

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461.2023.06.010

金刚石晶体能带计算与光谱分析

李海东^{1,2,3}, 申玉^{1,2*}, 温雅⁴, 张申金^{1,2*},
宗楠^{1,2}, 薄勇^{1,2}, 彭钦军^{1,2}

(1 中国科学院理化技术研究所功能晶体与激光技术重点实验室, 北京 100190;

2 中国科学院理化技术研究所固体激光重点实验室, 北京 100190;

3 中国科学院大学, 北京 100049;

4 齐鲁中科光物理与工程技术研究院, 山东 济南 250000)

摘要: 金刚石具有高热导率、宽光谱透过范围、大拉曼增益系数和大拉曼频移等优点, 已成为拓展波长范围、获得高功率高光束质量新波长的重要拉曼介质。利用第一性原理对金刚石晶格参数、能带结构、态密度、声子谱等进行了计算, 系统分析了结构特征、频谱、能带间隙及电子分布特性。在此基础上, 考虑了金刚石的电子运动态以及电场方向对金刚石能带间隙的影响, 发现金刚石在 $\langle 100 \rangle$ 晶向最易受电场影响, 在 $\langle 111 \rangle$ 晶向最稳定。给出了金刚石晶体的全部本征振动模式和相应频率, 分析结果表明泵浦光沿着 $\langle 110 \rangle$ 晶向入射、并沿着 $\langle 111 \rangle$ 晶向偏振时拉曼增益最大。同时讨论了光谱区域内多声子吸收机理, 为金刚石拉曼激光效率提升以及波长拓展提供了理论依据。

关键词: 非线性光学; 光谱分析; 能带计算; 第一性原理; 金刚石晶体

中图分类号: O734

文献标识码: A

文章编号: 1007-5461(2023)06-00899-18

Band calculation and spectral analysis of diamond crystal

LI Haidong^{1,2,3}, SHEN Yu^{1,2*}, WEN Ya⁴, ZHANG Shenjin^{1,2*},
ZONG Nan^{1,2}, BO Yong^{1,2}, PENG Qinjun^{1,2}

(1 Key Laboratory of Functional Crystals and Laser Technology, Technical Institute of Physics and Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2 Key Laboratory of Solid State Laser, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100190, China;

3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

4 Institute of Optical Physics and Engineering Technology, Qilu Zhongke, Jinan 250000, China)

Abstract: Diamond has the advantages of high thermal conductivity, wide spectral transmission range, large Raman gain coefficient and large Raman frequency shift. Therefore, it has become an important Raman medium to expand the wavelength range and obtain new wavelengths with high power and high beam quality. Based on the first principle, the lattice parameters, band structure, density of states and

基金项目: 国家自然科学基金 (11504389), 中国科学院功能晶体与激光技术重点实验室自主部署项目

作者简介: 李海东 (1997 -), 河南商丘人, 研究生, 主要从事金刚石拉曼激光、变频等方面的研究。E-mail: lihaidong20@mails.ucas.ac.cn

导师简介: 张申金 (1979 -), 山东泰安人, 博士, 研究员, 硕士生导师, 主要从事高功率全固态激光器等方面的研究。

E-mail: zhangshenjin@mail.ipc.ac.cn

收稿日期: 2022-01-04; 修改日期: 2022-03-07

*通信作者。E-mail: shenyu@mail.ipc.ac.cn; zhangshenjin@mail.ipc.ac.cn

phonon spectrum of diamond are calculated comprehensively in this work, and the structural characteristics, spectrum, band gap, and electron distribution characteristics of diamond are systematically analyzed. Furthermore, the electron motion state of diamond and the effects of the polarization direction of electric field on the band gap of diamond are analyzed. It is found that the crystal direction of diamond most easily affected by electric field is $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ and the best stability is $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$. All intrinsic vibration modes and the corresponding frequencies are obtained, which shows that the Raman gain of diamond is the largest when the pump light is propagated along with the $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ and polarized along the $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$. The multiphonon absorption mechanism in the spectral region is also discussed. The work provides a theoretical basis for the improvement of Raman laser efficiency and wavelength expansion of diamond.

Key words: nonlinear optics; spectral analysis; calculation of crystal band; first principles; diamond crystal

0 引言

金刚石作为优良的拉曼晶体,因其具有高拉曼增益系数、高热导率及大拉曼频移等优势^[1-7],而受到广泛关注。金刚石的拉曼增益系数^[5,6](10 cm/GW at 1.0 μm)与 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 晶体^[8,9]相当,比 YVO_4 晶体^[10,11]和 $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ 晶体^[12,13]高 2 倍以上;其热导率^[4](2000 $\text{W}\cdot\text{mK}^{-1}$)分别是 YVO_4 、 $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 晶体热导率的 380、500 和 1700 倍以上;金刚石的拉曼频移(1332.5 cm^{-1})亦远高于常用的 $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ 、 YVO_4 晶体,比 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 晶体约大 280 cm^{-1} 。此外,金刚石还具有窄的拉曼线宽[1.5 cm^{-1} , 仅次于 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 晶体]和极宽的光谱透过范围^[1,2](短波方向至 230 nm, 长波方向至 100 μm 以上),晶体生长方法也较为成熟^[3,14]。因而金刚石成为拉曼激光功率提升、波长拓展的重要拉曼介质。现有研究成果表明,金刚石拉曼晶体可实现宽波长覆盖激光输出^[15,16](266 nm~7.3 μm)及高功率高光束质量激光输出^[17,18](准连续功率大于 300 W)。

目前金刚石拉曼激光技术在功率提升及波长拓展领域已取得部分研究进展。麦考瑞大学 Williams 等^[1]采用线宽 0.1 nm、波长 1060 nm 的 Yb 掺杂光纤激光器连续波泵浦金刚石,获得了稳定功率 154 W 的 1234 nm 连续波输出。此后,研究证明金刚石具有将平均功率扩展到远超 300 W 的潜力,适用于将 Yb 激光转换到人眼安全光谱范围内^[17];弗劳恩霍夫应用光学与精密工程研究所 Heinzig 等^[18]以波长 1060 nm、重频 10 Hz、脉宽 10 ms 的准连续 Yb 掺杂光纤放大器为泵浦源,当泵浦光功率为 970 W 时,获得了输出功率为 329 W 的 1234 nm 拉曼激光;麦考瑞大学 Antipov 等^[19]采用在 4 Hz 处脉宽为 0.5 ms 的 1060 nm 泵浦光,获得了脉冲功率最大为 1230 W 的 1240 nm 高光束质量拉曼激光。思克莱德大学 Demetriou 等^[16]利用脉宽约 33 ns 的 1.89 μm 泵浦光,在泵浦能量为 4.4 mJ 时,获得了最大能量 1.67 mJ、波长 2.52 μm 的拉曼激光。另外,学者们还研究了波长可调谐的金刚石拉曼激光器。例如,澳大利亚国防科技组织 Sabella 等^[15]利用 10 Hz、纳秒级的 KTP 光学参量振荡器为泵浦源,选取波长 2.3~2.5 μm 可调谐的泵浦光,获得 80 μJ 、3.38~3.8 μm 连续可调谐的拉曼激光。复旦大学 Shao 等^[20]利用窄线宽、波长 1881.6~1887.8 nm 可调谐的泵浦光,获得平均功率 56 mW、波长 2511.1~2522.1 nm 可调谐的拉曼激光。如想进一步提升金刚石拉曼激光器的输出功率、拓展光谱范围,需要对金刚石结构、振动特性及光谱性质进行深入分析研究,以提高能量利用率和拓展光谱范围。

在金刚石结构分析研究方面:英国伦敦国王学院 Dean 等^[21]利用实验获得声子谱,分析了导带底与声子

谱的联系; 美国海军研究实验室 Mehl 等^[22]基于原子区域振动, 提出立方金刚石拉曼活性振动模式为 $\langle 111 \rangle$ 晶向; 美国 Raytheon 公司研究部 Klein 等^[23]和普渡大学 Vogelgesang 等^[24]均通过实验对金刚石声子谱高对称点频率及双声子吸收进行了分析; 台湾地球科学研究所 Wu 等^[25,26]利用第一性原理, 从原子相对振动方面阐述了拉曼活性机理; 四川大学 Fu 等^[27]利用第一性原理计算了金刚石的弹性常数及热力学等相关性质; 台湾成功大学 Huang 等^[28]研究发现金刚石的拉曼频移随温度升高而降低; 德国亚琛工业大学 Yue 等^[29]基于计算结果, 分析了轨道杂化对金刚石热传输的影响; 邵阳大学 Zhou 等^[30]利用声子态密度分布, 解释了金刚石晶格导热率高的原因。上述文献分别涉及了金刚石晶体结构、能带结构、态密度和声子谱, 但均未对金刚石的光谱性质进行系统地研究。

