

文章编号: 1000-5862(2016)06-0623-04

# BeCN<sub>2</sub> 及其掺杂物 Ce@ BeCN<sub>2</sub> 的光学性质研究

廖建文<sup>1,2</sup> 杨传路<sup>2\*</sup>

(1. 宜宾职业技术学院, 四川 宜宾 644003; 2. 鲁东大学物理与光电工程学院, 山东 烟台 264025)

**摘要:** 采用第一性原理计算研究了超硬材料 BeCN<sub>2</sub> 的光学性质及 Ce 掺杂引起它的光学性质变化. 结果表明: BeCN<sub>2</sub> 在可见光区域无明显吸收, 折射率稳定在 2.0 左右, 掺杂 Ce 后在可见光和紫外光区都有较强吸收, 但反射较弱. 二者可分别用作透明器件或紫外线防护等不同领域的光学材料. 通过电子结构特征分析说明了 Ce 掺杂引起光学性质变化的机理.

**关键词:** 超硬材料; 光学性质; 掺杂; 紫外防护

**中图分类号:** O 472.3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2016.06.16

## 0 引言

超硬材料的力学性能独特, 常常还伴随有优良的电学、热学性质, 因而其应用领域非常广泛, 长期以来研究者对它的合成和设计一直都有较大的兴趣<sup>[1-9]</sup>. 常见的超硬材料由较轻的元素 B、C、N 和 O 组成, 例如金刚石是由 C 元素组成<sup>[1]</sup>, 而 C-BN<sup>[2]</sup>, BC<sub>2</sub>N<sup>[3]</sup>, B<sub>6</sub>O<sup>[4]</sup> 和 BC<sub>5</sub><sup>[5]</sup> 等均为常见的超硬材料. 随着高压技术的持续发展, 人们不断合成出新的超硬材料, 并向功能多样的超硬材料发展. 在理论研究方面也有较大进展. 随着计算机能力的不断提高和计算方法的发展, 研究者们在高压下材料的合成和超硬材料的结构计算模拟研究等方面都有丰富成果. 特别是近年来美国石溪大学 A. R. Oganov<sup>[10-12]</sup> 和吉林大学马琰铭<sup>[13]</sup> 的研究小组分别发展了 2 种搜索晶体可能稳定结构的方法, 对于寻找和设计新型高压材料的设计和合成均有较大的促进. Be-SiN<sub>2</sub><sup>[14]</sup> 和 MgSiN<sub>2</sub><sup>[15-16]</sup> 已经实验合成, 但与之类似结构的 BeCN<sub>2</sub> 还没有合成物出现. 最近 Yan Haiyan 等<sup>[17]</sup> 通过第一性原理计算研究了它的结构、力学和热力学以及电子结构特征, 他们的计算结果表明 BeCN<sub>2</sub> 的确具有超硬特性, 其黑锌矿 (chalcopyrite) 和纤锌矿 (wurtzite-like) 结构的体模量高达 321 和 309 GPa, 而剪切模量也分别达到 302 和 298 GPa.

超硬材料由于其优良的力学和热学性能, 可以在极端条件正常工作. 如果超硬材料同时具有良好的光学性质, 无疑会扩大其应用范围. 但是, 人们对

超硬材料的光学性质的关注远低于其力学和热学性质, 而关于 BeCN<sub>2</sub> 光学性质的实验和理论研究目前鲜见报道. 本文采用第一性原理计算和平面波基组, 研究了 BeCN<sub>2</sub> 的电子结构和光学特征. 发现它的光学性质比较特殊, 可见光透射率较高, 可用于制备高强度、高透明的设备.

## 1 晶体结构和计算方法

BeCN<sub>2</sub> 晶体有黑锌矿和纤锌矿结构报道. 由于黑锌矿结构的光学性质已经有计算工作<sup>[17]</sup>, 而纤锌矿结构仅有力学性质计算而无光学性质研究报道. 因此本文研究纤锌矿结构 BeCN<sub>2</sub> 晶体及其掺杂物的光学性质. 结构如图 1 所示. 本文计算采用了 conventional 型晶胞, 比元胞包含的原子数多, 共有 16 个原子. 对于未掺杂的 BeCN<sub>2</sub> 的晶胞, 其空间群为 Pna2<sub>1</sub>.

