

**蓝宝石冲击消光晶向效应的第一性原理**

李恬静 操秀霞 唐士惠 何林 孟川民

**Crystal-orientation effects of the optical extinction in shocked  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : a first-principles investigation**

Li Tian-Jing Cao Xiu-Xia Tang Shi-Hui He Lin Meng Chuan-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 046201 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20190955

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190955>

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

---

**您可能感兴趣的其他文章**

**Articles you may be interested in**

Ce-La-Th合金高压相变的第一性原理计算

First-principles calculations of high pressure phase transition of Ce-La-Th alloy

物理学报. 2019, 68(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182128>

W-In体系溶质晶界偏聚行为的第一性原理计算

First-principles calculations of solute-segregation of W-In alloys at grain boundaries

物理学报. 2019, 68(7): 077101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190056>

$\text{Ca}_5\text{N}_4$ 高压新相的第一性原理研究

First-principles study of  $\text{Ca}_5\text{N}_4$  at high pressure

物理学报. 2020, 69(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191808>

W20058(010)表面氢吸附机理的第一性原理研究

First-principles study of absorption mechanism of hydrogen on W20058 (010) surface

物理学报. 2017, 66(24): 246801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.246801>

铁冲击相变的晶向效应

Orientation effect of alpha-to-epsilon phase transformation in single-crystal iron

物理学报. 2017, 66(14): 146201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.146201>

## 蓝宝石冲击消光晶向效应的第一性原理\*

李恬静<sup>1)</sup> 操秀霞<sup>2)</sup> 唐士惠<sup>1)</sup> 何林<sup>1)†</sup> 孟川民<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, 冲击波物理与爆轰物理重点实验室, 绵阳 621900)

(2019年6月19日收到; 2019年12月13日收到修改稿)

蓝宝石的冲击消光现象是高压领域中的研究热点. 低压段 (86 GPa 范围内) 的实验研究表明蓝宝石的冲击消光与晶向相关, 但在高压段 (压力范围: 131—255 GPa) 是否也具有晶向相关性目前尚不清楚. 为此, 利用第一性原理方法, 分别计算了八个不同晶向的蓝宝石理想晶体和含氧离子空位缺陷晶体在高压段的光吸收性质, 结果发现: 1) 蓝宝石在高压段的冲击消光表现出明显的晶向效应, 且该效应还随压力增大而增强; 2) 冲击诱导的氧离子空位缺陷对揭示这些晶向效应可能有重要作用, 而压力和温度因素对其贡献则较弱. 进一步的数据分析可以看出, 在冲击实验采用的波段内, a 晶向的消光最弱 (透明性最好), c 晶向的消光最强 (透明性最差), s 晶向的消光介于它们二者之间, 同时, m 晶向的消光与 a 晶向的消光相似, r, n, d 晶向的消光与 c 晶向的消光接近, g 晶向的消光要弱于 s 晶向的消光. 鉴于此, 如果在高压段开展加窗冲击波实验, 建议选择 a 晶向或 m 晶向的蓝宝石作为其光学窗口. 本文结果不仅有助于深入地认识蓝宝石在极端条件下的光学性质, 而且对未来的实验研究有重要的参考作用.

**关键词:** 蓝宝石, 高压, 冲击消光, 晶向效应, 第一性原理计算**PACS:** 62.50.Ef, 78.20.Ci, 71.15.Mb**DOI:** 10.7498/aps.69.20190955

## 1 引言

蓝宝石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 是一种重要的陶瓷材料, 在高压技术和地球科学领域中都有广泛的应用<sup>[1-3]</sup>. 例如, 在动态高压实验中, 它常被用作光学窗口<sup>[2-6]</sup>. 目前, 冲击压缩下材料的温度和光谱等测量都需要用到窗口材料, 这些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准确性有显著影响<sup>[2-11]</sup>. 所以, 研究冲击压缩下蓝宝石透明性变化的规律有重要的科学意义和技术需求. 蓝宝石在常态下具有极高的透明性, 但在冲击压缩下其透明性会降低<sup>[2,6]</sup>. 对于这个冲击消光的现象, 人们已从实验和理论两个方面进行了较深入的研究

(例如, 文献 [2], [6] 以及 [8-10]), 但多数还是基于某个晶向的蓝宝石样品来开展工作<sup>[6]</sup>. 事实上, 蓝宝石冲击消光的晶向效应也是值得研究的, 因为实验研究者需要了解采用什么晶向的蓝宝石晶体作为光学窗口效果最佳 (冲击透明性相对最好)<sup>[11]</sup>.

