

## 含羟基结构熔石英光电性质的第一性原理研究\*

石彦立<sup>1)2)</sup> 韩伟<sup>3)</sup> 卢铁城<sup>1)†</sup> 陈军<sup>2)‡</sup>

1) (四川大学物理科学与技术学院, 成都 610065)

2) (北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

3) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2013年9月2日收到; 2014年1月21日收到修改稿)

熔石英是高功率激光装置中广泛使用的激光透镜材料. 采用第一性原理结合平面波赝势方法, 研究了熔石英材料中羟基结构的生成模式, 系统计算了材料的电子态密度、差分电荷密度、原子电荷布居分布, 分析了包含羟基熔石英材料的光学跃迁模式. 研究表明: 熔石英中的三配位硅原子缺陷在禁带中生成了两条缺陷能级, 分别位于7.8和8.8 eV; 研究还发现氢原子与五配位硅原子发生相互作用生成羟基结构, 该反应还使三配位硅原子的杂化方式由 $sp^2$ 变为 $sp^3$ , 这种羟基结构会影响体系的电子结构, 使原有的7.8和8.8 eV缺陷能级消失, 并在费米面上生成一条半占据态缺陷能级, 引起激发能为6.2 eV的光学跃迁.

关键词: 熔石英, 羟基, 第一性原理, 电子结构

PACS: 31.15.A-, 71.15.Mb, 42.70.-a, 61.72.J-

DOI: 10.7498/aps.63.083101

## 1 引言

熔石英又称石英玻璃或二氧化硅玻璃. 熔石英材料由于在355 nm波长(三倍频)具有较高的激光损伤阈值, 在高功率激光装置<sup>[1,2]</sup>中被广泛用作激光透射材料<sup>[3]</sup>. 然而, 激光辐照会导致材料产生致密、熔化、喷射、裂纹和坑洞等激光诱导损伤<sup>[4]</sup>, 使材料的光学透过性能严重下降. 研究发现, 在多次低于激光损伤阈值的激光辐照后, 熔石英器件表面仍然会出现裂纹和坑洞等激光诱导损伤现象<sup>[5,6]</sup>, 损伤随着激光辐照次数的增加而加剧, 直至器件失效. 因此, 研究熔石英材料激光诱导损伤的内在机制, 对提升熔石英激光透射器件的工作寿命具有重要意义.

点缺陷是导致熔石英材料激光吸收的重要因素, 因而成为研究关注的重点. 熔石英材料中的点缺陷可分为两类. 第一类是本征点缺陷, 熔石英的本征点缺陷通常由氧原子的分布

异常造成的, 包括 $E'$ 心( $\equiv Si\cdot$ )非桥氧心( $\equiv SiO\cdot$ )过氧自由基( $\equiv SiOO\cdot$ )硅—硅键( $\equiv Si-Si\equiv$ )过氧链( $\equiv SiOOSi\equiv$ )等, 这些本征缺陷导致了光学吸收<sup>[7,8]</sup>. 其中 $E'$ 心由于在5.8 eV附近具有强烈的吸收被广泛关注<sup>[9]</sup>.  $E'$ 心有多种构型, 如:  $E'_\gamma$ ,  $E'_\alpha$ ,  $E'_\beta$ 等<sup>[10-12]</sup>, 其共同的特点是包含带悬挂键的 $sp^3$ 杂化三配位硅原子. 第二类是杂质点缺陷, 包括H, Fe, Ce和Cl等杂质缺陷. H杂质是熔石英制备过程中不可避免的杂质缺陷. 不同的制备工艺引起不同的氢杂质浓度, 如用氢氧水解化学气相沉积方法制备出的熔石英样品含有约1000 ppm ( $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ )的羟基, 而用氧氩化学气相沉积方法制备出的熔石英样品则几乎不含羟基. 然而, H杂质的引入对熔石英光学性质的影响缺乏系统研究. 在实验方面, 研究发现向熔石英注入氢气能有效提高在深紫外区(光子能量大于4 eV)的透过率<sup>[13-18]</sup>. 其机制是氢分子与熔石英本征点缺陷发生化学反应, 消除部分本征点缺陷, 反应式

\* 国家自然科学基金(批准号: 1172048)和国防基础科学研究计划(批准号: B1520132013)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lutiecheng@vip.sina.com