本文利用第一性原理完整地金刚石晶体晶格参数、能带结构、态密度、声子谱进行了理论计算, 系统地分析了结构特征、频谱、能带间隙及电子分布特性。开展了金刚石晶体光谱分析, 研究了电子运动态及电场方向对能带间隙的影响, 给出了金刚石全部本征振动模式及相应频率, 并讨论了非光谱区短波吸收机理和光谱区域内多声子吸收机理。对金刚石碳原子电子轨道、核外电子排布及电子运动状态的研究表明, 金刚石 $\langle 100 \rangle$ 晶向上能带间隙对电场偏振方向变化最为敏感, 易受电场干扰改变活性; $\langle 111 \rangle$ 晶向上对电场偏振方向变化最不敏感, 活性最稳定。得到金刚石共有 24 种振动模式, 并给出三维示意图及相应频率, 分析可知, 泵浦光束沿着 $\langle 110 \rangle$ 晶向入射、并沿着 $\langle 111 \rangle$ 晶向偏振时, 能够获得最大的拉曼增益, 为研究泵浦光的最佳入射方向、偏振方向提供了理论依据。最后, 列出了金刚石光谱区域内多声子吸收对应的振动模式组合, 可为波长拓展提供较佳的输出晶向。

1 理论模型

金刚石晶体为面心立方结构, 如图 1(a) 所示, 碳原子和相邻的四个碳原子构成正四面体^[31]。如图 1(b) 所示, 碳原子以共价键结合, 共价键间存在 sp^3 杂化, 整个金刚石结构属于多电子体系。薛定谔方程描述电子分布状态及电子对外界扰动的响应, 表达式为

$$H\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

式中: H 表示哈密顿算符, Ψ 表示波函数。图 1 即为基于薛定谔方程建立的金刚石多电子理论模型。

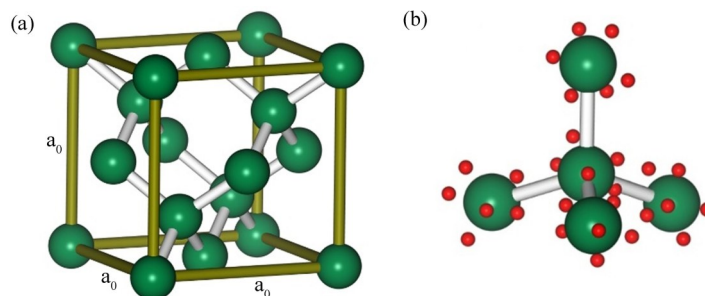


图1 金刚石正四面体多电子模型。(a) 金刚石面心结构; (b) 正四面体多电子结构 (红色球为电子, 绿色球为碳原子)

Fig. 1 Multi-electron model of diamond tetrahedron. (a) Structure of diamond face center; (b) Polyelectronic structure of tetrahedron (Red balls represent electrons, and green balls represent carbon atoms.)

采用密度泛函理论(DFT), 得到多电子近似条件下哈密顿算符的具体表达式为

$$H = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{p,i} \frac{Z_p}{r_{pi}} + \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2)$$

式中: n 表示原子核数目, i, j 表示电子序号, r_{pi} 、 r_{ij} 分别表示第 p 个原子核与电子 i 、电子 i 与电子 j 的距离, $-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2$ 为所有原子核的动能, ∇_i^2 表达式为 $\nabla_i^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$, $-\sum_{p,i} \frac{Z_p}{r_{pi}}$ 为核对电子的吸引势能, Z_p 表示第 p 个原子核的电荷数, $\sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}}$ 为各电子之间排斥势能。Hohenberg-Kohn 定理表明, 体系的基态能量仅仅是电子密度的泛函, 当以基态密度为变量时, 体系能量最小化时即可得到基态能量^[32]。基于 Kohn-Sham(K-S) 方程^[33]得到金刚石晶体的薛定谔方程表达式为

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}[n(\mathbf{r})] \right\} \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}), \quad (3)$$

式中: $v(\mathbf{r})$ 为外部势、 $\int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ 为 Hartree 势, \mathbf{r} 、 \mathbf{r}' 包含电子自旋坐标, 积分表示对自旋坐标求和, $\mu_{xc}[n(\mathbf{r})]$ 为交换关联势, $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2$ 表示 N 个无相互作用粒子的电子密度分布, $n(\mathbf{r})$ 为电子密度, $\Psi_i(\mathbf{r})$ 为基态波函数构成的 K-S 轨道函数, ε_i 为 K-S 方程的本征值。对 K-S 方程求解可得到能带结构和电子态密度等信息。K-S 方程包含不能确定的交换关联势, 使模拟体系与真实体系存在差别, 但目前尚缺乏精确求解交换关联势的方法^[34]。

基于上述理论模型, 本研究采用广义梯度近似(GGA)算法对交换关联势近似求解。利用 Materials Studio 软件的 CASTEP 模块, 选取截断能 750 eV, 能量 5×10^{-6} eV/atom, 收敛力 0.02 GPa, 最大位移 5×10^{-5} nm, K-point 网格为 $6 \times 6 \times 6$, 进行金刚石晶体能带计算及光谱分析。完整地计算了晶体晶格参数、能带结构、态密度、声子谱, 系统地对结构特征、能带间隙、频谱以及电子分布特性进行了分析。更进一步地, 进行了金刚石晶体光谱的理论研究, 分析了电子运动态及电场方向对能带间隙的影响, 列出了金刚石全部本征振动模式和相应的频率, 并讨论了光谱区域内多声子吸收机理, 可为金刚石拉曼激光功率提升、波长拓展提供理论依据。

2 金刚石结构及其空间点群的结构特征

计算选择初始晶格常数为 0.357 nm。基于能量最低原理进行几何迭代(最小能量为 5.0×10^{-7} eV, 迭代次数为 100), 得到晶格常数为 0.3539 nm, 与实验值 0.35595 nm^[35] 基本相符。如图 2 为金刚石稳定正四面体, 每两个相邻共价键的夹角为 109.471° , 键长均为 0.1532 nm, 为等轴晶体, 与文献[36]中键长 0.1545 nm 相近。

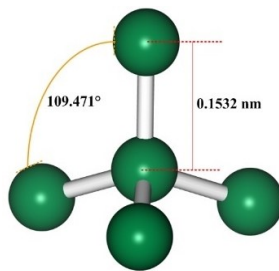


图2 金刚石正四面体结构图

Fig. 2 Structure of diamond tetrahedron

基于金刚石稳定结构, 本研究从面心立方结构、正四面体镶嵌、三次旋转对称轴三个方面, 对金刚石 $Fd-3m$ ^[37] 结构进行分析。

金刚石面心立方结构体对角线上的原子排布使其具有镜面对称性。晶胞包括顶角原子的八分之一, 面心原子的二分之一及体对角线上的四个原子, 共 8 个原子。金刚石结构中只有碳原子, 但属于复杂晶格^[31,38], 含有两种不同位置的原子, 分别位于体对角线上和面心处。整个金刚石结构可视为正四面体结构沿着体对角线移动四分之一嵌套构成^[36,38], 这种结构使得金刚石具有高硬度、高导热率^[39]等优势。金刚石具有三次旋转对称轴, 其对称轴沿着 $\langle 111 \rangle$ 晶向。 $\langle 111 \rangle$ 晶向的平面, 如图 3 所示, 金刚石结构每绕着 $\langle 111 \rangle$ 晶向旋转 $2\pi/3$ 则重合一次, 根据轴旋转对称^[38,40]可知, 共具有 $2\pi/(2\pi/3) = 3$ 次轴旋转对称轴。

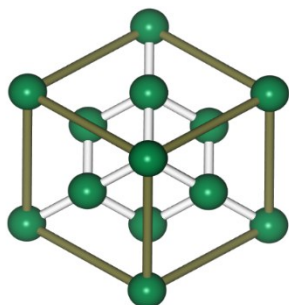


图3 金刚石晶体 $\langle 111 \rangle$ 晶向平面图

Fig. 3 The $\langle 111 \rangle$ crystal plane of diamond crystal

3 金刚石的能带结构分析

3.1 金刚石晶体带隙结构理论计算及分析

晶体的能带结构决定电子跃迁几率, 小带隙可降低跃迁难度, 可用于分析电子跃迁可能性。在此选取金刚石原胞为计算对象^[41,42], 基于薛定谔方程^[31,38], 计算得到能带结构, 如图 4 所示, 纵坐标表示能带的能量, 横坐标表示第一布里渊区内高对称点路径, 计算能带结构路径为 $W(0.5, 0.25, 0.75) - L(0.5, 0.5, 0.5) - G(0.0, 0.0, 0.0) - X(0.5, 0.0, 0.5) - W(0.5, 0.25, 0.75) - K(0.375, 0.375, 0.75)$, 具体空间方向如图 5 所示。