迄今为止, 关于蓝宝石冲击消光的晶向效应, 已开展了一些实验研究. Fat'yanov 等<sup>[12]</sup> 在 26 GPa 的压力范围内分别测量了 a 晶向、c 晶向和 r 晶向蓝宝石的透射谱, 并观测到其冲击消光与晶向相关的现象. Hare 等<sup>[13]</sup> 通过测量两种晶向蓝宝石的消光系数发现, 冲击压力在 ~255 GPa 处, 其 c 晶向的消光与 r 晶向的消光没有明显差异. 这表明蓝宝石在强冲击压缩下的消光行为可能与晶向没有明显的相关性<sup>[6]</sup>. 这个推测是否正确有待进一步研究,

\* 中国工程物理研究院规划项目 (批准号: TCGH11201) 和国家自然科学基金 (批准号: 11602245, 11872344) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: linhe63@163.com

‡ 通信作者. E-mail: mem901570@126.com

因为根据两种晶向样品的实测数据做出的判断缺乏可靠性. 另外, 基于七种晶向 (c, d, r, n, s, g 以及 m 晶向) 样品在 16—86 GPa 的冲击波剖面测量结果, Kanel 等<sup>[11]</sup>推断 m 晶向和 s 晶向蓝宝石的冲击透明性相对最好 (作为光学窗口效果最佳). 但更高压力条件下, 该结论是否适用尚不确定. 其原因是, 在 86 GPa 范围内, 蓝宝石的冲击消光相对较弱且可能主要是由其散射消光导致的<sup>[6,14]</sup>, 但冲击压力达到大约 130 GPa 时, 一方面它的消光效应明显增强且主要是由其吸收消光引起的 (此时散射消光的贡献较小)<sup>[6,8]</sup>, 另一方面它将发生结构相变<sup>[3-4,15]</sup>. 这些压力诱导的变化因素是否导致蓝宝石光学性质的晶向相关性发生改变需要深入研究.

从目前的情况来看, 除实验手段外, 第一性原理计算研究上述问题也是一个较好的方法, 因为利用该途径: 1) 可以直接计算材料在不同晶向、压力以及波长下的光吸收性质; 2) 在计算一些窗口材料 (如,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  和  $\text{LiF}$ ) 在高压下的光学性质时, 获得了与冲击实验观测相符的结果<sup>[8-9,16-19]</sup>. 第一性原理方法采用不同晶向蓝宝石晶体的高压吸收光谱数据来探索其冲击消光的晶向效应, 通常认为,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的冲击消光现象是由它的吸收和散射消光两个因素导致的<sup>[6]</sup>, 不过研究表明, 冲击压力在 131—255 GPa, 吸收消光应该占有主导地位, 而散射消光的贡献很弱<sup>[6,8]</sup>. 这意味着, 在该压力范围内探索本文关注的冲击消光晶向效应问题时, 第一性原理方法是有效的. 迄今为止, 人们已对八种晶向 (a, c, d, r, n, s, g 以及 m 晶向) 的蓝宝石晶体实施了冲击实验<sup>[11-13]</sup>, 表明这些晶向的蓝宝石晶体是目前市场上所能提供的材料, 因此, 利用这八种晶向的蓝宝石材料来探究其冲击消光的晶向效应是实验研究者关心的问题. 尽管如此, 如果在多个压力点对这些晶向的蓝宝石材料实施冲击消光实验, 则需要花费大量的人力和物力成本, 所以开展计算模拟工作, 并为实验研究提供一些有价值的信息, 具有重要的现实意义.

另外, 本文还需要考虑空位缺陷因素. 因为在强冲击压缩下, 固体材料内部通常会存在高浓度的点缺陷<sup>[20-21]</sup>, 且空位点缺陷对固体材料的光学性质可能有显著影响<sup>[8,9,16,17,19]</sup>, 同时, 含空位点缺陷的物理模型已成功解释了强冲击压缩下蓝宝石透明性明显降低的现象<sup>[8-9]</sup>, 这表明探究空位点缺陷

对其冲击消光的晶向效应影响有重要的价值.

基于上述理由, 本文利用第一性原理计算方法, 在 131—255 GPa, 计算了上述八种晶向的蓝宝石理想晶体和含空位点缺陷晶体的光吸收性质, 获得的数据主要是为了探究强冲击压缩下蓝宝石消光的晶向相关性, 并为窗口材料的选择提供理论依据.