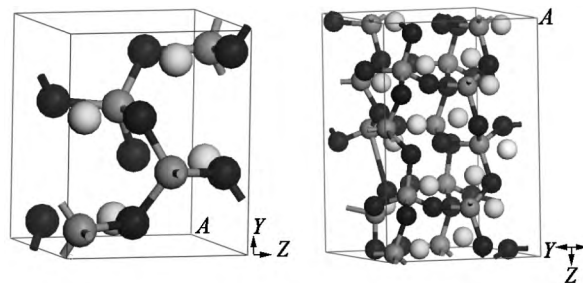


图1 BeCN<sub>2</sub> 和 Ce@ BeCN<sub>2</sub> 结构

Ce 元素经常用于掺杂改变材料光学性质. 为了研究低浓度的 Ce 掺杂, 在 2 × 2 × 2 的超元胞基础上

收稿日期: 2016-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(11574125, 11374132)资助项目.

通信作者: 杨传路(1965-), 男, 四川泸县人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事分子结构和光谱、反应势能函数和动力学计算、分子模拟与分子设计等方面的研究.

掺杂 Ce 总原子数达 64 个, 掺杂浓度为总原子数的 1.587%. 采用基于 Materials Studio 中的 CASTEP<sup>[18]</sup> 模块提供的第一性原理密度泛函理论方法和平面波基函数组. 计算中的交换关联势为 GGA-PBE. 内层电子采用赝势表示. 选用了 CASTEP 提供计算效率和准确度俱佳的 on the fly 赝势. 具体为 Be: 1|1.4|1.4|0.7|10.6|12|13.7|10U: 20U; C: 2|1.4|9.187|11.025|12.862|20UU: 21UU; N: 2|1.5|11.025|12.862|14.7|20UU: 21UU; Ce: 2|2.1|2|1.3|8|11|13|50U: 60U: 51UU: 52L: 43UU. 计算中考虑的价电子为  $2s^2$  (Be),  $2s^2 2p^2$  (C),  $2s^2 2p^3$  (N) 和  $4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$  (Ce). 在计算电子结构和光学性质前, 对晶体的结构进行了优化. 收敛标准为单个原子平均能量变化  $5.0 \times 10^{-6}$  eV, 最大力常数  $0.1 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ , 原子间距变化  $5.0 \times 10^{-5}$  nm, 压强  $1.0 \times 10^{-2}$  GPa. 优化计算时未掺杂晶体计算的  $k$  点为  $4 \times 4 \times 4$  的 Monkhorst-Pack 选点方案, 掺杂后晶胞增大, 相应的  $k$  点为  $2 \times 2 \times 2$  的选点. 但在电子结构和光学性质计算时均使用了  $8 \times 8 \times 8$  的  $k$  点方案. 对于掺杂 Ce 后的超胞, 这使计算量变得较大, 但结果更可靠.

## 2 结果分析与讨论

首先优化了晶体的结构. 对于未掺杂的  $\text{BeCN}_2$ , 优化结果是晶格保持正交结构, 即  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , 晶格常数为  $a = 0.44035 \text{ nm}$ ,  $b = 0.52805 \text{ nm}$ ,  $c = 0.42440 \text{ nm}$ . 与 Yan Haiyan 等采用 PAW 赝势的计算结果  $a = 0.441 \text{ nm}$ ,  $b = 0.531 \text{ nm}$ ,  $c = 0.425 \text{ nm}$  符合良好. 掺杂 Ce 后的超胞扩大为  $2 \times 2 \times 2$ , 原子总数为 64 个. 优化后的晶格常数为  $a = 0.68969 \text{ nm}$ ,  $b = 0.69224 \text{ nm}$ ,  $c = 0.91139 \text{ nm}$ , 晶格不再为正交结构.  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 88.41^\circ$ ,  $\gamma = 77.91^\circ$ . 各原子的位置如图 1 所示.