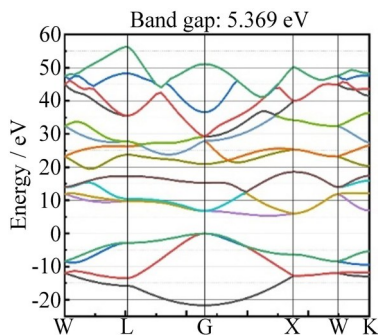


图4 金刚石的能带结构图

Fig. 4 Band structure of diamond

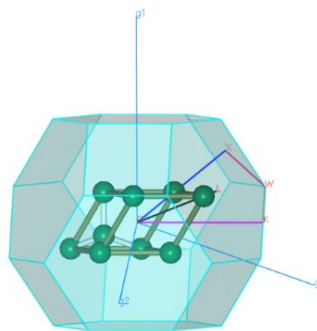


图5 第一布里渊区高对称点路径图

Fig. 5 High-symmetric point path diagram of the first Brillouin zone

金刚石能带间隙为 5.369 eV, 在实验得到的能带间隙范围内(约 5~6 eV)^[43,44], 属于半导体材料能隙, 文献 [41] 中采用局域密度近似(LDA)计算得到的能隙为 4.218 eV。本研究采用 GGA 的计算数值相比 LDA 计算数值均有所提升, 但能带结构的各种趋势基本相同, 各高对称点处的数据对比如表 1 所示。

表1 本文GGA计算结果、修正后的结果和文献[41]中LDA计算结果对比

Table 1 Comparison of GGA calculation results, corrected results with LDA results in reference [41]

高对称点及晶向	文献[41]中LDA计算结果		本研究GGA计算结果		修正后的结果	
	价带顶/eV	导带底/eV	价带顶/eV	导带底/eV	价带顶/eV	导带底/eV
W<2 1 0>	-8.525	10.670	-8.444	10.817	-8.444	11.917
L<1 1 1>	-2.849	8.528	-2.832	8.619	-2.832	9.719
G	0	5.630	0	5.701	0	6.801
X<1 0 0>	-6.418	4.836	-6.373	4.901	-6.373	6.001
K<1 1 0>	-5.466	5.749	-5.431	5.831	-5.431	6.931
导带底	-5.766	4.218	-5.750	4.269	-5.750	5.369

两者相比实验值均偏小, 主要是因为GGA和LDA算法本身具有局限性, 在模拟计算能带结构时仅考虑到参考点附近的电荷, 而忽略了整体电荷相互作用的影响^[45], 该偏差可通过相应的校正方法进行改进^[41]。能带经过scissors修正后可接近实验值^[46,47], 能带结构的各种趋势不变, 但相关导带处的数值有明显提升。

金刚石导带底和价带顶并不在同一横坐标位置, 为间接能隙半导体材料^[41,42,48]。导带底能量为5.369 eV, 位于G - X间, 约占据此段距离的73.6%, 与Dean^[21]实验得到的76%相比约小3.16%, 但比其他实验值66.7%^[49]大10.34%, 有关计算误差为9.90%^[41], 此计算数值与实验值的误差在可接受范围内。图4中, G点价带顶处曲线较平坦, 根据有效电子质量的定义^[38]可知, 此处有效电子质量较大, 不利于电子跃迁, 理论上金刚石电子受激发时, 间接跃迁所需能量最小, 为5.369 eV, G点处直接跃迁所需能量约为6.801 eV。

3.2 金刚石晶体态密度和分波态密度理论计算及分析

晶体态密度描述电子轨道分布特性, 分波态密度描述各轨道内部分布特性且决定各个轨道电子对能带结构的贡献。这里进行了金刚石晶体态密度和分波态密度的理论计算, 还分析了金刚石的电子运动态。

碳原子的量子数及电子能级结构, 如图6和表2所示。碳原子电子结构表达式为 $1S^2 2S^2 2P^2$, 主量子数 n 描述电子在原子核外的运动轨道壳层^[50]; 角量子数 l 表示电子轨道角动量^[51], 决定电子云形状; 磁量子数 m 表示原子轨道的空间伸展方向; 自旋磁量子数 m_s 表示核外电子的自旋运动方向, 量子数充分表达了核外电子运动状态。在外磁场中, 碳原子各轨道分别含有2、2、1种电子自旋状态, 根据洪特规则、泡利不相容原理^[52], 最外层 P 轨道的两个亚层各填充一个电子且自旋方向相同; $1S$ 、 $2S$ 轨道各含有两个电子, 自旋运动状态各不相同。

表2 金刚石的量子数分析表

Table 2 Quantum number of diamond

主量子数 n 取值	角量子数 l 取值、能级符号		磁量子数 m 取值、原子轨道符号、			自旋量子数 m_s 取值和符号、		
			原子轨道总数			电子运动状态数		
1	0	1s	0	1s	1	$\pm 1/2$	$\uparrow \downarrow$	2
2	0	2s	0	2s	4	$\pm 1/2$	$\uparrow \downarrow$	8
			1	2p				
			± 1	2p _x				
					$\pm 1/2$	$\uparrow \downarrow$		

进一步计算得到态密度和分波态密度, 如图 7 所示, 横坐标表示电子具备的能量, 纵坐标表示电子分布的密度, 黑色曲线表示 S 轨道电子分布, 红色表示为 P 轨道电子分布, 蓝色表示总态密度分布。费米面 (电子能量为 0 的面) 附近的价带态密度决定电子跃迁顺序, 距离费米面越近, 价带 (电子能量 < 0) 越容易吸收能量从而将电子由低能级激发至高能级; 导带 (电子能量 > 0) 距离费米面越近, 越容易接收电子, 形成负价键。因此, 金刚石晶体在受激拉曼过程中, 吸收泵浦光能量首先产生 P 轨道的电子跃迁。图 7 中 S 轨道和 P 轨道存在的多个小尖峰与相关文献报道吻合^[34], S 轨道和 P 轨道共同尖峰处 (图中 1 位置处) 存在杂化轨道, 结合拉曼光谱可知此处为 SP³ 杂化轨道, 与金刚石相关研究结果吻合^[53,54]。在费米面附近可看到 P 原子轨道跨过了费米面, 对比能带结构图 4 可知, 越过费米面的部分并没有对应的能带^[34,55], 因为态密度曲线具有一定的展宽。

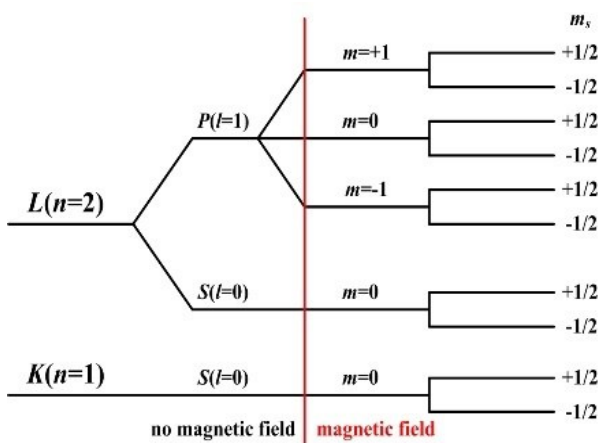


图 6 金刚石碳原子的能级结构图

Fig. 6 Energy level structure of diamond carbon atoms

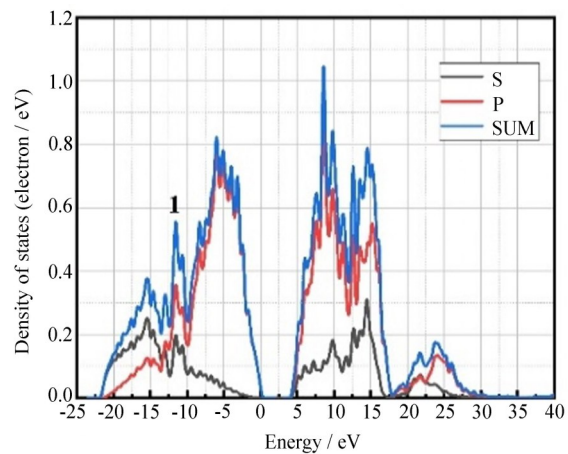


图 7 金刚石的态密度

Fig. 7 The state density of diamond

3.3 电场方向对于金刚石能带间隙的影响

外加电场干扰下, 能带间隙变化将影响电子跃迁活性, 但暂无相关研究报道。因此, 利用理论模型, 研究了电场方向对金刚石能带间隙的影响, 可为金刚石拉曼激光器设计中泵浦光参数控制提供参考。