## 2 计算方法

冲击压缩不仅会产生高压, 同时还伴随高温的出现. 为了获得蓝宝石在冲击状态下的物性信息, 本文的计算工作将按照以下两个步骤来实施:

1) 在 131—255 GPa, 八种晶向 (a, c, d, r, n, s, g 以及 m 晶向) 的蓝宝石理想晶体和含空位点缺陷晶体吸收光谱的第一性原理计算.

冲击实验和高压计算结果都表明,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 131—255 GPa 应该处于  $\text{CaIrO}_3$  结构相区<sup>[3-4,15,19-20,22-25]</sup>. 所以, 在其理想晶体的计算中将采用这个结构相的原胞模型 (具体信息见文献<sup>[9]</sup>). 按照引言中的论述, 本文还需要研究空位点缺陷对高压下蓝宝石光吸收性质的影响. Weir 等<sup>[20]</sup>推断冲击诱导的缺陷浓度将随压力增大而增高, 且计算研究进一步表明空位点缺陷浓度随压力增大也有相似的变化行为<sup>[16,19]</sup>. 然而, 在不同的冲击状态下, 空位缺陷浓度的具体信息是不清楚的, 因此, 通常只能定性地探究这些缺陷的行为. 同时考虑到计算资源的限制, 本文的缺陷计算将选取以下三种超原胞模型: 40, 60 和 80 个原子的超原胞. 在这些模型内部去掉一个原子, 就获得了浓度分别为 2.5%, 1.67% 以及 1.25% 的空位缺陷晶体模型. 由于蓝宝石中处于充分电离态的空位点缺陷是最稳定的<sup>[26]</sup>, 而且用含氧离子空位 ( $\text{V}_\text{O}^{+2}$ ) 点缺陷的模型已成功解释了蓝宝石冲击透明性损伤的现象 (铝离子空位点缺陷 ( $\text{V}_\text{Al}^{-3}$ ) 对该现象没有贡献)<sup>[8-9]</sup>, 所以本文的缺陷计算仅采用了含  $\text{V}_\text{O}^{+2}$  空位点缺陷的蓝宝石晶体模型. 检验计算发现, 超原胞内氧离子空位位置的变化对计算结果基本没有影响, 即可以去掉超原胞内任意一个氧离子来构成缺陷晶体的计算模型.

计算工作是在 Material Studio 下的 CASTEP 模块中<sup>[27]</sup>, 采用平面波超软赝势结合密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 框架下的第一性原理方法<sup>[28,29]</sup>来完成的. 用广义梯度近似

(general gradient approximation, GGA) 的 PBE 计算方案处理电子间的交换关联势<sup>[30]</sup>, 而充分的几何优化则采用了 BFGS 算法<sup>[31]</sup>, 并且本文所有模型的优化计算精确度由如下条件控制: 最大位移偏差、最大应力偏差、原子间相互作用力的收敛精度以及自洽收敛精度分别为 0.002 Å, 0.1 GPa, 0.05 eV/Å,  $2 \times 10^{-5}$  eV/atom. 为了证实计算的收敛性, 平面波截断能取为 300 eV. 计算所需的八个不同晶向蓝宝石晶体的晶向指数参见文献<sup>[11–13]</sup>. 另外, 对于  $\text{CaIrO}_3$  结构相的理想晶体,  $K$  点设置为  $5 \times 2 \times 2$ , 空带数取为 400. 对于  $\text{CaIrO}_3$  结构相的缺陷晶体设置如下: 131.2 GPa 的计算采用了空位缺陷浓度为 1.25% 和 1.67% 的模型, 对应  $K$  点的设置分别为  $3 \times 2 \times 1$  和  $2 \times 2 \times 2$ ; 255 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 400.

蓝宝石高压吸收谱的信息可以通过计算其复介电函数的实部  $\varepsilon_1(\omega)$  和虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  来获得 ( $\omega$  是角频率)<sup>[32]</sup>. 具体的方法如下: 在线性响应范围内, 固体材料的宏观光学性质可由与其电子结构相联系的复介电函数  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)$  来描述. 而且, 通过直接跃迁概率定义和 Kramers-Kronig 色散关系可以得出固体材料的  $\varepsilon_1(\omega)$  和  $\varepsilon_2(\omega)$  为<sup>[33]</sup>

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \rho_0 \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (1)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{A}{\omega^2} \sum_{C,V} \int_{\text{BZ}} \frac{2}{(2\pi^3)} |M_{CV}(K)|^2 \times \delta(E_C^K - E_V^K - h\omega) d^3K, \quad (2)$$