‡ 通讯作者. E-mail: jun\_chen@iapcm.ac.cn

分别为:  $\equiv\text{Si}\cdot+\text{H}_2\rightarrow\equiv\text{SiH}+\text{H}^0$ ;  $\equiv\text{Si}\cdot+\text{H}_0\rightarrow\equiv\text{SiH}$ ;  $\equiv\text{SiO}\cdot+\text{H}_2\rightarrow\equiv\text{SiOH}+\text{H}^0$ ;  $\equiv\text{SiO}\cdot+\text{H}_0\rightarrow\equiv\text{SiOH}$ ;  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv+\text{H}_2\rightarrow 2\equiv\text{SiH}$ . 另外, 研究发现熔石英中的氢分子会缓慢分解 Si—O 键, 反应式为:  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv+\text{H}_2\rightarrow\equiv\text{SiH}+\equiv\text{SiOH}$ . 该反应会导致熔石英的通信光纤红外透过率下降<sup>[19]</sup>. 有意思的是, 也有研究发现该反应容易发生在熔石英的三元环或四元环位置并破坏环结构<sup>[20]</sup>. 由于三元环和四元环容易在激光诱导下产生缺陷结构, 因此该反应可以提升材料的激光损伤阈值. 此外, 还有研究<sup>[21]</sup>发现熔石英中的氢分子会在激光辐照下与 Si—O—Si 键发生光致还原反应 (photo-reduction), 生成的间隙水分子会挤压熔石英原子结构而生成微小裂纹, 反应式为:  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv+\text{H}_2\rightarrow\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv+\text{H}_2\text{O}$ .

理论研究方面, 由于熔石英结构复杂, 对熔石英中 H 杂质缺陷的理论计算较少. 目前的研究主要是针对石英晶体中 H 杂质缺陷. Yokozawa 和 Miyamoto<sup>[22]</sup>对石英晶体中的 H 杂质进行了第一性原理研究, 发现在带正电荷的系统下, 氢原子与桥接氧原子形成 Si—(OH<sup>+</sup>)—Si 结构; 在带负电荷的系统下, 氢原子与硅原子形成 Si—H—结构; 在中性系统下, 氢原子则不与硅氧原子成键. Blochl<sup>[23]</sup>研究了氢原子对石英晶体氧空位缺陷的影响, 对可能产生的氢原子-氧空位复合缺陷结构做了系统的研究. 在熔石英方面, Godet 和 Pasquarello<sup>[24]</sup>采用第一性原理研究发现熔石英中的 H 杂质缺陷构型与石英晶体中的相同.

熔石英是一种无序结构的玻璃材料, 且不具有周期性, 其微观结构为硅氧原子构成的随机网络结构. 建立熔石英第一性原理计算模型必须考虑到模型的合理性以及计算条件的限制. 早期对熔石英的第一性原理研究主要关注各种本征点缺陷的微观结构, 因此多采用团簇模型. Pacchioni 和 Ferrario<sup>[25]</sup>采用了一个 Si<sub>14</sub>O<sub>16</sub>H<sub>26</sub> 的团簇模型来构建 E' 心的结构 (用氢原子饱和团簇周围的断键), 发现了两种 E' 心的激发机制, 计算得出的激发能约为 5.8—6.0 eV, 证明了实验中发现的 E' 心的 5.8 eV 吸收带. 然而, 团簇模型只研究了缺陷周围的几十个原子, 因此并不能反映周边的随机网络结构对缺陷的影响. 第二种方法是嵌入式团簇模型方法. 这种方法用量子力学处理缺陷的结构, 而用经典理论处理缺陷周边的结构, 这样能在节约计算资源的同时做到对周边结构的考虑. Giordano 等<sup>[26]</sup>采用了

嵌入式团簇模型构造了熔石英表面的 E' 心和非桥氧心缺陷, 计算得到了与实验结果符合很好的光学吸收谱. 第三种方法是采用周期性模型, 周期性模型需要足够大以反映实际的非周期性结构. 通常采用经典分子动力学或蒙特卡罗方法 (Monte Carlo bond-switching method) 来建立熔石英随机网络结构的周期性模型, 然后采用第一性原理计算相关性质. 用经典分子动力学熔化石英晶体模型再冷却的方法被广泛地用来生成熔石英模型. Donadio 等<sup>[27]</sup>用 van Beest 经验势进行分子动力学模拟获得了一个包含 95 个原子的周期性熔石英模型, 并且在接下来的第一性原理计算中模拟了熔石英本征缺陷 Si—Si 键的两种演化方式, 验证了实验中的观测结果. 第一性原理分子动力学方法也被用于生成熔石英模型, 该方法将熔化石英晶体再冷却的整个模拟过程都用量子力学方法处理, 然而对计算条件的要求较高. Sarnthein 等<sup>[28]</sup>采用该方法生成了与实验值符合很好的熔石英模型.