施加电场为 30.0 eV/nm/e (即 30.0 V/nm), 电场小于能带间隙, 避免了金刚石碳原子电子激发, 并且能够观察到价带、导带和间隙的变化。计算获得在 <1 0 0>、<1 1 0>、<1 1 1>、<2 1 1>、<3 1 1> 晶向上分别施加电场后的能带结构, 与无电场时能带间隙对比如表 3 所示, 施加电场时未发现晶体结构改变。

沿 <1 0 0> 晶向施加电场后能带间隙和 G 点处的间隙均最小, 分别为 3.527 eV、3.636 eV, 沿 <1 1 1> 晶向施加电场后能带间隙和 G 点的间隙最大, 分别为 4.496 eV、4.637 eV, 表明金刚石在 <1 0 0> 晶向上易受电场的影响, 在 <1 1 1> 晶向上最稳定, 主要原因是与 <1 1 1> 晶向垂直的 (1 1 1) 晶面为双层密排面, 内部原子排布最为密集, 原子间相互作用比相邻双层面间的作用强^[38]。

表 3 施加电场后的能带间隙及 G 点能量间隙

Table 3 Energy band gap and G point energy gap under electric field

晶向	无电场	<1 0 0>	<1 1 0>	<1 1 1>	<2 1 1>	<3 1 1>
能带间隙/eV	5.369	3.527	4.035	4.496	4.071	3.901
G 点间隙/eV	6.801	3.636	4.099	4.637	4.232	4.058

沿着 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 晶向施加电场后的能带结构如图8所示,可见,两者的能带间隙均变小,但导带底仍位于G-X区间内,电子主要从该区间进入导带;G点价带顶处均有一定程度的弯曲,有效电子质量变小,更有利于电子受激发。

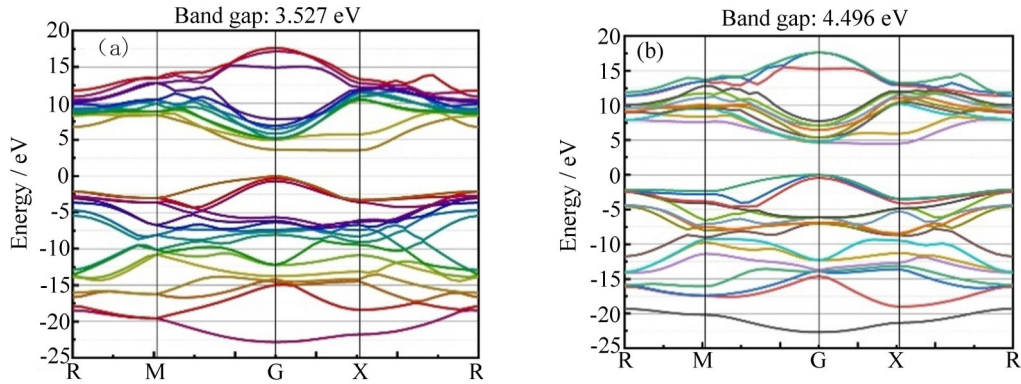


图8 施加电场后的能带结构。(a) $\langle 110 \rangle$ 晶向; (b) $\langle 111 \rangle$ 晶向

Fig. 8 Band structure under electric field. (a) Band structure of $\langle 110 \rangle$ crystal orientation;

(b) Band structure of $\langle 111 \rangle$ crystal orientation

通过对金刚石能带结构及态密度的研究表明,金刚石能带间隙为5.369 eV,共价键为 SP^3 杂化。施加电场时未考虑声电耦合效应,但仍能看出在 $\langle 100 \rangle$ 晶向上施加电场干扰时,最容易改变金刚石的活性,而在 $\langle 111 \rangle$ 晶向上施加电场最不容易改变金刚石活性,可为泵浦光提供最佳入射晶向,以提高拉曼激光输出功率。

4 金刚石声子谱及振动模式分析

声子谱表征晶体的本征振动模式及振动频率。对声子谱及振动模式进行分析,有利于研究激光拉曼变频过程中,泵浦光偏振方向和频率对拉曼活性及增益系数的影响。目前关于金刚石声子谱已有较系统的研究^[23,56-58],但在振动模式方面尚无详细报道。因此,本研究计算了金刚石声子谱、声子态密度和拉曼光谱,讨论了金刚石的全部本征振动模式及相应频率。

4.1 金刚石声子谱理论计算

以理论建模的金刚石原胞为对象,基于第一性原理,结合冷冻声子法^[59]进行了声子谱计算研究。不同计算路径得到的声子谱趋势有所不同,基于第一布里渊区高对称点路径G-X-W-K-G-L,计算得到声子谱如图9所示,横坐标表示高对称点路径,纵坐标表示不同波矢方向振动模式对应的振动频率。

金刚石在 $\langle 111 \rangle$ 晶向上具有3次旋转对称轴,因此具有纵波和横波,分别平行于波传播方向和垂直于波传播方向^[31,38]。根据碳原子振动规律,振动模式分为声学支、光学支,声学支是金刚石所有原子的同步运动,频率较低;光学支是其相对运动,频率较高。光学支频率高于声学支,纵声子支频率较横声子支频率高^[38]。晶体中声子支存在简并,由简并至非简并时声子谱线分配存在分歧,在非简并区域仅能对声子谱线进行标注,难以区分各个声子支的归属。根据金刚石声子谱的相关研究^[23,24,58],本研究计算得到的声子谱仅存在微小的数值差异,趋势均相似,声子支标注如图9所示,Acoustic(A)表示声学支,Optical(O)表示光学支,Longitudinal(L)表示纵波,Transverse(T)表示横波,例如,LA为纵声学支。声子支简并与否和不同区间波矢方向上振动模式的振动频率有关,振动频率相同则发生简并。声子谱线G-X-W和G-L区间内TO、TA发生

简并, 其中, G - X 区间内 LA 和 TO 的交点位置和图 4 能带结构 G - X 区间内导带底位置相同; X - W 区间内 L 表示 LA 和 LO 发生简并; W - K - G 区间内存在六个非简并的声子支, 包括三个光学支、三个声学支, 与金刚石原胞中仅有两个碳原子对应^[31,38]。

声子谱中振动频率最大值位于 G 点(金刚石惯用晶胞 $\langle 111 \rangle$ 晶向)顶部简并光学支处, 约为 1315 cm^{-1} , 与实验值 1332.5 cm^{-1} ^[60,61]相比约小 1.3%。计算得到金刚石拉曼光谱, 如图 10 所示, 横坐标为拉曼频移, 纵坐标为拉曼活性强度, 拉曼强度最大值位于 1326 cm^{-1} 处, 相比实验值约小 0.49%。计算值偏小有诸多因素, Maezono 等^[62]对多种泛函进行了对比, 结果表明采用 GGA 计算得到的数值将会偏低。

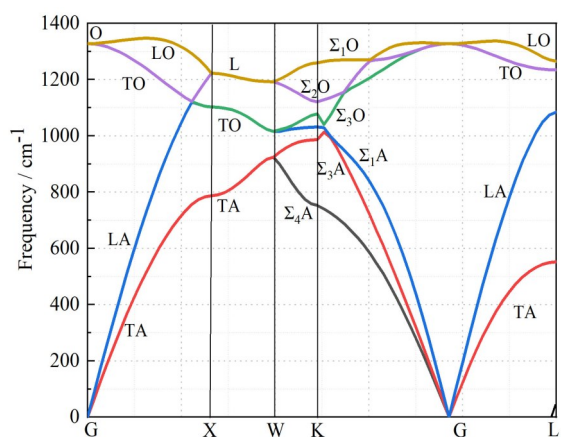


图 9 金刚石的声子谱

Fig. 9 Phonon spectra of diamond

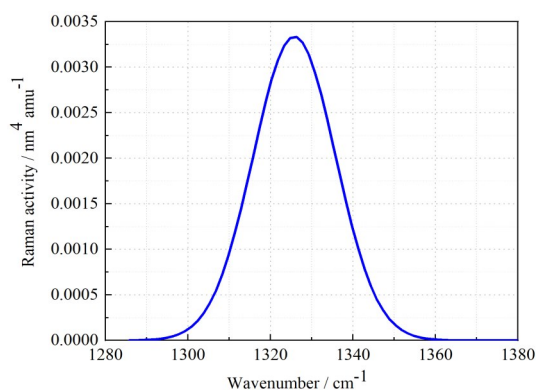


图 10 金刚石的拉曼光谱图

Fig. 10 Raman spectra of diamond

为了探究声子谱和金刚石热导率的关系, 进一步计算了声子态密度, 如图 11 所示, 横坐标表示振动频率, 纵坐标表示声子支分布密度, 振动模式分布最高峰位置低于拉曼频移最大值处 5%^[63]左右。一般而言, 声学支和光学支对晶格的热传输性质均有影响, 但在金刚石结构中, 仅声学支对热导率有影响^[30,64], 声学支处的声子态密度谱线起伏较大, 且金刚石原子较小, 声子传输速率快, 使得金刚石结构的热导率较高。