其中  $C, V$  表示导带和价带, BZ 表示第一布里渊区,  $K$  为倒格矢,  $|M_{CV}(K)|^2$  为动量矩阵元,  $A$  为与允许直接跃迁吸收系数有关的常数,  $E_C^K$  和  $E_V^K$  表示导带和价带的本征能级. 最后, 固体材料的吸收光谱  $\alpha(\omega)$  可由下列公式给出<sup>[32]</sup>:

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left\{ [\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2]^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right\}^{1/2}. \quad (3)$$

为了说明计算数据的有效性, 选取不同的截断能、 $K$  点以及空带数进行了检验计算. 结果发现, 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. 同时, 何林等<sup>[9]</sup>还采用 GGA-PBE 以及 LDA(局域密度近似)-CA-PZ 方法计算了含氧空位缺陷的蓝宝石晶体在 131.2 GPa 处的吸收光谱, 两种近似方法获得的数据基本一致, 说明采用不同的近似方法来实施计算也不会影响本文的结论.

2) 高压吸收光谱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基于模型计算获得的<sup>[6]</sup> (注意: 文献<sup>[8]</sup>曾对  $c$  晶向蓝宝石晶体的高压吸收光谱数据实施冲击温度修正, 但选取的温度数据偏低, 所以本文将采用文献<sup>[6]</sup>中的模型计算得到的冲击温度参数对上述吸收光谱数据重新实施修正). 研究表明, 冲击温度对材料光学性质的影响是由于温度导致其能隙降低而产生的<sup>[34–35]</sup>. 第一性原理计算的能隙将随冲击温度的出现而降低, 且其降低的程度随冲击温度的升高而增大. 本文将根据计算获得的温度数据以及在文献<sup>[9]</sup>中给出的能隙随温度变化关系来对八种晶向蓝宝石晶体的计算数据实施温度修正. 另外, 蓝宝石晶体的能隙在零压下的计算值比常态下的实测值<sup>[36]</sup> 低约 2.959 eV, 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性质<sup>[8]</sup>, 用第一性原理计算半导体和绝缘材料的能隙时常常会产生低估的结果, 这种低估可以当作是一种系统误差<sup>[8–9,37]</sup>. 因此, 本文的计算数据需要实施冲击温度和系统误差两个修正.

### 3 结果与讨论

图 1(a) 给出了冲击压缩下八种晶向 ( $a, c, d, r, n, s, g$  和  $m$  晶向)  $\text{CaIrO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  吸收光谱的计算数据. 其中, 理想晶体数据表明, 在 131–255 GPa 的压力范围内, 蓝宝石吸收谱存在非常微弱的晶向效应, 而且随着压力增大, 晶向效应还进一步衰减, 同时  $a, m$  和  $g$  晶向的吸收谱还有很微小的红移 (其它晶向的吸收谱几乎没有变化). 然而,  $V_0^{+2}$  空位点缺陷的存在将使得蓝宝石冲击吸收谱的晶向效应显著增强, 而且该晶向效应还随着压力的升高而进一步地增强. 同时,  $V_0^{+2}$  空位点缺陷还导致不同晶向的吸收曲线出现了巨大的红移现象, 且随着压力增大, 红移的程度明显加大 (这与前人的理论预测相符<sup>[8]</sup>). 尽管如此, 这些缺陷模型计算的结果是否有效, 仍需要进一步验证 (因为在冲击压缩下



蓝宝石内部的空位点缺陷浓度具体多少尚不明确, 所以仅定性地探究空位缺陷对其性质的影响). 为此, 参照文献 [8] 的做法, 在 131.2 GPa 和 255 GPa 处分别又构造了一组缺陷浓度较低的晶体模型 (图 1(b)). 对比分析图 1(a) 和 (b) 中的缺陷晶体数据可以看出, 采用两组缺陷浓度的计算模型都得出一致的结论, 说明本文的缺陷晶体结果是可靠的 [8].

