

空位缺陷和相变对冲击压缩下蓝宝石光学性质的影响

唐士惠 操秀霞 何林 祝文军

Effects of vacancy point defects and phase transitions on optical properties of shocked  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Tang Shi-Hui Cao Xiu-Xia He Lin Zhu Wen-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 146201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.146201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.146201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I14>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非对称冲击-卸载实验中纵波声速的特征线分析方法

Characteristic method to infer the high-pressure sound speed in a nonsymmetric impact and release experiment

物理学报.2016, 65(11): 116201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.116201>

冲击加载下液态水的结构相变

Structural transformation of liquid water under shock compression condition

物理学报.2014, 63(12): 126201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.126201>

钒的高压声速测量

Sound velocities of vanadium under shock compression

物理学报.2014, 63(2): 026202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.026202>

纳米多晶铜中冲击波阵面的分子动力学研究

Molecular dynamics investigation of shock front in nanocrystalline copper

物理学报.2013, 62(3): 036201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.036201>

熔化前后 Pb 样品表面微喷射现象研究

Ejecta on Pb surface below and above melting pressure

物理学报.2012, 61(20): 206202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206202>

# 空位缺陷和相变对冲击压缩下蓝宝石光学性质的影响\*

唐士惠<sup>1)</sup> 操秀霞<sup>2)</sup> 何林<sup>1)†</sup> 祝文军<sup>2)</sup>

1)(四川师范大学物理与电子工程学院, 固体物理研究所, 成都 610101)

2)(中国工程物理研究院流体物理研究所, 冲击波物理与爆炸物理重点实验室, 绵阳 621900)

(2016年4月16日收到; 2016年5月11日收到修改稿)

为了探究冲击压缩下蓝宝石光学性质的变化行为, 本文采用第一性原理方法, 在180 GPa的压力范围内计算了蓝宝石理想晶体和含空位点缺陷晶体的光学性质. 吸收光谱数据表明, 仅考虑压力和温度因素不能解释冲击消光实验的结果, 而冲击诱导的氧离子空位点缺陷应该是导致该结果的一个重要原因. 波长在532 nm处的折射率数据表明: 1) 蓝宝石的两个高压结构相变将导致其折射率明显上升; 在Corundum和 $\text{Rh}_2\text{O}_3$ 相区, 其折射率将随冲击压力增大而降低; 在 $\text{CaIrO}_3$ 相区, 压力小于172 GPa时, 其折射率随冲击压力增大而缓慢地降低, 但172 GPa以上时折射率却随冲击压力增大而逐渐增大; 2) 空位点缺陷对折射率随冲击压力的变化规律有明显的影响. 本文结果不仅有助于增强用空位点缺陷的物理机理来解释蓝宝石冲击透明性损伤现象的可靠性, 而且对未来进一步的实验研究以及发展新型窗口材料有重要的参考作用.

**关键词:** 高压, 第一性原理计算, 光学性质, 蓝宝石

**PACS:** 62.50.Ef, 71.15.Mb, 78.20.Ci, 61.72.-y

**DOI:** 10.7498/aps.65.146201

## 1 引言

蓝宝石( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )是一种重要的陶瓷材料, 在高压科学中有广泛的应用. 例如, 在冲击波动态高压实验中, 它常常被用作窗口材料<sup>[1-4]</sup>. 目前, 主要有以下两类动高压实验需用到窗口材料.

一类是非透明材料的冲击温度测量(冲击波高压作用的特点是高压的产生同时伴随高温的出现). 该实验中的一个关注点是窗口材料的冲击透明性问题, 因为它对实验结果的置信度有巨大影响, 对发展非透明材料的冲击测温技术有关键价值<sup>[3]</sup>. 因此, 深入探究冲击压缩下蓝宝石透明性变化的规律和物理机理有重要的科学意义. 蓝宝石在常态下具有极好的透明性, 但冲击压力在大约130 GPa以上时其透明性明显降低(例如文献<sup>[1, 3]</sup>). Weir等<sup>[5]</sup>