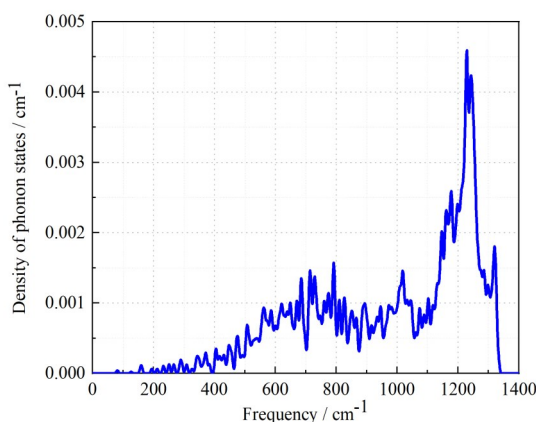


图 11 金刚石的声子态密度曲线

Fig. 11 The density of phonon states of diamond

4.2 金刚石振动模式统计分析

基于金刚石声子谱和拉曼光谱的计算结果,分析了金刚石全部本征振动模式,得到24种本征振动模式和相应频率,如表4所示。

选取第一布里渊区内高对称G点简并度最高的振动频率进行分析,此处不存在振动模式与频率的分配问题。表4列出了各种振动模式在高对称G点处对应的振动频率和红外、拉曼活性强度。可知,立方金刚石结构在此处缺乏红外活性,且仅光学支振动模式 T_{2g} 具有拉曼活性^[25,26],位于 $\langle 111 \rangle$ 晶向^[22]。G点振动频率最低为0,对应三重简并声学支:纵声学支振动模式 A_{2u} 和双重简并横声学支振动模式 E_{1u} ,均表示金刚石结构整体沿着三维方向振动。六重简并光学支振动模式 E_{2u} 、 B_{1u} 、 B_{2u} ,频率分别为 788.73 cm^{-1} 、 1102.28 cm^{-1} 、 1223.45 cm^{-1} ,三重简并光学支振动模式 T_{2g} 频率为 1325.83 cm^{-1} 。在所有本征振动模式中,当正四面体的四个顶角原子与中心原子振动方向相反时,振动方向相同的顶角原子数越多,振动频率越大。结果表明, E_{2u} 、 B_{1u} 和 B_{2u} 振动模式正四面体中心碳原子和顶角碳原子运动方向较杂乱,仅 T_{2g} 振动模式正四面体顶角四个原子振动方向相同且与中心原子振动方向完全相反,振动频率为图10中拉曼光谱的峰值 1325.83 cm^{-1} , T_{2g} 振动模式如图12所示。

振动模式 T_{2g} 位于金刚石惯用晶胞 $\langle 111 \rangle$ 晶向, T_{2g} -1和 T_{2g} -3振动模式下碳原子运动方向约为 $\langle 110 \rangle$ 晶向, T_{2g} -2振动模式下碳原子运动方向为 $\langle 100 \rangle$ 晶向。由此推测,当泵浦光沿着金刚石晶体 $\langle 110 \rangle$ 晶向入射、并沿着 $\langle 111 \rangle$ 晶向偏振时,可获得最大的拉曼增益。现有文献[5,6,65]报道,当泵浦光沿着金刚石 $\langle 111 \rangle$ 晶向偏振时会获得最高的拉曼增益。Savitski等^[65]的实验结果表明,当泵浦光沿着 $\langle 110 \rangle$ 晶向入射、并沿着 $\langle 111 \rangle$ 晶向偏振时,可获得最大拉曼增益,约为 $(21 \pm 2)\text{ cm/GW}$,相比沿着 $\langle 100 \rangle$ 晶向传输、沿着 $\langle 111 \rangle$ 晶向偏振时的最大拉曼增益 $(15.5 \pm 2)\text{ cm/GW}$,提高了约33%。

声子谱、拉曼光谱及声子态密度的计算研究表明,金刚石的拉曼频移为 1325.83 cm^{-1} ,声子态密度中声学支起伏对金刚石晶格热导率有所影响。而且,探究了金刚石的全部本征振动模式(共24种),发现当泵浦光束沿着 $\langle 110 \rangle$ 晶向入射、并沿着 $\langle 111 \rangle$ 晶向偏振时,将会获得最大拉曼增益,可为金刚石拉曼技术提高输出功率提供理论依据。

表4 高对称G点的振动模式、频率及红外和拉曼活性强度

Table 4 Vibration modes, frequencies, infrared and Raman activity intensity at high symmetric G point

振动模式	频率/ cm^{-1}	简并(N_f)	红外活性强度/ A^4	拉曼活性强度/ A^4
A_{2u}	0	1	0	0
E_{1u}	0	2	0	0
E_{2u}	788.73	6	0	0
B_{1u}	1102.28	6	0	0
B_{2u}	1223.45	6	0	0
T_{2g}	1325.83	3	0	279

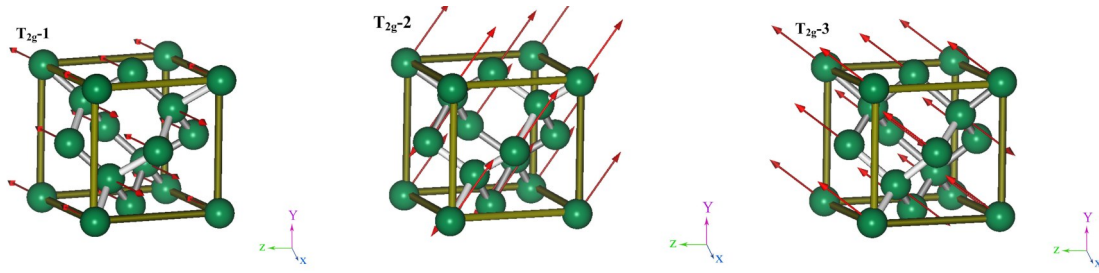


图 12 三重简并 T_{2g} 振动模式展示图

Fig. 12 Display of triple degenerate T_{2g} modes

5 金刚石的光学性质分析

5.1 金刚石晶体在小于 230 nm 波段的短波吸收

分别采用分光光度计、傅里叶光谱仪测量了金刚石晶体 $0.2\sim 3\ \mu\text{m}$ 、 $1.25\sim 25\ \mu\text{m}$ 范围内的透射光谱, 消除仪器测量范围边缘的噪声影响, 测试结果如图 13 所示, 横坐标表示波长, 纵坐标表示不同波长对应的透射率, 黑色曲线表示分光光度计数据, 红色曲线表示傅里叶光谱仪数据。晶体透射光范围不能覆盖 $< 230\ \text{nm}$ 的波段, 此波段内光波吸收与金刚石碳原子电子跃迁有关^[66], 现有文献报道了稍大于 $236\ \text{nm}$ 处的光波吸收机制^[67], 但目前暂无相应的光谱分析机理。因此, 对金刚石晶体光谱进行了计算研究, 首次利用计算结果探讨了晶体吸收系数、反射系数、复折射率、复介电常数对金刚石晶体非光谱区内短波吸收的影响, 并分析了相应的吸收机理。

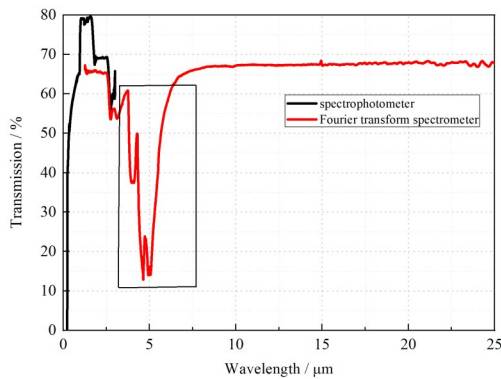


图 13 金刚石的透射光谱曲线图

Fig. 13 Transmission spectrum of diamond

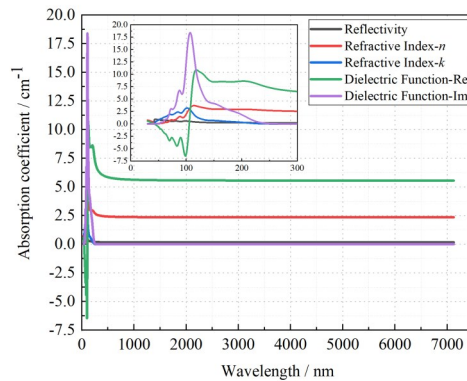


图 14 金刚石的反射率、复折射率和复介电常数

Fig. 14 Reflectivity, complex refractive index and complex dielectric function of diamond