图 1(a) 和 (b) 中的数据还揭示了一个重要事实:  $V_{O^{+2}}$  空位点缺陷的出现使得蓝宝石的冲击吸收性质及其晶向效应都发生了显著变化. 对于这些变

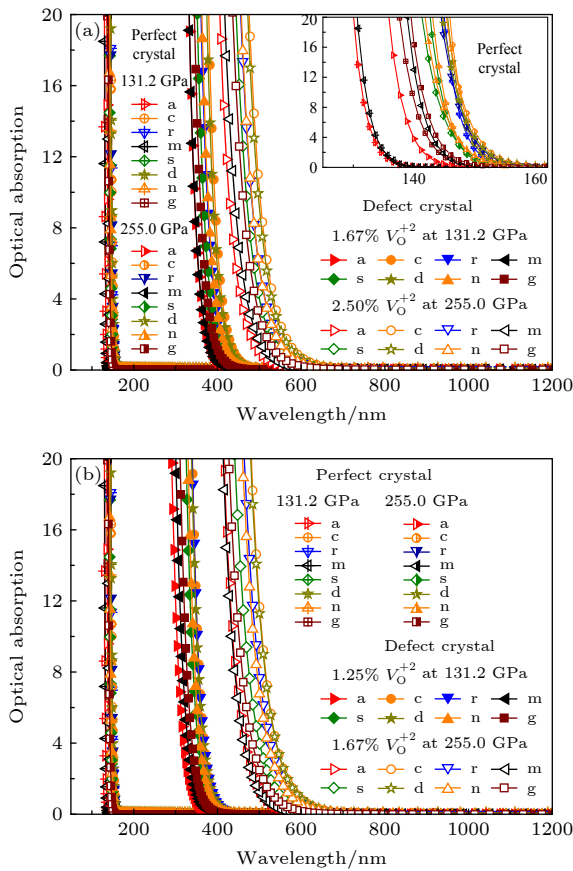


图 1 八种晶向  $\text{Ca}_{10}\text{Al}_{22}\text{O}_{40}$  的吸收光谱随冲击压力变化的规律 (a, c, d, r, n, s, g 和 m 分别表示 a, c, d, r, n, s, g 和 m 晶向, 计算数据已做了冲击温度修正) (a) 在两个压力点分别采用较高缺陷浓度模型的计算数据 (内嵌图为理想晶体数据的放大图); (b) 在两个压力点分别采用较低缺陷浓度模型的计算数据

Fig. 1. Shock-pressure dependence of the optical absorption spectra for  $\text{Ca}_{10}\text{Al}_{22}\text{O}_{40}$  with eight crystallographic orientations (a, c, d, r, n, s, g and m indicate a, c, d, r, n, s, g and m orientations, respectively). The calculated data have been corrected by shock temperature): (a) Data calculated with higher defective concentration model at 131.2 GPa and 255 GPa (the inserted figure shows perfect-crystal data); (b) data calculated with lower defective concentration model at 131.2 GPa and 255 GPa.

化, 压力和温度因素的作用较弱, 而冲击诱导的  $V_{O^{+2}}$  空位点缺陷应该是主要的贡献者 (图 2 和图 3).

然而, 蓝宝石的冲击消光将表现出怎样的晶向相关性, 目前仍是一个问题. 由于在 131—255 GPa 蓝宝石的冲击消光现象主要是由吸收因素导致的 [6,8], 所以可以从八个不同晶向的蓝宝石吸收光谱的数据中获得其消光性的晶向效应信息. 从图 1(a) 中的理想晶体数据可以看出, 在冲击实验采用的波段内 (250—1000 nm [6,9]), 蓝宝石不存在

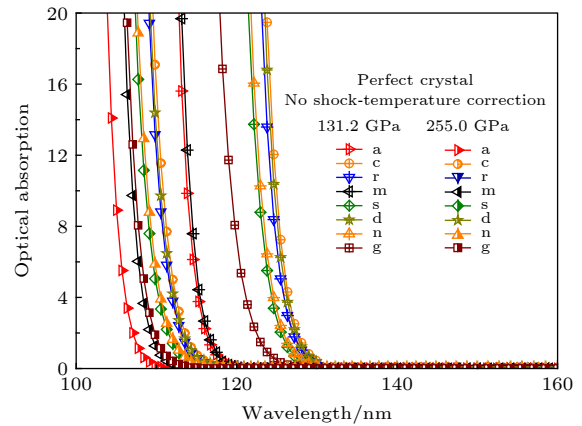


图 2 八种晶向  $\text{Ca}_{10}\text{Al}_{22}\text{O}_{40}$  的理想晶体吸收光谱随压力变化的规律 (a, c, d, r, n, s, g 和 m 分别表示 a, c, d, r, n, s, g 和 m 晶向)

Fig. 2. Pressure dependence of the optical absorption spectra for perfect  $\text{Ca}_{10}\text{Al}_{22}\text{O}_{40}$  with eight crystallographic orientations (a, c, d, r, n, s, g and m indicate a, c, d, r, n, s, g and m orientations, respectively).