### 2.1 $\text{BeCN}_2$ 及其被 Ce 掺杂后的光学性质

利用优化后的结构, 计算了 2 个体系的光学性质. 图 2 是 2 种材料的吸收系数计算结果. 主要关注红外到紫外区域的性质, 更高能量区域的情况未在图中展示. 从图 2 可以发现, 未掺杂的  $\text{BeCN}_2$  仅在接近真空紫外区域有微弱的吸收, 在整个可见光和红外区域均无明显吸收, 因此可作为优质的透光材料. Ce 原子的掺杂引起可见光区吸收大幅增加, 在黄光区域 ( $2.1 \text{ eV}$  左右有一峰值) 超过  $20000 \text{ cm}^{-1}$ , 因此掺杂 Ce 的  $\text{BeCN}_2$  可用作黄光发光材料. 也注意到, 在紫外区域吸收随着光频率的增加而增加, 考虑到这一结构的材料硬度高, 因此该材料可以用作紫外线吸收防护材料, 涂抹于相关器件的表面, 具有经

久耐用的效果.

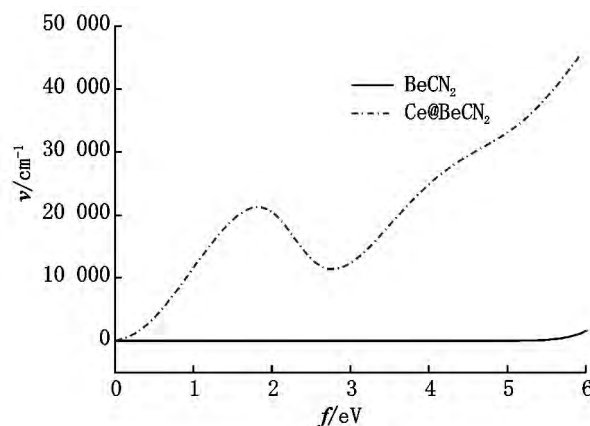


图2  $\text{BeCN}_2$  及其 Ce 掺杂后的吸收系数

图 3 是 2 种材料的反射系数计算结果. 2 种材料的反射系数都不大, 使他们作为光吸收或透光材料时更具有优势, 不会造成二次光污染. 尤其是掺杂 Ce 以后的  $\text{BeCN}_2$  在红光以上的区域反射系数进一步减小, 对于消除紫外线的效果更加明显.

