

空位缺陷对钇铝石榴石在高压下光学性质的影响

李恬静, 王磊, 何林

(四川师范大学物理与电子工程学院 固体物理研究所, 四川 成都 610066)

摘要:采用第一性原理方法, 在 120 GPa 的压力范围内计算钇铝石榴石理想晶体和含氧空位缺陷晶体的光折射率和能量损失谱。获得的数据表明: 在 20 GPa 以内, 其折射率随压力的增加而降低; 在 20 GPa 以上, 其折射率随压力的增加而逐渐升高。另外, 氧空位缺陷将引起其折射率明显减小。压力加载将导致其能量损失谱峰强度降低, 且随压力逐渐增加还出现了蓝移的现象。同时, 氧空位缺陷的存在使其峰值强度进一步减弱。文中的计算结果将为进一步的实验探究提供理论参考。

关键词:钇铝石榴石; 光学性质; 空位缺陷; 第一性原理计算; 高压

中图分类号: O521

文献标志码: A

doi: 10.16836/j.cnki.jcuit.2019.02.018

0 引言

在冲击波动态高压实验中, 基于任意反射面速度干涉仪的激光干涉测速技术(该类实验一般采用波长为 532 nm 的光源^[1-2])来测量受冲击样品中的粒子速度, 该类实验的一个研究热点是冲击压缩下窗口材料的折射率随压力变化规律, 这对正确解读实验数据非常重要^[1-6]。尽管在这些实验中, 常使用 Al_2O_3 和 LiF 晶体作为窗口材料^[7-8], 但是人们也在积极探索其他可能的窗口材料。常态下的钇铝石榴石(YAG)是一种高质量的透明陶瓷材料^[9], 由于它具有良好的光学透明性, 所以它被认为是用于冲击波实验中的一种候选光学窗口材料。基于这种情况, 探究该材料折射率随压力变化的规律具有重要的科学价值和技术需求。目前, 实验研究表明, 在强冲击压缩下, 固体材料内会出现高浓度的空位缺陷, 且该缺陷对材料的光学性质可能产生显著影响^[10-11]。于是, 探究空位缺陷对 YAG 晶体的折射率性质的影响是有必要的。与此同时, YAG 在高压下的其它光学性质(例如能量损失谱等)也需要研究, 这些结果可能对未来的实验探究也有重要的参考作用。基于上述理由, 文中将采用第一性原理方法, 在 120 GPa 的范围内计算 YAG 理想晶体和含空位缺陷晶体的折射率和能量损失谱。

1 模型与计算方法

在 120 GPa 的压力范围内, YAG 晶体保持 Garnet 结构^[12](属于立方晶系), 因此, 理想晶体的计算中采用了上述结构的原胞模型(模型信息见文献[13])。仅在 120 GPa 处实施了缺陷晶体光学性质的计算。研究表明, YAG 晶体中氧空位缺陷的形成能远远低于铝

和钇空位缺陷的形成能^[14]。依据 Al_2O_3 和 MgO 等材料的计算数据和冲击实验数据的对比分析结果来看^[3,15-16], 只需探讨氧离子空位缺陷对高压下 YAG 晶体光学性质的影响。同时, 在计算中, 选取了含 160 个原子的超原胞模型, 在这些超原胞内部去掉一个氧原子, 然后再加上不同的电荷, 就获得了不同价态, 浓度为 0.625% 的含氧空位缺陷(VO^{+2} 、 VO^{+1} 和 VO^{+0})的晶体模型。检验计算表明, 氧空位点缺陷的位置变化对结果几乎没有影响, 这意味着去掉超原胞内任意一个氧原子来做缺陷晶体的计算模型是可以的。

计算是在 CASTEP 程序模块中完成的^[17-19], 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法来计算 YAG 晶体的光学性质^[20-21]。用局域密度近似(LDA)的 CA-PZ 计算方案来处理电子间的交换关联势^[22]。几何优化采用了 BFGS 算法^[23]。另外, 最大位移偏差、最大应力偏差、原子间的相互作用力的收敛精度、自洽收敛精度、空带数分别取为 0.002 Å、0.1 GPa、0.05 eV/Å、 2×10^{-5} eV/atom、350, 同时, 平面波截断能、K 点分别取为 300 eV、 $1 \times 1 \times 1$ 。

计算出的零压下 YAG 晶体能隙数据为 4.407 eV, 它明显低于 6.52 eV(实验测量值)^[24], 这种差异可以视为一种系统误差^[25]。因此, 本文的计算数据还需要进行系统误差修正。

2 计算结果与讨论

2.1 折射率

图 1 提供了 120 GPa 范围内 YAG 晶体在 532 nm 波长处的折射率变化规律, 从中可以看出: (1) YAG 理想晶体在 0 GPa 处的计算结果与实验数据^[26]基本一致, 说明本文的计算数据是可靠的。(2) 在 20 GPa 以