猜测, 蓝宝石透明性的损伤与冲击诱导的缺陷有关. He等<sup>[6]</sup>的第一性原理计算研究结果表明了对该猜测的支持, 并认为冲击压缩下蓝宝石中出现的氧离子空位点缺陷在可见光范围内引起的非均匀光吸收可能是导致蓝宝石透明性降低的一个重要原因. 尽管如此, 理论计算得出的结论是否有效和可靠仍需要进一步研究. 其理由是, 该理论研究仅计算了蓝宝石在一个冲击压力下的光吸收系数随波长变化的曲线, 并与在波长为633 nm处的消光系数测量结果对比分析来表明其透明性降低的原因<sup>[6]</sup>. 事实上, 张岱宇等<sup>[7]</sup>已测量了两个冲击压力下蓝宝石在633 nm处的消光系数, 并指明, 随着冲击压力的增大, 其消光性显著增强; 同时, 操秀霞等<sup>[8]</sup>还测量了多个冲击压力下蓝宝石消光系数随波长变化的规律, 并结合Hare等<sup>[9]</sup>的实验数据分

\* 中国工程物理研究院压缩科学研究中心(批准号: YK2015-0602004)、国家自然科学基金(批准号: 10299040)和四川省教育厅科研基金(批准号: 13ZA0152)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: linhe63@163.com

析指明, 张岱宇等<sup>[7]</sup>得出的消光系数随压力增加而增大的结论是正确的, 而且随着冲击压力的增大, 其消光系数随波长变化的曲线出现了明显的红移现象<sup>[8]</sup>. 在这种情况下, 能否采用空位缺陷的物理机理去解释这些新现象是令人感兴趣的和至关重要的. 另外, 研究指明<sup>[8]</sup>, 在大约 100 GPa 以上的强冲击压力下, 实测的蓝宝石消光系数并非纯的吸收消光, 其中应包含散射消光的贡献. 但强冲击压缩下, 消光谱曲线出现的明显红移现象很难用散射消光来解释<sup>[8]</sup>. 这是否意味着采用吸收消光的观点去解释这些新现象是值得探讨的. 上述问题的研究不仅有助于强化文献<sup>[6]</sup>中提出的蓝宝石透明性损伤机理的合理性和增强其他高压物性预测结果的可信度<sup>[10,11]</sup>, 而且对于未来发展新型窗口材料也有重要参考作用.

另一类加窗冲击波实验是采用任意反射面速度干涉仪 (velocity interferometer system for any reflector, VISAR) 等激光干涉测速技术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折射率的变化行为, 这对正确解读实验数据至关重要<sup>[10,12-16]</sup>. VISAR 实验通常采用波长为 532 nm 的光源<sup>[12,15]</sup>, 因此探索冲击压缩下蓝宝石在该波长处折射率的变化规律有重要的科学价值. 目前, Setchell<sup>[15]</sup>已在低的冲击压力范围内测量了蓝宝石在 532 nm 处的折射率变化行为, 但更高冲击压力下其折射率变化的信息是未知的. 如果采用简单外推的方法来获得蓝宝石在强冲击压缩下的折射率信息, 可能存在一些问题. 因为: 1) 实验研究指明, 蓝宝石在一个较宽的压力范围内存在两个结构相变, 这些相变或许会导致其折射率显著变化; 2) 在强冲击压缩下, 蓝宝石中存在的高浓度空位点缺陷也许对其折射率有较大的影响<sup>[10,17]</sup>. 上述因素究竟如何影响蓝宝石的折射率需进一步研究.

从目前的情况来看, 采用第一性原理计算方法探究上述问题是一个较好的途径. 因为采用该方法: 1) 可以直接计算出材料在不同压力和波长下的光吸收系数和折射率; 2) 在计算一些材料 (例如, LiF 和 MgO 等) 在高压下的光学性质时, 获得了与实验观测相符的结果<sup>[6,10,11,17]</sup>. 另外, 以下几点需要说明. 1) 在探究第一个问题时, 计算所采用的压力范围本应与操秀霞等<sup>[8]</sup>和 Hare 等<sup>[9]</sup>的实验压力范围一致 (因为实验获得了消光系数随波