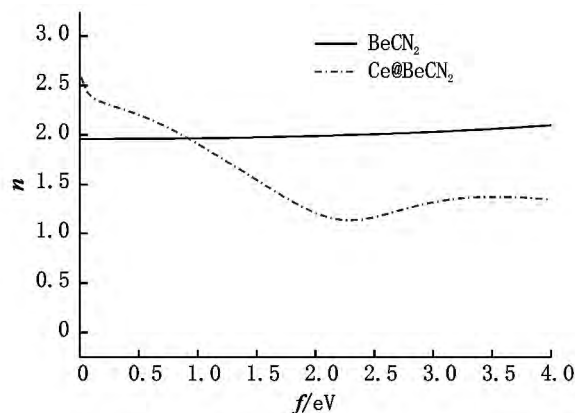


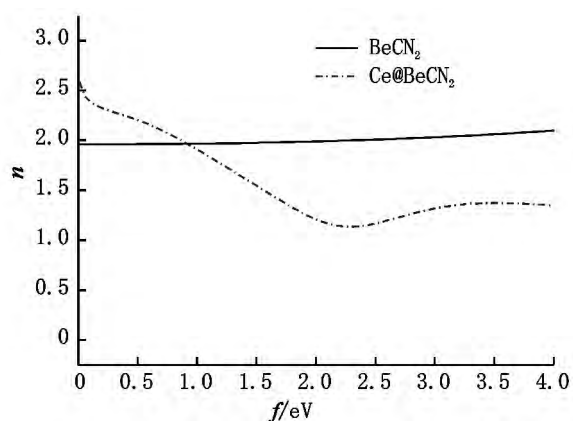
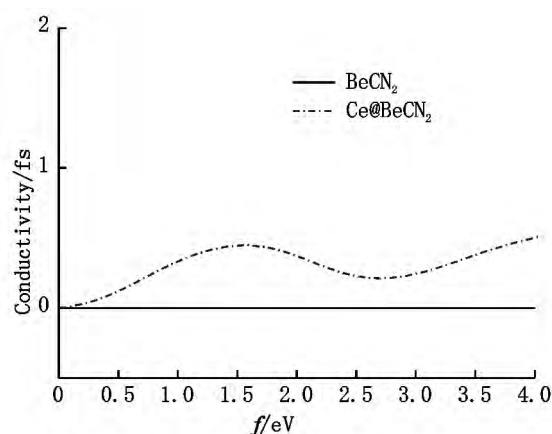
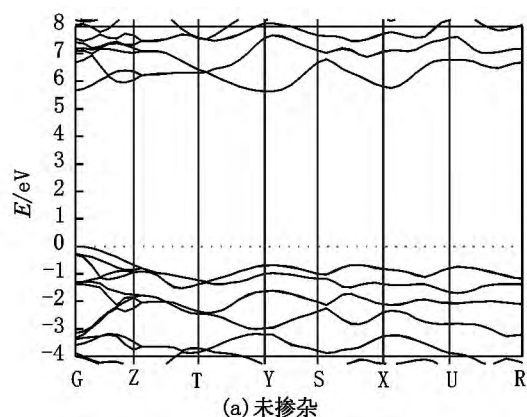
图3  $\text{BeCN}_2$  及其 Ce 掺杂后的反射系数

图 4 显示未掺杂的  $\text{BeCN}_2$  在可红外到紫外光整个区域的折射率都稳定在 2.0 左右, 结合其高透射和紫外吸收特性, 可用于设计开发近视镜片等光学材料和器件. 而掺杂 Ce 后的  $\text{BeCN}_2$  在可见光区折射率降到 1.0 左右, 不再适合作为镜片材料.

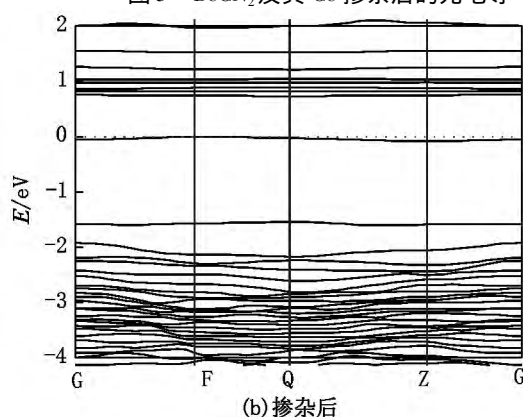
图 5 中显示  $\text{BeCN}_2$  整个考察区域光电导为 0, 是相当稳定的绝缘体, Ce 的掺杂引入了载流子, 在光的照射下可产生光电流, 在红外和可见光区的都比可见光区要大, 可用于光控材料.

### 2.2 电子结构与光学特征的机理

为了理解  $\text{BeCN}_2$  及其在掺杂 Ce 后光学性质出现明显变化的机理, 计算和分析了它们的能带和态密度. 如图 6 所示, 能带计算结果表明未掺杂的  $\text{BeCN}_2$  的禁带宽度达到 5.661 eV, 因此它在紫外光区以下都没有光吸收. 而掺杂 Ce 以后, 其禁带宽度骤降至 0.737 eV, 这导致了红外吸收的出现.