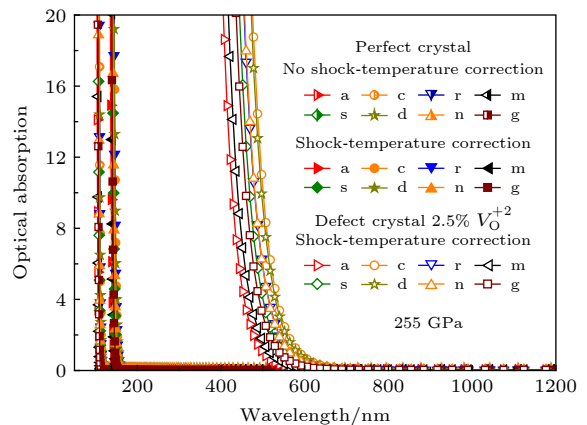


图 3 冲击温度和空位点缺陷对八种晶向  $\text{Ca}_{10}\text{Al}_{22}\text{O}_{40}$  高压吸收光谱的影响 (a, c, d, r, n, s, g 和 m 分别表示 a, c, d, r, n, s, g 和 m 晶向)

Fig. 3. Effects of the shock temperature and vacancy point defect on the high-pressure optical absorption spectra for  $\text{Ca}_{10}\text{Al}_{22}\text{O}_{40}$  with eight crystallographic orientations (a, c, d, r, n, s, g and m indicate a, c, d, r, n, s, g and m orientations, respectively).

吸收行为,不能解释实测的消光现象<sup>[2,6,13]</sup>,意味着理想晶体结果不能用于推断蓝宝石冲击消光的晶向效应特征.但是,图1(a)中的缺陷晶体数据却能够成功地解释冲击实验在上述压力区观测到的三种现象:1)透明性损伤现象<sup>[8-9]</sup>;2)消光系数随波长增大而降低以及消光性随压力增大而增强的结果<sup>[6,8]</sup>;3)随压力增大消光曲线出现了红移的现象<sup>[6,8]</sup>.这一切都表明,八个不同晶向的缺陷晶体数据可以用于探究蓝宝石冲击消光的晶向相关性.而且,冲击压力在255 GPa处,蓝宝石缺陷晶体的计算数据表现出其c晶向的吸收性与r晶向的吸收性没有明显差别的特征(两个不同缺陷浓度模型的计算都支持这个结果),能够解释冲击实验观测<sup>[13]</sup>(图4),进一步地强化了本研究组的判断.

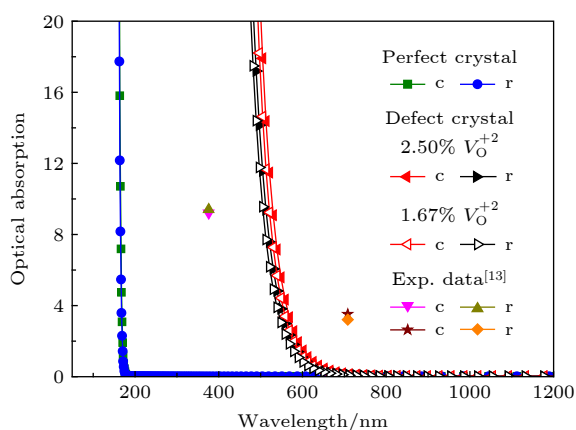


图4 两个不同晶向  $\text{Ca}_{1-r}\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  在 255 GPa 处的冲击吸收光谱的计算数据和冲击消光系数的实测数据(c和r分别表示c晶向和r晶向,计算数据已做了冲击温度修正)  
Fig. 4. The calculated optical absorption spectra and the measured extinction coefficients for  $\text{Ca}_{1-r}\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  with two crystallographic orientations at shock pressure of 255 GPa (c and r indicate c and r orientations, respectively. The calculated data have been corrected by shock temperature).

以上讨论可以说明,在131—255 GPa能得出三个方面的结论:1)蓝宝石的冲击消光将表现出明显的晶向效应,且该效应还随着压力升高而增强;2)在探究这些晶向效应的问题中,空位缺陷因素占有重要的地位,压力和温度因素的贡献则较小;3)八个不同晶向的蓝宝石消光曲线组应该与它们对应的缺陷晶体吸收曲线组具有相似的晶向相关性,即,在冲击实验采用的波段内,a晶向的消光最弱(透明性最好),c晶向的消光最强(透明性最差),s晶向的消光介于它们二者之间,同时,m晶向的消光与a晶向的消光相似,r,n,d晶向的消光与

c晶向的消光接近,g晶向的消光要弱于s晶向的消光(图1(a)和(b)).基于此,可以推断,如果在该压力区开展加窗冲击实验,应选择a晶向或m晶向蓝宝石材料作为其光学窗口.值得注意的是,上述结果与Kanel等<sup>[11]</sup>基于低压段数据得出的结论存在差异,这可能与消光机理的变化以及结构相变等因素有关(见引言部分的讨论).