长的变化关系). 考虑到蓝宝石的冲击透明性明显降低的压力条件<sup>[1,3]</sup>, 计算时所采用的冲击压力范围应该是约 156—255 GPa<sup>[8,9]</sup>. 由于约 156 GPa 压力点的实验数据误差较大<sup>[8]</sup>, 实际的压力范围是约 183—255 GPa. 然而, 在该压力区计算蓝宝石的光吸收性质时, 将会出现由于冲击温度过高使得计算软件不能实施温度修正的情况 (冲击温度引起的能隙降低值大于计算误差修正造成的能隙增加值)<sup>[6]</sup>. 因此, 将选择在约 130—172 GPa 的压力区计算其光吸收性质 (与张岱宇等<sup>[7]</sup>实验点的压力范围一致). 2) 在探究第二个问题时, 由于蓝宝石出现两个结构相变的压力条件分别是大约 80 和 130 GPa<sup>[1,2]</sup>, 于是计算折射率时采用的压力范围应该覆盖这些压力点. 3) Weir 等<sup>[5]</sup>推测冲击诱导的缺陷浓度将随冲击压力的增大而升高; 而且计算研究表明冲击诱导的空位点缺陷浓度也会随冲击压力的增大而升高<sup>[10]</sup>. 因此, 在计算冲击压缩下蓝宝石的光学性质时应考虑此因素. 基于上述情况, 本文采用第一性原理方法, 在 180 GPa 的压力范围内计算了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 理想晶体和含空位点缺陷晶体的光吸收性和折射率, 进一步探究蓝宝石冲击透明性损伤的机理以及预测其折射率在冲击压缩下的变化行为.

## 2 计算方法

冲击压缩不仅会产生高压, 同时会伴随高温的出现. 所以, 本文的计算将按照以下两个步骤来实施.

1) 蓝宝石在高压下的光吸收谱和折射率的第一性原理计算. 根据蓝宝石的相图<sup>[1,2]</sup>, 在 180 GPa 压力范围内, 存在三个结构相 (corundum, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaIrO<sub>3</sub>). 因此, 在理想晶体的计算中采用了上述三种结构的原胞模型 (模型信息见文献<sup>[6]</sup>). 按照引言部分所述, 本文需要探究空位点缺陷对高压下蓝宝石光学性质的影响. 研究表明<sup>[10]</sup>, 冲击诱导的空位点缺陷浓度随冲击压力增大而升高. 然而, 在不同的冲击状态下, 空位缺陷浓度具体是多少不清楚, 基于这种情况, 我们只能定性地预测空位缺陷的行为. 同时考虑到计算资源的限制, 本文的缺陷计算选取了三种超原胞结构模型: 40, 60 和 80 个原子的超原胞 (分别对应不同的压力点). 在这些超原胞内去掉一个氧原子或铝原子, 就获得了

浓度分别为2.5%, 1.67%以及1.25%的氧或铝空位缺陷晶体模型. 已有研究表明, 蓝宝石中处于充分电离态的空位点缺陷是最稳定的<sup>[18]</sup>, 所以本文仅计算了氧离子和铝离子空位点缺陷对高压下蓝宝石光学性质的影响. 同时, 检验计算表明, 超原胞内氧或铝离子空位 ( $V_{\text{O}}^{+2}$  或  $V_{\text{Al}}^{-3}$ ) 位置的变化对计算结果基本没有影响, 这意味着去掉超原胞内任意一个氧离子或铝离子来做各自缺陷晶体的计算模型都是可以的. 计算是在 Material Studio 5.0 下的 CASTEP 模块中完成的<sup>[19]</sup>, 并采用平面波超软赝势结合广义梯度近似 (GGA) 的密度泛函理论方法来计算  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体的光学性质<sup>[20-22]</sup>. 用 GGA 的 PBE 计算方案来处理电子间的交换关联势. 几何优化采用了 BFGS 算法<sup>[23]</sup>, 理想晶体和缺陷晶体结构模型的优化计算精确度由下面的条件控制: 最大位移偏差为 0.002 Å, 最大应力偏差为 0.1 GPa, 原子间相互作用力的收敛精度为 0.05 eV/Å, 自洽收敛精度为  $2 \times 10^{-5}$  eV/atom. 为了证实计算的收敛, 平面波截断能取为 300 eV. 对于 Corundum,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaIrO}_3$  结构相的理想晶体,  $K$  点分别设置为  $3 \times 3 \times 2$ ,  $2 \times 3 \times 3$  和  $5 \times 2 \times 2$ , 空带数均为 384. 对于缺陷晶体设置如下:  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  结构相, 100 和 131.2 GPa 的计算分别采用了空位缺陷浓度为 1.25% 和 1.67% 的模型, 其  $K$  点设置为  $2 \times 1 \times 1$  和  $2 \times 1 \times 3$ .  $\text{CaIrO}_3$  结构相, 131.2 GPa 的计算采用了空位缺陷浓度为 1.25% 和 1.67% 的模型, 其  $K$  点的设置分别为  $1 \times 2 \times 2$  和  $2 \times 2 \times 2$ ; 172 GPa 的计算采用了空位浓度为 1.67% 和 2.5% 的模型, 对应  $K$  点的设置分别为  $2 \times 2 \times 2$  和  $3 \times 2 \times 2$ . 空位浓度为 1.25%, 1.67% 以及 2.5% 的缺陷晶体模型在实施计算时的空带数分别设置为 480, 432 和 384. 为了说明计算结果的可靠性, 我们选取了不同的截断能、 $K$  点以及空带数进行了检验计算. 结果表明, 采用更大的截断能、更多的  $K$  点以及更高的空带数来实施计算不会影响本文的结论. 另外, 由于 VISAR 实验通常采用波长为 532 nm 的光源<sup>[12,15]</sup>, 所以本文仅计算了蓝宝石在该波长处的高压折射率.