图4 BeCN<sub>2</sub>及其Ce掺杂后的折射系数图5 BeCN<sub>2</sub>及其Ce掺杂后的光电导

(a) 未掺杂

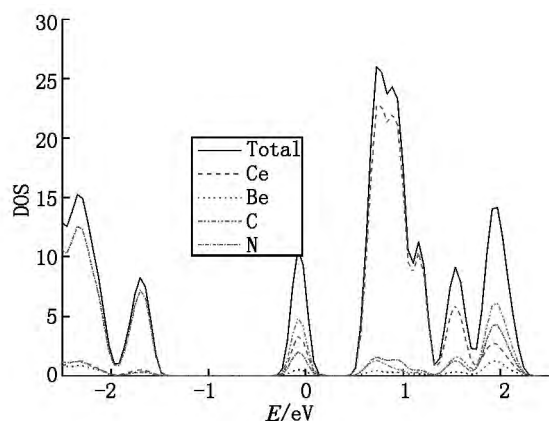
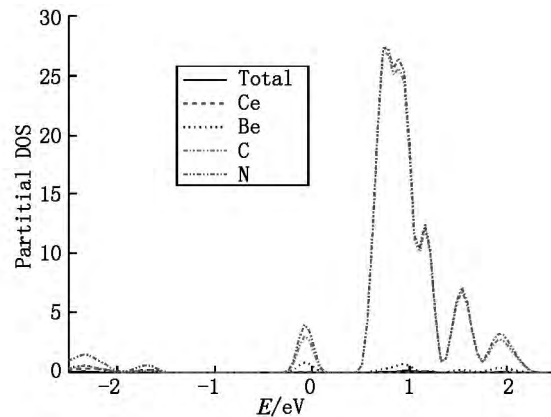


(b) 掺杂后

图6 BeCN<sub>2</sub>的能带结构及其Ce掺杂后的变化

对比能带结构图可以发现,Ce原子掺杂后出现了一条离原有序带顶能级高出较多的能级,直接导致禁带宽度显著减小.同时导带底也大幅下降,从而使禁带宽度进一步减小.为了弄清能带变化的更深入的原因,进一步分析态密度.总态密度图7显示价带顶处各原子都有分布,说明Ce掺杂不仅直接形成价带顶,而且引起其它几种原子的能级升高,共同组成了最高价带.但是,导带的情况却有所不同,在

导带底部区域,虽然几种原子都有贡献,但Ce原子占了绝大部分.还进一步计算了Ce原子的分波态密度.图8显示价带顶部分各种原子的电子都有分布,因此也容易和其它原子的分波轨道耦合.不过导带底部的组成部分主要是f分波电子,其它几种原子都没有f电子,因此对导带底没有贡献.因此Ce掺杂引起BeCN<sub>2</sub>光学性质的变化的主要原因是Ce原子的f电子直接参与跃迁.

图7 Ce@BeCN<sub>2</sub>总态密度图8 Ce@BeCN<sub>2</sub>分波态密度

### 3 结论

通过第一性原理的计算研究了超硬材料  $\text{BeCN}_2$  及其 Ce 掺杂后的光学性质. 结果表明  $\text{BeCN}_2$  在可见光区域无吸收、透光性能好, 折射率稳定在 2.0 左右, 考虑到其超硬特性, 可用于设计镜片或对透明和强度有特殊要求的材料. 掺杂 Ce 后的  $\text{BeCN}_2$  光学性质变化明显, 在黄光区域出现吸收峰, 使它可作为黄光发光材料. 在紫外光区吸收系数持续增大, 而反射系数却减至很小. 结合其超硬特性, 可用作耐磨损的防紫外线的涂层, 不会因反射而产生光污染. 对它们电子结构特征分析发现 Ce 掺杂后产生这些重要光学特征的主要原因是 Ce 原子引起 spd 电子构成的价带顶部升高, 并由其 f 电子提供导带底, 使禁带宽度大幅下降, 从而在可见光区出现明显吸收.