另外,对图4的数据进一步分析发现,计算的吸收曲线和实测的消光曲线之间还是存在一些差异<sup>[13]</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>[13]</sup>,这可能是由于计算模型过于简单而导致的.本文采用的是能够解释实验中一些关键特征的空位点缺陷模型<sup>[8,9]</sup>.但实际情况是,强冲击压缩下蓝宝石内部不仅会出现空位点缺陷,还会产生线、面等缺陷<sup>[8,21]</sup>,这些缺陷对其光学性质也可能有影响.尽管如此,由于计算条件的限制,目前还难以评估这些缺陷的实际贡献.但含 $\text{V}_\text{O}^{+2}$ 点缺陷模型计算得到的吸收光谱数据能够定性解释目前所能获得的蓝宝石在强冲击下实测的消光数据,因此,有理由相信本文预测的蓝宝石冲击消光的晶向效应结果有一定的可靠性,并对进一步的实验研究有重要的参考价值.

## 4 结论

本文利用第一性原理方法,在131—255 GPa,分别计算了八个不同晶向的蓝宝石理想晶体和含空位点缺陷晶体的光吸收性质,并在探究其冲击消光的晶向相关性问题上获得了如下一些认识:

1) 蓝宝石在强冲击压缩下的消光具有明显的晶向效应,而且该效应还随着压力增大而增强.这与前人基于两种晶向样品的实测数据做出的推测<sup>[6]</sup>不一致.所以,本文建议采用实验手段对这个问题开展进一步的研究.

2) 冲击诱导的氧离子空位缺陷对揭示这些晶向效应有重要作用,而压力和温度因素对其贡献则较弱.这给人们提供了一个启示:在研究固体材料的冲击光学性质时,除考虑压力和温度因素外,空位缺陷因素也值得重视.

3) 数据分析发现,在冲击实验采用的波段内,a晶向的消光最弱(透明性最好),c晶向的消光最强(透明性最差),s晶向的消光介于它们二者之间,

同时, m 晶向的消光与 a 晶向的消光相似, r, n, d 晶向的消光与 c 晶向的消光接近, g 晶向的消光要弱于 s 晶向的消光. 基于此, 如果在上述压力区开展加窗冲击波实验, 建议选择 a 晶向或 m 晶向的蓝宝石作为其光学窗口. 本文的这些预测对未来的实验研究可能有重要的参考价值.

## 参考文献

- [1] Xu Y S, McCammon C, Poe B T 1998 *Science* **282** 922
- [2] 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]
- [3] Oganov A R, Ono S 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10828
- [4] Ono S, Oganov A R, Koyama T, Shimizu H 2006 *Earth Planet. Sci. Lett.* **246** 326
- [5] 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
- [6] 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)]
- [7] Zhang D Y, Liu F S, Hao G Y, Sun Y H 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 2341
- [8] Tang S H, Cao X X, He L, Zhu W J 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 202 (in Chinese) [唐士惠, 操秀霞, 何林, 祝文军 2016 物理学报 **65** 202]
- [9] He L, Tang M J, Fang Y, Jing F Q 2008 *Europhys. Lett.* **83** 39001
- [10] 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]
- [11] Kanel G I, Nellis W J, Savinykh A S, Razorenov S V, Rajendran A M 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 043524
- [12] Fat'yanov O V, Webb R L, Gupta Y M 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 123529
- [13] 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, USA, June 24–29, 2001* p1231
- [14] Kwiatkowski C S, Gupta Y M 2000 *Optical Measurements to Probe Inelastic Deformation in Shocked Brittle Materials. Shock Compression of Condensed Matter-1999* (New York: Elsevier Science Publishers) pp641–644
- [15] Umemoto K, Wentzcovitch R M 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 6526
- [16] He L, Tang M J, Yin J, Zhou X M, Zhu W J, Liu F S, He D W 2012 *Physica B* **407** 694
- [17] He L, Tang M J, Zeng M F, Zhou X M, Zhu W J, Liu F S 2013 *Physica B* **410** 137
- [18] 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]
- [19] Cao X X, Wang Y, Li X H, Xu L, Liu L X, Yu Y, Qin R, Zhu W J, Tang S H, He L, Meng C M, Zhang B T, Peng X S 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 115903
- [20] Weir S T, Mitchell A C, Nellis W J 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 1522
- [21] Meyers M A 1994 *Dynamic Behavior of Materials* (New York: Wiley-IEEE) p413
- [22] Hicks D G, Celliers P M, Collins G W, Eggert J H, Moon S J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 035502
- [23] Liu Y, Oganov A R, Wang S, Zhu Q, Dong X, Kresse G 2015 *Sci. Rep.* **5** 9518
- [24] Marsh S P 1980 *LASL Shock Hugoniot Data* (Berkeley: University of California Press)
- [25] Liu H, Tse J S, Nellis W J 2015 *Sci. Rep.* **5** 12823
- [26] Matsunaga K, Tanaka T, Yamamoto T, Lkuhara Y 2003 *Phys. Rev. B* **68** 085110
- [27] 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
- [28] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [29] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [30] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [31] Fischer T H, Almlöf J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [32] Jia W L, Zhou M, Wang X M, Ji W L 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 107102 (in Chinese) [贾婉丽, 周森, 王馨梅, 纪卫莉 2018 物理学报 **67** 107102]
- [33] Brown G F, Wu J Q 2009 *Laser Photon. Rev.* **3** 394
- [34] Ching W Y, Xu Y N 1994 *J. Am. Ceram. Soc.* **77** 404
- [35] 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
- [36] French R H 1990 *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 477
- [37] Holm B, Ahuja R, Yourdshahyan Y, Johansson B, Lundqvist B I 1999 *Phys. Rev. B* **59** 12777