2) 高压吸收谱和折射率计算数据的冲击温度修正. 温度修正所需的冲击温度数据是根据模型计算而得到的<sup>[8,24]</sup>(注意: 文献[6]中曾对 131.2 GPa 压力点的吸收光谱数据实施了冲击温度修正, 但采用的温度数据估计过高, 所以本文采用文献[8, 24]中的冲击温度数据对该压力点的数据实施了重新

修正). 研究表明, 温度因素对材料光学性质的影响是由于温度导致其能隙变化而产生的(例如, 文献[25,26]). 第一性原理计算的能隙将随冲击温度的出现而降低(其降低程度随温度升高而增大). 本文将依据文献[24]中获得的蓝宝石冲击温度曲线以及在文献[6]中采用的能隙随温度变化关系来对本文每个压力点的数据实施冲击温度修正. 另外, 蓝宝石零压下计算的能隙值低于常态下的测量值约 2 eV<sup>[6]</sup>, 这个差异是由于第一性原理理论的局限性造成的, 该理论更适合预测材料基态的物理性质<sup>[6,27]</sup>. 用第一性原理计算半导体和绝缘体材料的能隙时常常会产生低估的结果, 这种偏差可以视为一种系统误差<sup>[6,27]</sup>. 所以, 本文的计算数据不仅要实施冲击温度修正还要考虑系统误差修正.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 吸收谱

图 1 (a) 和图 1 (b) 给出了冲击压缩下  $\text{CaIrO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  的吸收谱曲线(计算数据)和在 633 nm 处的消光系数(实测数据). 从图 1 可以看出, 与文献[6]的结论相似, 理想晶体在 131.2 和 172 GPa 压力处的计算结果表明, 在 633 nm 处不存在光吸收, 不能解释冲击实验在该波长处观测到的消光现象<sup>[7,8]</sup>, 更重要的是, 冲击压力和温度的变化对吸收曲线几乎没有影响(见图 1 (a)), 意味着仅考虑压力和温度因素不能解释实验的观测(随着冲击压力的增大, 蓝宝石消光性显著增强, 且消光系数随波长变化的曲线出现了明显的红移行为<sup>[7,8]</sup>). 然而, 含  $V_{\text{O}}^{+2}$  点缺陷晶体在 633 nm 处的计算数据却与张岱宇等<sup>[7]</sup>的实验结果接近(见图 1 (a)), 而且吸收系数随波长增大而降低的行为也得到实验证实<sup>[8]</sup>. 另外, 空位点缺陷模型的计算数据还表明了一个重要事实: 随着冲击压力的增大, 吸收曲线显示出明显的红移行为(见图 1 (a)). 这一点与操秀霞等<sup>[8]</sup>的观测一致. 而且, 在两个压力点分别采用较低缺陷浓度模型的计算数据也得到相似的结果(冲击压缩下蓝宝石内部的空位缺陷浓度具体是多少不清楚. 在这种情况下, 如果采用两组缺陷浓度的计算模型都得出一致的结论, 那表明该结论应该是可靠的)(见图 1 (b)). 然而, 仔细对比计算的吸收曲线和实测的消光曲线<sup>[8]</sup>, 还是存在一些差异的. 与  $\text{MgO}$  晶体的情况相似<sup>[17]</sup>, 差别主要表现在计算的吸收系数随波长

增大衰减较快, 而实测的消光系数随波长增大衰减相对较慢<sup>[8]</sup>. 这是由于计算模型过于简化而造成的. 本文采用的是能够解释蓝宝石冲击吸收谱一些关键特征的模型(含  $V_O^{+2}$  点缺陷模型). 但实际情况是, 蓝宝石在强冲击压缩下其内部还会出现线、面以及体缺陷<sup>[6,28]</sup>, 这些缺陷对其吸收谱也可能有影响. 尽管如此, 由于计算资源的限制, 我们目前还难以估计这些缺陷的贡献.