### 4 参考文献

- [1] Occelli F, Farber D L, Toullec R L. Properties of diamond under hydrostatic pressures up to 140 GPa [J]. *Nature Material* 2003, 2(3): 151-154.
- [2] Zheng Jincheng. Superhard hexagonal transition metal and its carbide and nitride: Os, OsC, and OsN [J]. *Physical Review B Condensed Matter* 2005, 72(5): 2105.
- [3] Solozhenko V L, Andrault D, Fiquet G, et al. Synthesis of superhard cubic  $\text{BC}_2\text{N}$  [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(10): 1385-1387.
- [4] He Duanwei, Zhao Yusheng, Daemen L, et al. Boron suboxide: as hard as cubic boron nitride [J]. *Applied Physics Letters* 2002, 81(4): 643-645.
- [5] Solozhenko V L, Kurakevych O O, Andrault D, et al. Ultimate metastable solubility of boron in diamond: synthesis of superhard diamondlike  $\text{BC}_5$  [J]. *Physical Review Letters* 2009, 102(1): 5506.
- [6] Kaner R B, Gilman J J, Tolbert S H. Designing superhard materials [J]. *Science* 2005, 308: 1268.
- [7] Gou Huiyang, Hou L, Zhang Jingwu, et al. Cubic  $\gamma\text{-Be}_3\text{N}_2$ : a superhard semiconductor predicted from first principles [J]. *Appl Phys Lett* 2007, 90: 191905.
- [8] He Jinliang, Tian Yongjun, Yu Dongli, et al. Orthorhombic  $\text{B}_2\text{CN}$  crystal synthesized by high pressure and temperature [J]. *Chemical Physics Letters* 2001, 340(5): 431-436.
- [9] Guo Xiaojiang, Liu Zhongyuan, Luo Xiaoguang, et al. Theoretical hardness of the cubic  $\text{BC}_2\text{N}$  [J]. *Diamond & Related Materials* 2007, 16(3): 526-530.
- [10] Oganov A R, Glass C W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: principles and applications [J]. *Journal of Chemical Physics* 2006, 124(24): 244704.
- [11] Oganov A R, Lyakhov A O, Valle M. How evolutionary crystal structure prediction works and why [J]. *Accounts of Chemical Research* 2011, 44(3): 227-237.
- [12] Lyakhov A O, Oganov A R, Stokes H T, et al. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX [J]. *Computer Physics Communications*, 2012, 184(4): 1172-1182.
- [13] Wang Yanchao, Lu Jian, Zhu Li, et al. CALYPSO: A method for crystal structure prediction [J]. *Computer Physics Communications* 2012, 183(10): 2063-2070.
- [14] Eckerlin P. Zur Kenntnis des Systems  $\text{Be}_3\text{N}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ , IV die Kristallstruktur von  $\text{BeSiN}_2$  [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Chemie*, 1967, 353(5/6): 225-235.
- [15] Liang Zhenhua, Li Jun, Gui Liucheng, et al. The role of  $\text{MgSiN}_2$  during the sintering process of silicon nitride ceramic [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(4): 3817-3822.
- [16] Groen W A, Kraan M J, de With G. Preparation, microstructure and properties of  $\text{MgSiN}_2$  ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1993, 12(5): 413-420.
- [17] Yan Haiyan, Wei Qun, Chang Shaomei, et al. Ab initio study of ultra-incompressible ternary  $\text{BeCN}_2$  polymorph [J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2011, 72(6): 667-672.
- [18] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, et al. First principles methods using CASTEP [J]. *Zeitschrift Für Kristallographie* 2005, 220: 567.

## A Study on Optical Properties of $\text{BeCN}_2$ and Ce@ $\text{BeCN}_2$

LIAO Jianwen<sup>1,2</sup>, YANG Chuanlu<sup>2\*</sup>

(1. Yibin Vocational and Technical College, Yibin Sichuan 644003, China;

2. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Ludong University, Yantai Shandong 264025, China)

**Abstract:** The optical properties of ultra-hard materials  $\text{BeCN}_2$  and its change resulted by the doped Ce have been investigated with the first principles method. The calculational results show that  $\text{BeCN}_2$  has no absorption but has an almost stable refractive index in the visible-light range. The  $\text{BeCN}_2$  doped with Ce shows strong absorption but weak reflection in all the visible and ultraviolet light range, implicating that they could be used as materials of transparent device or protection against ultraviolet light, respectively. Moreover, the mechanism of the change of the optical properties resulted from the doped Ce is explored by the electronic properties.

**Key words:** ultrahard materials; optical properties; dope; ultraviolet protectio

(责任编辑: 冉小晓)