# Crystal-orientation effects of the optical extinction in shocked $\text{Al}_2\text{O}_3$ : a first-principles investigation\*

Li Tian-Jing<sup>1)</sup> Cao Xiu-Xia<sup>2)</sup> Tang Shi-Hui<sup>1)</sup>

He Lin<sup>1)†</sup> Meng Chuan-Min<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 19 June 2019; revised manuscript received 13 December 2019 )

## Abstract

Sapphires ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) is an important ceramic material with extensive applications in high-pressure technology and geoscience. For instance, it is often used as a window material in shock-wave experiments. Consequently, understanding the behavior of its transparency change under shock compression is crucial for correctly interpreting the experimental data. Sapphire has excellent transparency at ambient conditions, but its transparency is reduced under shock loading. This shock-induced optical extinction phenomenon in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  has been studied experimentally and theoretically a lot at present, but the knowledge on the crystal-orientation effects of the extinction is still insufficient. The experimental investigations at low-pressure region (within 86 GPa) have indicated that the shock-induced extinction in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is related to its crystal orientation, but it is not clear whether the correlation also exists at high-pressure region ( $\sim 131$ – $255$  GPa). Here, to investigate this question, we have performed first principles calculations of the optical absorption properties of a-, c-, d-, r-, n-, s-, g- and m-oriented  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals without and with  $V_{\text{O}}^{+2}$  (the +2 charged O vacancy) defects at the pressure range of 131–255 GPa. It is found that: 1) there are obvious crystal-orientation effects of the extinction in shocked  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at high-pressure region, and they strengthen with increasing pressure; 2) shock-induced  $V_{\text{O}}^{+2}$  defects could play an important role in determining these crystal-orientation effects, but the influences of pressure and temperature factors on them are relatively weak. A further analysis shows that, at the wavelength range adopted in shock experiments, the extinction of a-orientation is the weakest (the best transparency), the extinction of c-orientation is the strongest (the worst transparency), and the extinction of s-orientation is between them; at the same time, the extinction of m-orientation is similar to that of a-orientation, the extinction of r-, n- and d-orientations is close to that of c-orientation, and the extinction of g-orientation is weaker than that of s-orientation. In view of this, we suggest that the a- or m-oriented  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is chosen as an optical window in shock-wave experiments of the high-pressure region. Our predictions could be not only helpful to understand further the optical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at extreme conditions, but also important for future experimental study.

**Keywords:** sapphires, high pressure, shock-induced optical extinction, crystal-orientation effects, first-principles calculations

**PACS:** 62.50.Ef, 78.20.Ci, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.69.20190955

\* CAEP Project, China (Grant No. TCGH11201) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11602245, 11872344).

† Corresponding author. E-mail: [linhe63@163.com](mailto:linhe63@163.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [mcm901570@126.com](mailto:mcm901570@126.com)