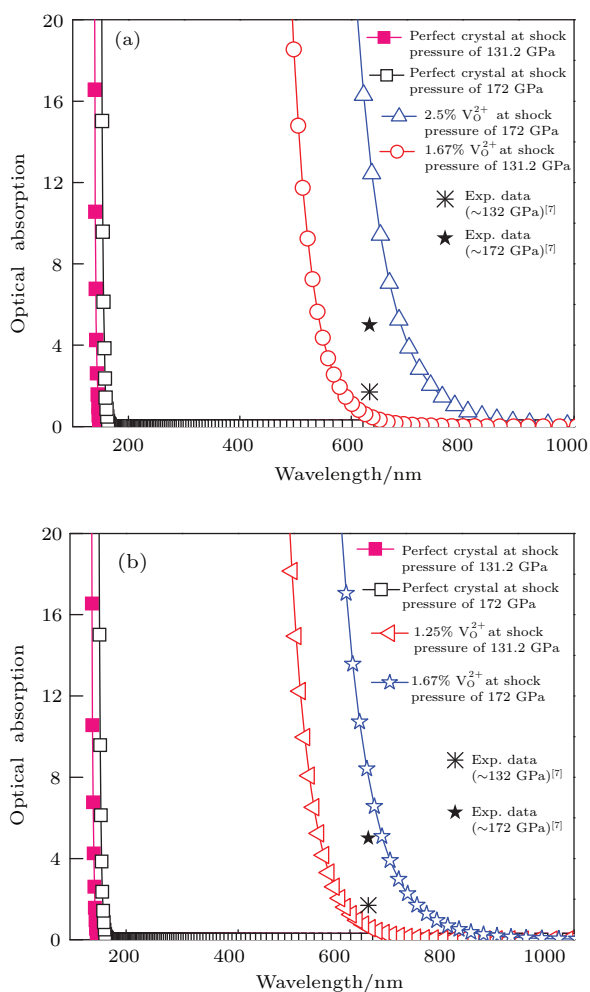


图1  $CaIrO_3-Al_2O_3$  吸收光谱随冲击压力的变化规律(计算的吸收谱曲线和在 633 nm 处实测的消光系数)(a) 在两个压力点分别采用较高缺陷浓度模型的计算数据;(b) 在两个压力点分别采用较低缺陷浓度模型的计算数据

Fig. 1. Shock pressure dependence of the optical absorption spectrum for  $CaIrO_3-Al_2O_3$  (the calculated absorptive-spectrum curves and the measured absorptive coefficients at 633 nm): (a) Data calculated with higher defective concentration model at 131.2 GPa and 172 GPa; (b) data calculated with lower defective concentration model at 131.2 and 172 GPa.

以上分析可以说明: 1) 文献<sup>[6]</sup>中提出的用空位缺陷机理来解释蓝宝石冲击透明性损伤现象是

合理的; 2) 在实测的蓝宝石冲击消光系数中, 吸收消光应占有重要地位, 而散射消光的贡献较小; 3) 吸收谱的成功计算增强了用第一性原理方法预测蓝宝石其他物性的可信度.