本文首先采用经典分子动力学熔化再冷却的方法生成包含 192 个原子的熔石英模型, 然后采用第一性原理进行结构优化, 研究氢原子在熔石英中生成羟基结构的模式, 并分析羟基结构对熔石英电子结构、电荷性质和光学跃迁性质带来的影响. 首先, 研究发现熔石英中的三配位硅原子具有 sp<sup>2</sup> 的杂化方式并导致两条缺陷能级, 是一种与 E' 心缺陷不同的三配位硅原子缺陷; 其次, 发现了一种新的羟基结构的生成模式, 即氢原子与五配位硅原子反应生成羟基结构, 该反应使三配位硅原子的杂化方式由 sp<sup>2</sup> 变为 sp<sup>3</sup>; 最后, 研究发现羟基结构的生成显著改变熔石英的电子结构以及光学跃迁模式.

## 2 模型与方法

首先运用经典分子动力学方法, 对石英晶体采用“熔化→再冷却”的方法生成熔石英模型. 初始结构采用石英晶体 beta-cristobalite 相 (立方结构, 空间群 *Fd3m*) 的 2 × 2 × 2 超胞, 模型为立方结构, 边长 14.32 Å, 密度 2.17 g/cm<sup>3</sup>. 模型包含 192 个原子, 其中硅原子 64 个, 氧原子 128 个. 经典分子动力学模拟在 lammmps 软件下进行, 采用 NPT 系综. 原子间相互作用势采用 tersoff 三体势, 势参数取自 Mumetoh 等<sup>[29]</sup>的报道. 该类势模型和势参数已经广泛运用于对 SiO<sub>2</sub> 的模拟研究<sup>[29]</sup>. 经过测试, 在选择势模型和势参数下, 5000 K 是在模拟的时间

尺度内能让模型充分熔化的最低熔化温度,在测试后将模拟过程定为在 0.75 ns 内从 300 K 升温至 5000 K,然后再在 0.75 ns 内降至 300 K,升温降温速率都为  $6.27 \times 10^{12}$  K/s,时间步长取为 0.5 fs,最后得到熔石英的随机网络结构周期性模型.然后,在该模型的基础上用第一性原理方法进行结构优化.

本文的第一性原理计算运用了平面波基组赝势方法的 Vienna *ab initio* simulation package (VASP) 软件,使用广义梯度近似 (generalized gradient approximation) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 作为交换关联函数.平面波截断能为 400 eV.布里渊区采用  $2 \times 2 \times 2$  的  $k$  点网络,能量收敛标准采用  $10^{-4}$  eV;在结构优化计算中,每个原子的力收敛精度为 0.02 eV/Å;为了获得精确的禁带宽度,使用了 HSE06 杂化交换关联计算熔石英的电子结构.

我们发现结构优化后的熔石英模型由立方结构变成三斜结构,三个轴向间夹角分别为  $93.5^\circ$ ,  $93.0^\circ$  和  $90.0^\circ$ ,三个轴向边长分别为 14.16, 14.01 和 14.42 Å,模型密度为  $2.24 \text{ g/cm}^3$ ,与实验值  $2.20 \text{ g/cm}^3$  非常接近.熔石英模型如图 1 所示.模型中硅氧原子按随机网络结构以  $\text{SiO}_4$  正四面体结构单元角角相连地分布,没有出现边边相连的  $\text{SiO}_4$  单元.大部分硅氧原子按正常的化学配位数与周围原子相连,即一个硅原子连四个氧原子,一个氧原子连两个硅原子.由于熔石英模型是由液态冷却得到的,模型中存在少量的失配原子,失配原子共 8 个,占总原子数的 4.2%.其中包括三配位硅原子 1 个,三配位氧原子 3 个,以及五配位硅原子 4 个.失配硅原子数占硅原子总数的 7.8%,而失配氧原子数占氧原子总数的 2.3%.

