出现了缺陷电子态,使得其在可见光区的 390～570 nm 区域内出现了一定程度的光吸收,且光吸收系数随着波长的增加而减小,但是在可见光区的 570～780 nm 范围内金刚石仍保持透明(其吸收系数仍为零);(2) 空位点缺陷的存在只会对高压下的金刚石在可见光区低波段的光吸收性产生影响,部分地支持 Yoo 等的观点;(3) 空位点缺陷存在时对反射谱和能量损失谱的影响是相似的,谱主峰均向短波方向微移,且峰值强度都略有降低。以上结果为高压实验提供了理论参考。

References:

[1] Li J, Zhou X M, Li J B. A time-resolved single-pass technique for measuring optical absorption coefficent of window materials under 100 GPa shock pressures [J]. Rev Sci Instrum, 2008, 79(12): 123107.

[2] Zhou X M, Wang X S, Li S N, et al. Optical transparency of *z*-cut LiF, Al_2O_3, $LiTaO_3$ single crystals under strong shock compression [J]. Acta Phys Sin, 2007, 56(8): 4965-4970. (in Chinese)
周显明,汪小松,李赛男,等. 强冲击压缩下 LiF, Al_3O_2 和 $LiTaO_3$ 单晶的透光性 [J]. 物理学报, 2007, 56(8): 4965-4970.

[3] Yoo C S, Holmes N C, Ross M, et al. Shock temperatures and melting of iron at Earth core conditions [J]. Phys Rev Lett, 1993, 70(25): 3931-3934.

[4] Dolan D H, Ao T. Cubic zirconia as a dynamic compression window [J]. Appl Phys Lett, 2008, 93(2): 021908.

[5] Stevens G D, Veeser L R, Rigg P A. Suitability of magnesium oxide as a VISAR window [J]. AIP Conf Proc, 2005, 845: 1353-1356.

[6] Nellis W J. Systematics of compression of hard materials [J]. J Phys: Conf Ser, 2008, 121: 062005.

[7] Guo J L, Liu F S, Hao G Y, et al. Temperature measurement for the interface of the dense bulk iron/sapphire window under shock compression [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2008, 22(4): 414-418. (in Chinese)
郭锦良,刘福生,郝高宇,等. 块状密实铁/蓝宝石界面的冲击温度测量 [J]. 高压物理学报, 2008, 22(4): 414-418.

[8] Meyers M A. Dynamic Behavior of Materials [M]. New York: John Willey & Sons, 1994: 413-420.

[9] He L, Tang M J, Fang Y, et al. Origin of the change of the electrical and optical properties in shocked Al_2O_3 and prediction of an increase in electrical conductivity in $MgSiO_3$ at pressure-temperature conditions of Earth's D″ layer [J]. Europhys Lett, 2008, 83(3): 39001.

[10] He X, He L, Tang M J, et al. Effects of the vacancy point-defect on electronic structure and optical properties of LiF under high pressure: A first principles investigation [J]. Acta Phys Sin, 2011, 60(2): 026012. (in Chinese)
何　旭,何　林,唐明杰,等. 第一性原理研究空位点缺陷对高压下 LiF 的电子结构和光学性质的影响 [J]. 物理学报, 2011, 60(2): 026012.

[11] He L, Tang M J, Yin J, et al. Effects of the vacancy point-defect on the refractive index and equation of state (EOS) of LiF at high pressure: A first principles investigation [J]. Phys B: Condensed Matter, 2012, 407(4): 694-697.

[12] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14(11): 2717.

[13] Payne M C, Teter M P, Allan D C. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate giadients [J]. Rev Mod Phys, 1992, 64(4): 1045-1097.

[14] Perdew J P, Zunger A. Self-interaction correction to density-function approximation for many-electron systems [J]. Phys Rev B, 1981, 23 (10): 5048-5079.

[15] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865-3868.

[16] Fischer T H, Almlof J. General methods for geometry and wave function optimization [J]. J Phys Chem, 1992, 96(24): 9768-9774.

[17] Kittel C. Quantum Theory of Solids [M]. 2nd ed. New York: John Willey & Sons, 1987: 14.

[18] Holm B, Ahuja R, Yourdshahyan Y. Elastic and optical properties of -and -Al_2O_3 [J]. Phys Rev B, 1999, 59(20): 12777-12787.

[19] Wu J, Walukiewicz W, Shan W. Temperature dependence of the fundamental band Gap of InN [J]. J Appl Phys, 2003, 94(7): 4457-4460.

Effects of the Vacancy Point-Defect on Electronic Structure and Optical Properties of Diamond under High Pressure

HE Lin, YIN Jun

(*College of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu* 610068, *China*)

Abstract: By ultra-soft pseudo-potential approach of the plane wave based on the density-functional theory, the electronic structures and optical properties of diamond without and with vacancy point-defects were calculated at 255 GPa. The calculated results show that: at a shock pressure of 255 GPa, shock-induced vacancy point-defects in diamond crystal cause defective states within the band gap, and the optical absorption induced by the vacancy point-defects appears in the visible-light region of ~390—570 nm, and there is the transparency loss of diamond in that region. However, in the visible-light region of ~570—780 nm diamond remains transparent (it's optical- absorption coefficient is still zero). Effects of shock-induced vacancy-defects on reflectivity and loss-function spectrums are similar: main-spectral peak move slightly toward short-wave region, and their intensity decreases to a small degree.

Key words: high pressure; vacancy point-defect; diamond; first principles; electronic structure; optical properties