### 3.2 折射率

图 2(a) 和图 2(b) 给出了冲击压缩下蓝宝石在 532 nm 处的折射率变化行为. 理想晶体计算数据表明. 1) 在蓝宝石的  $Corundum$  和  $Rh_2O_3$  相区<sup>[1,2]</sup>, 其折射率随压力增大而降低, 但后一个相区降低的程度减弱; 在蓝宝石的  $CaIrO_3$  相区, 压力小于 172 GPa 时折射率随压力增大而缓慢地降低, 但当压力在 172 GPa 以上时折射率却随压力增大而逐渐升高; 2) 令人感兴趣的是, 蓝宝石两个高压结构相变将使得其折射率增高约 1.9%. 低压段理想晶体计算数据与实测数据相符表明本文的折射率计算结果是有效的(见图 2(b) 中的嵌入图). 该一致性是否是一个普适现象仍需进一步的研究, 但 LiF 的数据在低压段确实有该现象出现<sup>[10]</sup>. 研究表明, LiF 在高压段的计算数据与实验数据存在差异, 而且该差异可能与冲击诱导的空位点缺陷有关<sup>[10]</sup>. 这意味着, 在高压段探究空位点缺陷对蓝宝石折射率的影响是有价值的. LiF 在中压段的计算和实验数据之间也存在一些差异, 且该差异也可能与空位缺陷有关. 但相对于高压段, 中压段诱导的缺陷浓度要低一些<sup>[10]</sup>, 这将使得计算模型显著增大(现有的计算资源还难以实施较大模型的第一性原理计算). 基于这些情况, 本文在高压段选择了三个压力点(对应不同空位缺陷浓度)实施了计算(见图 2). 由于蓝宝石中处于充分电离状态的空位点缺陷是最稳定的<sup>[18]</sup>, 所以本文仅考虑了含  $V_O^{+2}$  和  $V_{Al}^{-3}$  的晶体模型. 对其计算得到的结果是, 在蓝宝石的  $Rh_2O_3$  和  $CaIrO_3$  相区, 空位缺陷因素的存在将对折射率随冲击压力的变化规律有显著的影响(见图 2(a)). 而且, 在  $CaIrO_3$  相区的两个压力点分别采用较低缺陷浓度模型的计算数据也支持该结论(见图 2(b)). 于是可以推断, 空位缺陷因素的存在可能使得  $Rh_2O_3$  相的折射率随冲击压力增大而下降的趋势明显减弱,  $CaIrO_3$  相的折射率随冲击压力增大而上升. 以上分析表明, 仅根据一些低压实验数据点<sup>[15]</sup>, 并通过实施简单地外推方法来获得蓝宝石在强冲击压缩下的折射率信息是不可行的. 另外, 上述结果如果能被实验证实, 那不仅表

明计算获得的蓝宝石折射率随冲击压力变化的规律是可靠的, 而且还预示着动态高压下的折射率测量是探究蓝宝石冲击相变的一个新途径, 这一点也对其他材料的冲击相变研究提供了一个好的启示.

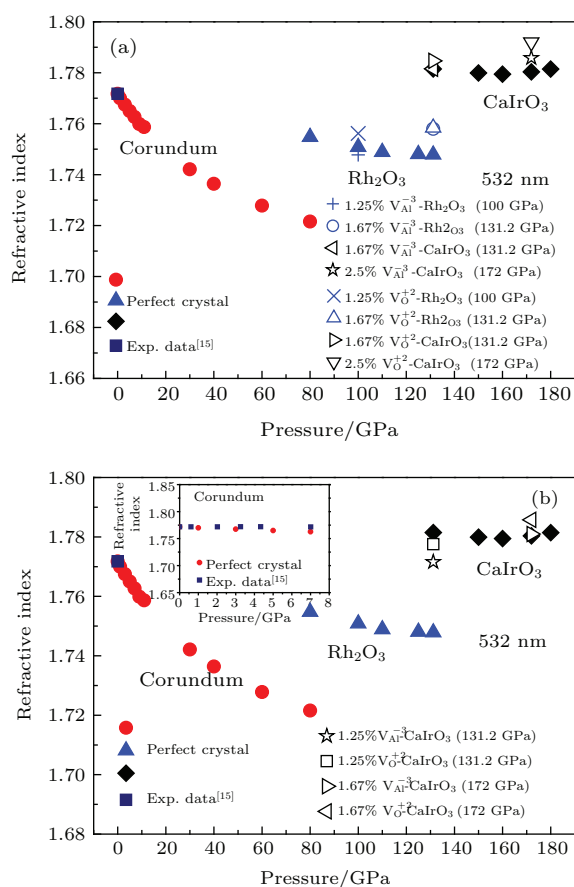


图2 (网刊彩色)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  折射率随冲击压力的变化规律(计算和实验数据) (a) 在  $\text{CaIrO}_3$  相区的两个压力点采用较高缺陷浓度模型的计算数据; (b) 在  $\text{CaIrO}_3$  相区的两个压力点采用较低缺陷浓度模型的计算数据; 内插图为低压段数据

Fig. 2. (color online) Shock pressure dependence of the refractive index for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (calculated and experimental data): (a) Data calculated with higher defective concentration model at two pressure points of  $\text{CaIrO}_3$  region; (b) data calculated with lower defective concentration model at two pressure points of  $\text{CaIrO}_3$  region; the inserted figure shows low-pressure data.