基于第一性原理赝势平面波方法计算光谱^[68], 如图 14 所示, 横坐标表示波长, 纵坐标表示各个光谱曲线对应的数值, 灰色曲线为反射率曲线, 红色曲线为不同波长对应的折射率 n , 蓝色曲线为不同波长在金刚石介质中的衰减系数 k , 绿色曲线为金刚石复介电常数的实部 Re , 紫色曲线为复介电常数的虚部 Im , 虚数部分与吸收光波的能量有关。

晶体材料中复折射率表达式^[38]为 $n + ik$, 其中 n 为光波在金刚石中的折射率, k 为光波在金刚石中的衰减

系数。由图 14 可知, 当波长 > 250 nm 时, 衰减系数 k 为 0, 表明 >250 nm 的波长在金刚石内几乎没有衰减。

反射系数表达式为

$$R = \left| \frac{E_{\text{反}}}{E_{\text{入}}} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (4)$$

式中: $E_{\text{反}}$ 表示反射光能量, $E_{\text{入}}$ 表示入射光能量。当 $k \gg n$ 时, 此时反射率约为 1, 但因衰减系数 k 较大, 将同时吸收反射谱线内的光波, 即金刚石将吸收 < 250 nm 范围内的光波。

复介电常数表达式为

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega), \quad (5)$$

式中: $\varepsilon_1(\omega)$ 为频率 ω 对应的复介电常数实数部分, $\varepsilon_2(\omega)$ 为虚数部分, 它与光的吸收相联系, 晶体材料单位时间内吸收的能量可表达为 $\omega \varepsilon_2(\omega) \varepsilon_0 \bar{E}^2$, 其中, ε_0 表示真空中介电常数, \bar{E} 表示光波平均能量。图 14 中, 金刚石复介电常数的虚数部分 Im 仅在 < 250 nm 范围内存在, 说明金刚石对此波段内光波有较大吸收。

计算得到金刚石吸收光谱, 如图 15 所示, 横坐标表示波长, 纵坐标表示吸收系数, 吸收曲线仅在 < 250 nm 范围内存在。此波段和图 14 中表示对光波吸收的灰色反射率曲线、蓝色复折射率衰减系数 k 曲线和紫色复介电常数虚部曲线对应的波段范围一致, 在 > 250 nm 范围内均为 0, 由此可知, 金刚石对 < 250 nm 波段内的光波将有较大吸收。

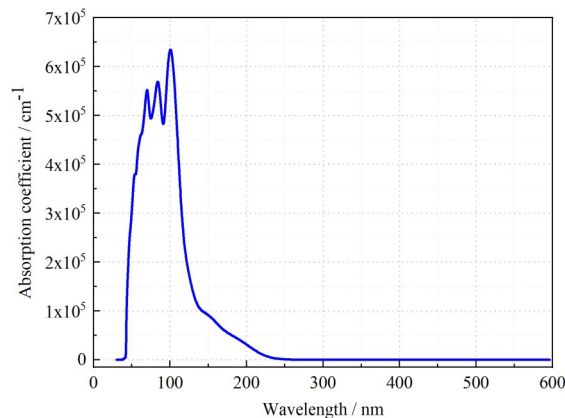


图 15 金刚石的吸收光谱

Fig. 15 Absorption spectra of diamond

5.2 金刚石晶体透光范围内多声子吸收分析

金刚石光谱透光范围为 0.23~2.5 μm 及 6 μm 以上^[1,69], 2.5~6 μm 波段的吸收峰主要与金刚石晶格振动有关, 但纯净的金刚石结构不存在单声子吸收^[23,66], 因此该波段内的吸收峰由多声子吸收引起。2.5~3.75 μm 波段内的光谱吸收主要由金刚石三声子吸收引起, 对应的吸收系数较小; 3.75~6 μm 波段内的吸收由较强的双声子组合引起^[15], 即一个振动模式在原子上诱导产生电荷, 另一个振动模式将会因其感应电荷的振动, 而产生偶极矩耦合到辐射场中^[63], 对应的吸收系数比三声子吸收系数大^[24]。

基于实验获得的声子谱, Vogelgesang 等^[24]对 4.3~5.6 μm 范围内的双声子吸收机理进行了实验研究。本研究利用计算得到的声子谱, 对金刚石晶体光谱区约 3.8~6 μm 内的双声子吸收进行了理论分析, 可为该区

域吸收机理及控制提供参考。根据图9所示的声子谱, 整理得到不同高对称点处声子支的振动频率和相关实验的振动频率, 如表5所示。

表5 金刚石声子谱高对称点的声子频率及相关实验值^[23,24,58](单位 cm^{-1})

Table 5 Phonon frequencies at high symmetry points and related experimental values^[23,24,58] (unit cm^{-1})

对称点及晶向	声子支代号	参考 ^[24]	参考 ^[23]	参考 ^[58]	本研究计算值
G	G(O)	1332.4±0.01	1332.5±1		1315±1
X<1 0 0>	L(A、O)	1170	1191±3	1184±21	1212±1
	TO	1088	1072±2	1072±26	1086±1
	TA	786	829±2	807±32	788±1
L<1 1 1>	LO	1245	1256±4	1242±37	1261±1
	TO	1208	1220±2	1210±37	1221±1
	LA	1009	1033±2	1035±32	1065±1
	TA	572	553±2	552±16	550±1
K<1 1 0>	Σ_1 O	1236	1239±2	1232±27	1245±1
	Σ_2 O	1112	1111±1	1110±21	1106±1
	Σ_3 O	1051	1042±2	1046±21	1069±1
	Σ_1 A	986	992±3	1009±16	1019±1
	Σ_3 A	982	978±1	972±16	983±1
	Σ_4 A	748	764±4	765±21	752±1
W<2 1 0>	L(A、O)	1164	1146±1	1168±53	1177±1
	TO	1012	1019±3	993±53	1006±1
	TA	915	918±12	918±11	922±1

金刚石拉曼频移实验数值为 1332.5 cm^{-1} ($\sim 7.5 \mu\text{m}$)^[60], 其对应的双声子为 2665 cm^{-1} ($\sim 3.75 \mu\text{m}$), 双声子的作用范围可将 $3.75\sim 6 \mu\text{m}$ 波段全部覆盖。但当波长超过 $5 \mu\text{m}$ 时, 将会涉及远离高对称点的低能量声学支作用, 吸收系数将从最大值降低到 0.5 cm^{-1} 左右^[66], 吸收系数较小。因此, 这里仅讨论了双声子作用范围内 $3.75\sim 6 \mu\text{m}$ 光谱区的吸收机理。

根据能量守恒和准动量守恒, 双声子吸收满足表达式

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2, \quad (6)$$

式中: ω_0 为吸收波长的频率, ω_1 、 ω_2 为声子频率, 具体组合根据相应的选择规则而定^[70], 计算得到部分双声子组合、对应波长和吸收系数, 如表6所示。

表6 金刚石高对称点双声子吸收组合、吸收波长和文献[66]吸收系数

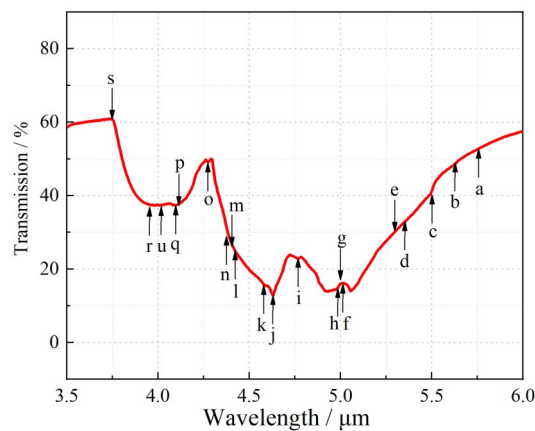
Table 6 Dual-phonon absorption combination, absorption wavelength and absorption coefficient of reference [66]

编号	声子组合	波数/ cm^{-1}	波长/ μm	吸收系数 ^[66] / cm^{-1}
a	Σ_3 A+ Σ_4 A	1735	5.76	1.79
b	Σ_1 A+ Σ_4 A	1771	5.65	2.34
c	LO(L)+TA(L)	1811	5.52	3.24
d	Σ_2 O+ Σ_4 A	1858	5.38	4.98
e	TO(X)+TA(X)	1874	5.34	5.43
f	Σ_1 O+ Σ_4 A	1997	5.01	10.60