内, YAG 晶体的折射率随压力的增大而降低; 在 20 GPa 以上, 其折射率随压力的增大而逐渐升高。另外, 对比分析 120 GPa 处的理想晶体和缺陷晶体数据可以看出, VO^{+2} 、 VO^{+1} 和 VO^{+0} 缺陷均导致其折射率减小。研究表明, YAG 晶体中 VO^{+2} 空位缺陷的形成能最低^[14]。依据 Al_2O_3 的计算数据和实验数据对比分析结果来看, 含最低形成能空位缺陷 (VO^{+2} 空位缺陷) 晶体的计算结果能够解释实验观测^[15], 这意味着只有含 VO^{+2} 空位缺陷的 YAG 晶体的折射率数据可能更能反映真实情况。

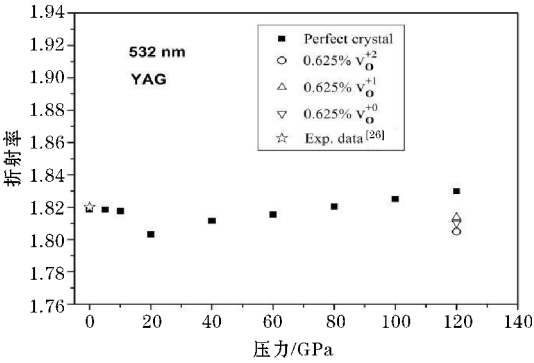
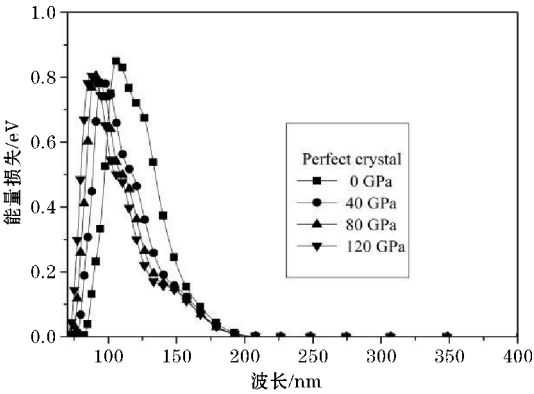


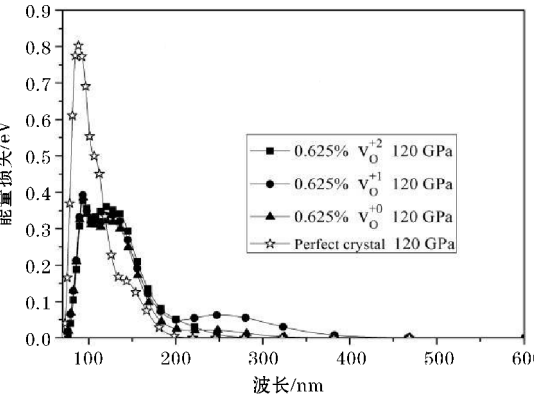
图 1 YAG 晶体在高压下的折射率

2.2 能量损失谱

图 2 提供了 120 GPa 范围内 YAG 理想晶体及含 VO^{+2} 、 VO^{+1} 、 VO^{+0} 3 种空位缺陷晶体的能量损失谱。



(a) 理想晶体



(b) 缺陷晶体

图 2 在高压下 YAG 晶体的能量损失谱

理想晶体的数据表明 (图 2a): 压力加载将导致其能量损失谱峰强度降低, 且随压力逐渐增加还出现了蓝移的现象。缺陷晶体计算结果指明 (图 2b), 3 种氧空位点缺陷均导致 YAG 晶体的能量损失谱峰强度显著减弱, 同时, 含 VO^{+1} 空位缺陷晶体的能量损失谱大约在 250 nm 处存在一个副峰。而含 VO^{+2} 空位 (形成能最低) 的缺陷晶体和含 VO^{+0} 空位缺陷晶体的能量损失谱在该波段区域内没有明显的副峰出现。

3 结束语

在 120 GPa 范围内计算了 YAG 晶体的光学性质, 获得的结果: (1) 在 20 GPa 以内, YAG 晶体的折射率随压力的增大而降低; 在 20 GPa 以上, 其折射率随压力的增大而逐渐升高。(2) VO^{+2} 、 VO^{+1} 和 VO^{+0} 缺陷均使折射率减小, 而含 VO^{+2} 空位缺陷的 YAG 晶体的折射率数据可能更能反映真实情况。(3) 压力加载将导致 YAG 晶体的能量损失谱峰强度降低, 且随压力逐渐增加还出现了蓝移的行为。同时, 分析 120 GPa 处的理想和缺陷晶体数据可以看出, 氧空位缺陷的存在将使其峰值强度进一步减弱。本文的计算结果将为未来的实验研究提供参考信息。

参考文献:

[1] Setchell R E. Refractive index of sapphire at 532 nm under shock compression and release [J]. J. Appl. Phys., 2002, 91 (5): 2833–2841.