## 4 结 论

本文采用第一性原理方法, 在 180 GPa 的压力范围内计算了蓝宝石理想晶体和含空位点缺陷晶体的光吸收性和折射率. 获得了如下一些认识.

1) 理想晶体模型不能解释冲击消光实验结果, 意味着仅考虑压力和温度因素不足以揭示蓝宝石冲击消光现象的物理本质, 而冲击诱导的  $\text{V}_\text{O}^{+2}$  则可

能是引起该现象的一个重要原因. 基于这些结果, 可以进一步推断何林等提出的采用空位缺陷的物理机理来解释蓝宝石冲击透明性损伤现象是合理的; 对于蓝宝石的冲击消光现象, 吸收消光应占有重要地位.

2) 理想晶体折射率计算数据表明: 蓝宝石的两个高压结构相变将使得其折射率增高约 1.9%; 在蓝宝石的 Corundum 和  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  相区, 折射率将随冲击压力增大而降低; 在  $\text{CaIrO}_3$  相区, 压力小于 172 GPa 时折射率随冲击压力增大而缓慢地降低, 但在 172 GPa 以上时折射率却随冲击压力增大而逐渐增大. 空位缺陷因素的存在可能使得  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  相的折射率随冲击压力增大而下降的趋势明显减弱,  $\text{CaIrO}_3$  相的折射率随冲击压力增大而上升. 这些结果表明, 仅基于一些低压实验点, 并通过实施简单地外推方法来获得蓝宝石在强冲击压缩下的折射率信息是不可靠的. 本文的这些预测对未来进一步的实验研究有重要的参考价值.

## 参考文献

- [1] Oganov A R, Ono S 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10828
- [2] Ono S, Oganov A R, Koyama T, Shimizu H 2006 *Earth Planet. Sci. Lett.* **246** 326
- [3] Zhou X M, Wang X S, Li S N, Li J, Li J B, Jing F Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4965 (in Chinese) [周显明, 汪小松, 李赛男, 李俊, 李加波, 经福谦 2007 物理学报 **56** 4965]
- [4] Lin J F, Degtyareva O, Prewitt C T, Dera P, Sata N, Gregoryanz E, Mao H K, Hemley R J 2004 *Nat. Mater.* **3** 389
- [5] Weir S T, Mitchell A C, Nellis W J 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 1522
- [6] He L, Tang M J, Fang Y, Jing F Q 2008 *Europhys. Lett.* **83** 39001
- [7] Zhang D Y, Hao G Y, Zhang M J, Liu F S 2007 *Journal of Synthetic Crystals* **36** 531 (in Chinese) [张岱宇, 郝高宇, 张明建, 刘福生 2007 人工晶体学报 **36** 531]
- [8] Cao X X 2011 *M. S. Thesis* (Chengdu: Sichuan University) (in Chinese) [操秀霞 2011 硕士学位论文 (成都: 四川大学)]
- [9] Hare D E, Webb D J, Lee S H, Holmes N C 2002 *Optical Extinction of Sapphire Shock-Loaded to 250–260 GPa. In Shock Compression of Condensed Matter-2001: 12th APS Topical Conference* Atlanta, Georgia (USA), June 24–29, 2001 p1231
- [10] He L, Tang M J, Yin J, Zhou X M, Zhu W J, Liu F S, He D W 2012 *Physica B* **407** 694
- [11] He X, He L, Tang M J, Xu M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 026102 (in Chinese) [何旭, 何林, 唐明杰, 徐明 2011 物理学报 **60** 026102]