Continued

编号	声子组合	波数/cm ⁻¹	波长/ μm	吸收系数 ^[66] /cm ⁻¹
g	L(X)+TA(X)	2000	5.00	10.74
h	$\Sigma_1\text{A}+\Sigma_3\text{A}$	2002	4.99	10.65
i	$\Sigma_2\text{O}+\Sigma_3\text{A}$	2089	4.79	7.65
j	$\Sigma_2\text{O}+\Sigma_3\text{O}$	2175	4.60	11.06
k	L(W)+TO(W)	2183	4.58	10.05
l	L(X)+TO(X)	2298	4.35	5.41
m	$\Sigma_1\text{O}+\Sigma_3\text{O}$	2314	4.32	3.01
n	LO(L)+LA(L)	2326	4.30	2.37
o	$\Sigma_1\text{O}+\Sigma_2\text{O}$	2351	4.25	2.56
p	2L(X)	2424	4.12	4.17
q	2TO(L)	2442	4.09	4.38
u	LO(L)+TO(L)	2482	4.03	4.32
r	2LO(L)	2522	3.92	4.33
s	2O(G)	2630	3.80	0.74

表6中,编号为g的L(X)+TA(X)表示在高对称X点方向上,L和TA振动模式的振动频率相加,对相应的波长(图16中g点波长)进行能量分配吸收。计算得到吸收系数最大值位于4.60 μm 处,即图16中j点,与文献[66]报道的4.63 μm 接近。表6中的双声子吸收组合虽然不能解释此波段范围内所有波长的吸收机理,但仍能够对大多数吸收峰进行解释,目前其他组合分配仍存在分歧,将它们分辨开将远超本研究的范围,在此不作介绍。

图16 金刚石3.5~6 μm 处透射光谱曲线Fig. 16 Transmission spectra of diamond at 3.5 - 6 μm

这里分析了金刚石非光谱区域内短波吸收机理;且利用计算得到声子谱,对金刚石光谱区3.5~6 μm 波段内的双声子吸收机理进行了分析,给出了双声子吸收组合、对应的波长和吸收系数,可为金刚石拉曼激光波长拓展提供最佳的输出晶向。

6 结 论

本研究对金刚石晶体晶格参数、能带结构、态密度和声子谱等进行了系统地理论计算,分析了金刚石结构特征、频谱、能带间隙及电子分布特性。在此基础上,开展了金刚石晶体光谱分析,考虑了电子运动态

及电场方向对能带间隙的影响。金刚石晶体在 $\langle 100 \rangle$ 晶向上易受干扰改变活性, 在 $\langle 111 \rangle$ 晶向上最稳定, 可为金刚石拉曼激光降低阈值、提升转换效率提供最佳入射晶向; 列出了金刚石全部本征振动模式及相应的频率, 并研究了光谱区域内多声子吸收机理, 为使用金刚石拉曼介质拓展波长、提升功率的拉曼激光提供最佳输出晶向。从理论上分析了金刚石碳原子电子轨道、核外电子排布及电子运动状态, 计算得到金刚石全部振动模式(共24种)及其本征频率, 给出了金刚石多声子吸收对应的振动模式组合、波长和吸收系数, 可为金刚石拉曼激光效率提升、波长拓展提供理论基础。

参考文献:

- [1] Williams R J, Nold J, Strecker M, *et al.* Efficient Raman frequency conversion of high-power fiber lasers in diamond [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2015, 9(4): 405-411.
- [2] Pashinin V P, Ralchenko V G, Bolshakov A P, *et al.* External-cavity diamond Raman laser performance at 1240 nm and 1485 nm wavelengths with high pulse energy [J]. *Laser Physics Letters*, 2016, 13(6): 065001.
- [3] Friel I, Geoghegan S L, Twitchen D J, *et al.* Development of high quality single crystal diamond for novel laser applications [C]. *Optics and Photonics for Counterterrorism and Crime Fighting VI and Optical Materials in Defence Systems Technology VII*, Toulouse, France, SPIE, 2010, 7838: 340-347.
- [4] Balmer R S, Brandon J R, Clewes S L, *et al.* Chemical vapour deposition synthetic diamond: Materials, technology and applications [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(36): 364221.
- [5] Savitski V G, Reilly S, Kemp A J. Steady-state Raman gain in diamond as a function of pump wavelength [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2013, 49(2): 218-223.
- [6] Sabella A, Piper J A, Mildren R P. 1240 nm diamond Raman laser operating near the quantum limit [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(23): 3874-3876.
- [7] Yang X Z, Feng Y. Diamond Raman lasers for sodium guide star [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2020, 37(4): 447-455.
杨学宗, 冯衍. 金刚石拉曼钠导星激光器技术研究进展 [J]. 量子电子学报, 2020, 37(4): 447-455.
- [8] Černý P, Zverev P G, Jelínková H, *et al.* Efficient Raman shifting of picosecond pulses using BaWO₄ crystal [J]. *Optics Communications*, 2000, 177(1/2/3/4/5/6): 397-404.
- [9] Findeisen J, Eichler H J, Peuser P, *et al.* Diode-pumped Ba(NO₃)₂ and NaBrO₃ Raman lasers [J]. *Applied Physics B*, 2000, 70(2): 159-162.
- [10] Lin H Y, Huang X H, Sun D, *et al.* Passively Q-switched multi-wavelength Nd: YVO₄ self-Raman laser [J]. *Journal of Modern Optics*, 2016, 63(21): 2235-2237.
- [11] Kaminskii A A, Ueda K I, Eichler H J, *et al.* Tetragonal vanadates YVO₄ and GdVO₄ - new efficient $\chi^{(3)}$ -materials for Raman lasers [J]. *Optics Communications*, 2001, 194(1-3): 201-206.
- [12] Mochalov I V. Laser and nonlinear properties of the potassium gadolinium tungstate laser crystal KGd(WO₄)₂: Nd³⁺-(KGW: Nd) [J]. *Optical Engineering*, 1997, 36(6): 1660-1669.
- [13] Basiev T T, Sobol A A, Zverev P G, *et al.* Raman spectroscopy of crystals for stimulated Raman scattering [J]. *Optical Materials*, 1999, 11(4): 307-314.
- [14] Martineau P M, Gaukroger M P, Guy K B, *et al.* High crystalline quality single crystal chemical vapour deposition diamond [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(36): 364205.

- [15] Sabella A, Piper J A, Mildren R P. Diamond Raman laser with continuously tunable output from 3.38 to 3.80 μm [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(13): 4037-4040.
- [16] Demetriou G, Kemp A J, Savitski V. 100 kW peak power external cavity diamond Raman laser at 2.52 μm [J]. *Optics Express*, 2019, 27(7): 10296-10303.
- [17] Williams R J, Spence D J, Lux O, *et al.* High-power continuous-wave Raman frequency conversion from 1.06 μm to 1.49 μm in diamond [J]. *Optics Express*, 2017, 25(2): 749-757.
- [18] Heinzig M, Walbaum T, Williams R J, *et al.* High-power single-pass pumped diamond Raman laser [C]. *Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics*, Munich, Germany, IEEE, 2017.
- [19] Antipov S, Sabella A, Williams R J, *et al.* 1.2 kW quasi-steady-state diamond Raman laser pumped by an $M^2 = 15$ beam [J]. *Optics Letters*, 2019, 44(10): 2506-2509.
- [20] Shao Z H, Li X X, Shen Y J, *et al.* Wavelength-tunable diamond Raman laser at $\sim 2.5 \mu\text{m}$ [J]. *Laser Physics Letters*, 2021, 18(7): 075001.
- [21] Dean P J, Lightowers E C, Wight D R. Intrinsic and extrinsic recombination radiation from natural and synthetic aluminum-doped diamond [J]. *Physical Review*, 1965, 140(1A): A352-A368.
- [22] Mehl M J, Pickett W E. Zone-center Raman active modes in cubic and hexagonal diamond [C]. *Conference on Raman Scattering, Luminescence and Spectroscopic Instrumentation in Technology*, Los Angeles, USA, SPIE, 1989.
- [23] Klein C A, Hartnett T M, Robinson C J. Critical-point phonon frequencies of diamond [J]. *Physical Review B*, 1992, 45(22): 12854-12863.
- [24] Vogelgesang R, Alvarenga A D, Kim H, *et al.* Multiphonon Raman and infrared spectra of isotopically controlled diamond [J]. *Physical Review B*, 1998, 58(9): 5408-5416.
- [25] Wu B R, Xu J A. Total energy calculations of the lattice properties of cubic and hexagonal diamond [J]. *Physical Review B*, 1998, 57(21): 13355-13358.
- [26] Wu B R. Structural and vibrational properties of the 6H diamond: First-principles study [J]. *Diamond and Related Materials*, 2007, 16(1): 21-28.
- [27] Fu Z J, Ji G F, Chen X R, *et al.* First-principle calculations for elastic and thermodynamic properties of diamond [J]. *Communications in Theoretical Physics*, 2009, 51(6): 1129-1134.
- [28] Huang E P. High-temperature and pressure Raman spectroscopy of diamond [J]. *Materials Letters*, 2010, 64(5): 580-582.
- [29] Yue S Y, Qin G Z, Zhang X L, *et al.* Thermal transport in novel carbon allotropes with sp^2 or sp^3 hybridization: An *ab initio* study [J]. *Physical Review B*, 2017, 95(8): 085207.
- [30] Zhou J H, Li D H. The phonon transport properties in cubic graphene with entirely sp^2 hybridization state [J]. *Physics Letters A*, 2021, 404: 127410.
- [31] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics* [M]. 8th edition. Hoboken, USA: Wiley, 2005: 17-18, 36-38, 95-104, 161-180.
- [32] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. *Physical Review*, 1964, 136(3B): B864-B871.
- [33] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Physical Review*, 1965, 140(4A): A1133-A1138.
- [34] Wang L L, Wan Q, Hu W J, *et al.* The local states density and band structure of diamond and graphite studied by first principles molecular dynamics [J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2010, 27(6): 735-738.
王丽莉, 万强, 胡文军, 等. 金刚石与石墨局域态密度和能带结构的第一原理分析 [J]. *计算机与应用化学*, 2010, 27(6): 735-738.
- [35] Straumanis M E, Aka E Z. Precision determination of lattice parameter, coefficient of thermal expansion and atomic weight of carbon in Diamond¹ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(12): 5643-5646.