[2] 李雪梅, 俞宇颖, 李英华, 等. 冲击压缩下 Z-切石英的弹性响应特性和折射率 [J]. 物理学报, 2010, 59 (4): 2691–2696.

[3] 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, 2012, 407 (4): 694–697.

[4] Wise J L, CHHABILDAS L C. Laser interferometer measurements of refractive index in shock-compressed materials [C]. The American Physical Society Topical Conference on Shock Waves in Condensed Matter, Spokane, Wash. 22 Jul. Presented at the American Physical Society Topical Conference on Shock Waves in Condensed Matter, Spokane, Wash. 22 Jul. 1985, 1986: 441–454.

[5] Lalone B M, Fatyanov O V, Asay J R, et al. Velocity correction and refractive index changes for [100] lithium fluoride optical windows under shock compression, recompression, and unloading [J]. J. Appl. Phys., 2008, 103 (9): 093505.

[6] Fratanduono D E, Eggert J H, Akin M C, et al. A

- novel approach to Hugoniot measurements utilizing transparent crystals[J]. *J. Appl. Phys.*, 2013, 114(4):043518.
- [7] 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):541-545.
- [8] Cao X X, Wang Y, Li X H, et al. Refractive index and phase transformation of sapphire under shock pressures up to 210 GPa [J]. *J. Appl. Phys.*, 2017, 121(11):115903.
- [9] 马飞.一步共沉淀法合成钇铝石榴石(YAG)纳米粉体及透明陶瓷制备[D]. 绵阳:西南科技大学, 2013.
- [10] 唐士惠,操秀霞,何林,等.空位缺陷和相变对冲击压缩下蓝宝石光学性质的影响[J]. *物理学报*, 2016, 65(14):202-208.
- [11] Meyers M A. *Dynamic Behavior of Materials*[M]. New York: Wiley-IEEE, 1994, 413-420.
- [12] Wei Q, Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L. Ruby and Sm:YAG fluorescence pressure gauges up to 120 GPa and 700 K[J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, 110(4):043513.
- [13] 刘铨铨. $Y_3Al_5O_{12}$ 物性的第一性原理研究[D]. 西安:西安电子科技大学, 2010.
- [14] Chen J, Lu T C, Xu Y, et al. Ab initio study of a charged vacancy in yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, 20(32):325212.
- [15] 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 the Earth's D'' layer [J]. *Europhys. Lett.*, 2008, 83(3):39001.
- [16] He L, Tang M J, Zeng M F, et al. First-principles calculations of optical properties of perfect and defective MgO crystals at high pressure [J]. *Phys. B*, 2013, 410(1):137-140.
- [17] 舒文路,曾鸣凤,唐士惠,等.下地幔硅酸盐矿物的结构和电子相变对其高压下光学性质的影响[J]. *原子与分子物理学报*, 2017, 34(2):303.
- [18] 叶强,曾鸣凤,操秀霞,等. (Mg, Fe) SiO_3 钙钛矿在高压下光学性质的第一性原理研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2017, 34(1):169.
- [19] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *J. Phys. Cond. Matter*, 2002, 14(11):2717-2743.
- [20] Kohn W, Sham L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Phys. Rev.* 1965, 140(4A):A1133-A1138.
- [21] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, B41(11):7892-7895.
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(18):3865-3868.
- [23] Fischer T H, Almlof J. General methods for geometry and wave function optimization [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, 96(24):9768-9774.
- [24] 万炎. 铬钙离子掺杂钇铝石榴石晶体光学性质及其第一性原理的研究[D]. 南宁:广西大学, 2016.
- [25] Holm B, Ahuja R, Yourdshahyan Y, et al. Elastic and optical properties of α - and κ - Al_2O_3 [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, 59(20):75639-12787.
- [26] 张晓荣,范桂芬,汤艳琴,等.钇铝石榴石(YAG)透明激光陶瓷的研究进展[J]. *材料导报*, 2014, 28(21):123-128.

Influence of Vacancies on Optical Properties of Yttrium Aluminum Garnet under High Pressure

LI Tianjing, WANG Lei, HE Lin

(Institute of Solid State Physics & College of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China)

Abstract: The optical refractive index and energy loss spectrum of yttrium aluminum garnet crystals without and with oxygen-vacancy defects were calculated using the first-principles method in the pressure range of 120 GPa. The obtained data show that: Within 20 GPa, its refractive index decreases with increasing pressure. Above 20 GPa, its refractive index increases gradually with increasing pressure. In addition, oxygen vacancy defects will lead to the decrease in refractive index significantly. The pressure loading will lead to a decrease in the peak intensity of its energy loss spectrum. It will also appear blue-shifting as pressure increases. At the same time, the presence of oxygen vacancy defects further weaken the peak intensity. The calculated results will provide some theoretical information for further experimental study.

Keywords: yttrium aluminum garnet; optical properties; vacancy defects; first-principles calculations; high pressure