- [12] Li X M, Yu Y Y, Li Y H, Zhang L, Ma Y, Wang X S, Fu Q W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2691 (in Chinese) [李雪梅, 俞宇颖, 李英华, 张林, 马云, 汪小松, 付秋卫 2010 物理学报 **59** 2691]
- [13] LaLone B M, Fat'yanov O V, Asay J R, Gupta Y M 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 093505
- [14] Wise J L, Chhabildas L C 1986 *Laser Interferometer Measurements of Refractive Index in Shock-Compressed Materials* (New York: Springer US) pp441–454
- [15] Setchell R E 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 2833
- [16] Fratanduono D E, Eggert J H, Akin M C, Chau R, Holmes N C 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 043518
- [17] He L, Tang M J, Zeng M F, Zhou X M, Zhu W J, Liu F S 2013 *Physica B* **410** 137
- [18] Matsunaga K, Tanaka T, Yamamoto T, Lkuhara Y 2003 *Phys. Rev. B* **68** 085110
- [19] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [20] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [21] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [23] Fischer T H, Almlof J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [24] Zhang D Y, Liu F S, Hao G Y, Sun Y H 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 2341
- [25] Ching W Y, Xu Y N 1994 *J. Am. Ceram. Soc.* **77** 404
- [26] Wu J, Walukiewicz W, Shan W, Yu K M, Ager III J W, Li S X, Haller E E, Lu H, Schaff W J 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 4457
- [27] Holm B, Ahuja R, Yourdshahyan Y, Johansson B, Lundqvist B I 1999 *Phys. Rev. B* **59** 12777
- [28] Meyers M A 1994 *Dynamic Behavior of Materials* (New York: Wiley-IEEE) p413

# Effects of vacancy point defects and phase transitions on optical properties of shocked $\text{Al}_2\text{O}_3$ \*

Tang Shi-Hui<sup>1)</sup> Cao Xiu-Xia<sup>2)</sup> He Lin<sup>1)†</sup> Zhu Wen-Jun<sup>2)</sup>

1) (*Institute of Solid State Physics, College of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610101, China*)

2) (*National Key Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

( Received 16 April 2016; revised manuscript received 11 May 2016 )

## Abstract

The velocity interferometer system for any reflector (VISAR) and pyrometric measurements in dynamic high-pressure experiments require the use of an optical window, and Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) or sapphires is often considered as a window material due to its high shock impedance and excellent transparency. Consequently, understanding the characteristics of its transparency and refractive index change under shock loading is crucial for explaining such experimental data. Experimental studies indicate optical transparency loss in shocked  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The mechanisms for the phenomenon are some interesting issues. A first-principles study suggests that shock-induced  $V_{\text{O}}^{+2}$  (the +2 charged O vacancy) defects in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  could be an important factor causing the transparency loss. Recently, the red shift of the extinction curve (i.e., the wavelength dependence of the extinction coefficient) with increasing shock pressure has been observed. It is needed to ascertain whether this behavior is also related to shock-induced vacancy point defects. In addition, up to now, information about  $\text{Al}_2\text{O}_3$  refractive index at a wavelength of 532 nm under strong shock compression (the optical source wavelength in VISAR measurement is usually set at 532 nm) has been unknown, and neither the effects of structural transitions nor vacancy point defects on the refractive index of shocked  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are determined. Here, to investigate the above-mentioned questions, we perform first principles calculations of optical absorption and refractive index properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal without and with  $V_{\text{O}}^{+2}$  and  $V_{\text{Al}}^{-3}$  (the -3 charged Al vacancy) defects in a pressure range of 180 GPa (the calculations in CASTEP are carried out by the plane-wave pseudo potential method in the framework of the density functional theory). Our absorption data show that the observed optical extinction in shocked  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cannot be explained by only considering pressure and temperature factors, but shock-induced  $V_{\text{O}}^{+2}$  should be an important source for this behavior. On the basis of these results, we may judge that 1) the transparency loss explanation for shocked  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the view of vacancy point defects is reasonable; 2) the absorption extinction should dominate the extinction phenomenon observed in shocked  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Our calculations find that high-pressure structural transition in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  causes an obvious enhancement of its refractive index. The refractive index decreases with increasing shock pressure in corundum and  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  regions, and decreases slightly below 172 GPa and increases slowly above 172 GPa with increasing shock pressure in  $\text{CaIrO}_3$  region. The  $V_{\text{O}}^{+2}$  and  $V_{\text{Al}}^{-3}$  defects in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  have apparent influences on the shock pressure dependence of its refractive index. These results mean that the information about  $\text{Al}_2\text{O}_3$  refractive index under strong shock loading cannot be obtained simply by extrapolating its low pressure data. Our prediction could be of importance for future experimental study and new window-material development.

**Keywords:** high pressure, first-principles calculations, optical properties, sapphire

**PACS:** 62.50.Ef, 71.15.Mb, 78.20.Ci, 61.72.-y

**DOI:** 10.7498/aps.65.146201

\* Project Supported by CCS Project (Grant No. YK2015-0602004), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10299040), and the Scientific Research Foundation of the Education Department of Sichuan Province, China (Grant No. 13ZA0152).

† Corresponding author. E-mail: linhe63@163.com