- [36] Spehar J. Diamonds (atomic structure and properties) [J]. *IEEE Potentials*, 1991, 10(4): 9-12.
- [37] Sheng X L, Yan Q B, Ye F, *et al.* T-carbon: A novel carbon allotrope [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(15): 155703.
- [38] Huang K, Han R Q. *Solid State Physics* [M]. Beijing: Higher Education Press, 1988: 9-10, 10-15, 101-102, 242-243, 437-440.
黄 昆, 韩汝琦. 固体物理学 [M] 北京: 高等教育出版社, 1988: 9-10, 10-15, 101-102, 242-243, 437-440.
- [39] Bai Z X, Yang X Z, Chen H, *et al.* Research progress of high-power diamond laser technology [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2020, 49(12): 1-13.
白振旭, 杨学宗, 陈 晖, 等. 高功率金刚石激光技术研究进展 [J]. 红外与激光工程, 2020, 49(12): 1-13.
- [40] Qin S. *Fundamentals of Crystallography* [M]. Beijing: Peking University Press, 2004: 22-24.
秦 善. 晶体学基础 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2004: 22-24.
- [41] Gao S P. Band gaps and dielectric functions of cubic and hexagonal diamond polytypes calculated by many-body perturbation theory [J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2015, 252(1): 235-242.
- [42] Barnard A S, Russo S P, Snook I K. Comparative Hartree-Fock and density-functional theory study of cubic and hexagonal diamond [J]. *Philosophical Magazine B*, 2002, 82(17): 1767-1776.
- [43] Philipp H R, Taft E A. Optical properties of diamond in the vacuum ultraviolet [J]. *Physical Review*, 1962, 127(1): 159-161.
- [44] Phillip H R, Taft E A. Kramers-Kronig analysis of reflectance data for diamond [J]. *Physical Review*, 1964, 136(5A): A1445-A1448.
- [45] Zhao L, Xie Y Z, Chen R H, *et al.* Analysis on defect formation energy and band structure of C, N Co-doped anatase TiO₂ [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2018, 47(12): 2663-2668.
赵 林, 谢艳招, 陈日华, 等. C、N 共掺锐钛矿 TiO₂ 的缺陷形成能和能带结构分析 [J]. 人工晶体学报, 2018, 47(12): 2663-2668.
- [46] Samantaray C B, Sim H, Hwang H. The electronic structures and optical properties of BaTiO₃ and SrTiO₃ using first-principles calculations [J]. *Microelectronics Journal*, 2005, 36(8): 725-728.
- [47] Cai M Q, Yin Z, Zhang M S. First-principles study of optical properties of Barium titanate [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(14): 2805-2807.
- [48] Salehpour M R, Satpathy S. Comparison of electron bands of hexagonal and cubic diamond [J]. *Physical Review B*, 1990, 41(5): 3048-3052.
- [49] Li X Z, Gómez-Abal R, Jiang H, *et al.* Impact of widely used approximations to the G_0W_0 method: An all-electron perspective [J]. *New Journal of Physics*, 2012, 14(2): 023006.
- [50] Bohr N. LXXIII. On the constitution of atoms and molecules [J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1913, 26(151): 857-875.
- [51] Huang Y Y. *Atomic Physics Tutorial* [M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2012: 117-122.
黄永义. 原子物理学教程 [M] 西安: 西安交通大学出版社, 2012: 117-122.
- [52] Department of inorganic chemistry D U T. *Inorganic Chemistry* [M]. 5th edition. Beijing: Higher Education Press, 2006: 244-247.
大连理工大学无机化学教研室. 无机化学 [M]. 第 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 244-247.
- [53] Sharma G. Carbon allotropes: Metal-complex chemistry, properties and applications [J]. *MRS Bulletin*, 2020, 45(8): 678.
- [54] Simmons J H, Potter K S. *Optical Materials* [M]. San Diego, USA: Academic Press, 2000: 106-110.
- [55] Jones R, King T. Calculation of local density of states at defects in diamond and silicon [J]. *Physica B+C*, 1983, 116(1-3): 72-75.
- [56] Ward A, Broido D A, Stewart D A, *et al.* *Ab initio* theory of the lattice thermal conductivity in diamond [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(12): 125203.

- [57] Sparavigna A. Influence of isotope scattering on the thermal conductivity of diamond [J]. *Physical Review B*, 2002, 65(6): 064305.
- [58] Warren J L, Yarnell J L, Dolling G, *et al.* Lattice dynamics of diamond [J]. *Physical Review*, 1967, 158(3): 805-808.
- [59] Sham L J. Electronic contribution to lattice dynamics in insulating crystals [J]. *Physical Review*, 1969, 188(3): 1431-1439.
- [60] Occelli F, Loubeyre P, LeToullec R. Properties of diamond under hydrostatic pressures up to 140 GPa [J]. *Nature Materials*, 2003, 2(3): 151-154.
- [61] Ager J W, Veirs D K, Rosenblatt G M. Spatially resolved Raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition [J]. *Physical Review B*, 1991, 43(8): 6491-6499.
- [62] Maezono R, Ma A, Towler M D, *et al.* Equation of state and Raman frequency of diamond from quantum Monte Carlo simulations [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(2): 025701.
- [63] Lax M, Burstein E. Infrared lattice absorption in ionic and homopolar crystals [J]. *Physical Review*, 1955, 97(1): 39-52.
- [64] Li Z, Pan W. Lattice dynamical properties and thermal transport properties of CeO₂: A first-principle study [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(2): 510-514.
李正, 潘伟. CeO₂的晶格动力学性质和热输运性质的第一性原理计算 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49(2): 510-514.
- [65] Savitski V G, Friel I, Hastie J E, *et al.* Characterization of single-crystal synthetic diamond for multi-watt continuous-wave Raman lasers [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2012, 48(3): 328-337.
- [66] Mildren R P. *Intrinsic Optical Properties of Diamond* // Mildren R P, Rabeau J R. *Optical Engineering of Diamond* [M]. Hoboken, USA: Wiley, 2013.
- [67] Clark C D, Dean P J, Harris P V. Intrinsic edge absorption in diamond [J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A (Mathematical and Physical Sciences)*, 1964, 277(1370): 312-329.
- [68] Zhang Z Z, Zhang C H, Yan W J, *et al.* Influence of doping on photoelectric properties of new two-dimensional material phosphorene [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2021, 38(1): 108-115.
张忠政, 张春红, 闫万珺, 等. 掺杂对新型二维材料磷烯光电性质的影响 [J]. *量子电子学报*, 2021, 38(1): 108-115.
- [69] Li Y Q, Bai Z X, Chen H, *et al.* Eye-safe diamond Raman laser [J]. *Results in Physics*, 2020, 16: 102853.
- [70] Birman J L. *Theory of Crystal Space Groups and Infra-red and Raman Lattice Processes of Insulating Crystals* // Birman J L. *Theory of Crystal Space Groups and Lattice Dynamics* [M]. Berlin, Germany: Springer, 1974: 92-95, 272-282.