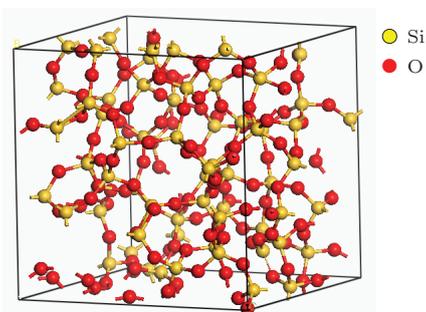


图 1 (网刊彩色) 熔石英理论计算模型

进一步对模型进行了径向分布函数 (radial distribution function)、键长以及键角的分析,得到

结果与文献 [28] 报道符合.图 2 显示了模型的径向分布函数 (1.5—2.0 Å 的峰为 Si—O 键长的分布,2.0 到 3.0 Å 的峰为 Si—Si 间距和 O—O 间距的混合峰.Si—O 主峰右侧的小峰是由模型中的五配位硅原子以及三配位氧原子引起的,这两种配位数缺陷中 Si—O 原子间距大于平均值.表 1 [28,30,31] 列出了熔石英模型中 Si—O 平均键长和键角.图 3 显示了熔石英模型中键长和键角的分布.从表 1 中可看出,模型的平均键长为 1.64 Å,与实验值 1.61 Å 相比略大 (相差 2%).从键长分布图 (图 3 (b)) 中可看出,键长分布的主峰是一个宽度约 0.1 Å 的尖锐峰,中心位于 1.64 Å 附近.在主峰右侧仍然可看到一系列的小峰,来自五配位硅原子以及三配位氧原子的键长分布.在主峰左侧有来自三配位硅原子键长分布的小峰.从表 1 中的平均键角来看 O—Si—O 平均键角为  $109.07^\circ$ , Si—O—Si 平均键角为  $141.58^\circ$ ,两种键角的平均值都与实验值符合良好.其中 O—Si—O 键角是熔石英  $\text{SiO}_4$  正四面体结构单元内部的键角,反映熔石英网络结构的短程有序性.而  $109.07^\circ$  的键角平均值和键角分布的尖锐主峰都证明模型符合这样的结构规律.在 O—Si—O 键角分布图中 (图 3 (a)) 还可以看出配位数缺陷的特征峰:五配位硅原子由于不属于  $\text{SiO}_4$  正四面体结构单元,其 O—Si—O 键角分布较宽,在主峰两侧都有分布,最大键角接近  $180^\circ$ ;三配位硅原子的三个 O—Si—O 键角分布在  $120^\circ$  附近.从图 3 (a)

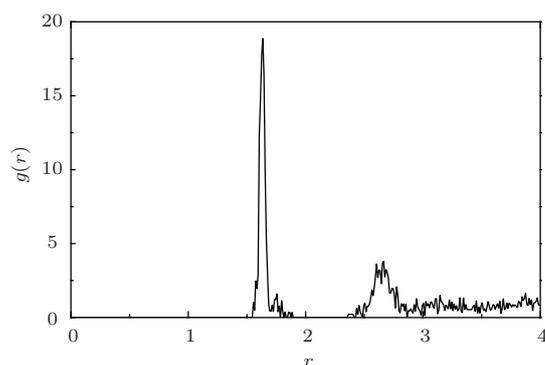


图 2 熔石英模型的径向分布函数

表 1 熔石英模型的平均键长和平均键角

	本文结果	模拟值 [28]	实验值
平均键长/Å	1.64	1.62	1.61 [30]
O—Si—O 平均键角/ $^\circ$	109.07	109	
Si—O—Si 平均键角/ $^\circ$	141.58	136	140—150 [31]

中可知Si—O—Si键角的分布大约从 $100^\circ$ 至 $180^\circ$ . Si—O—Si键中的氧原子是 $\text{SiO}_4$ 结构单元间的桥接氧原子, 而 $\text{SiO}_4$ 结构单元的连接方式所受限制很小, 因此Si—O—Si键角的分布具有较高的灵活性, 反映出熔石英网络结构的长程无序性.

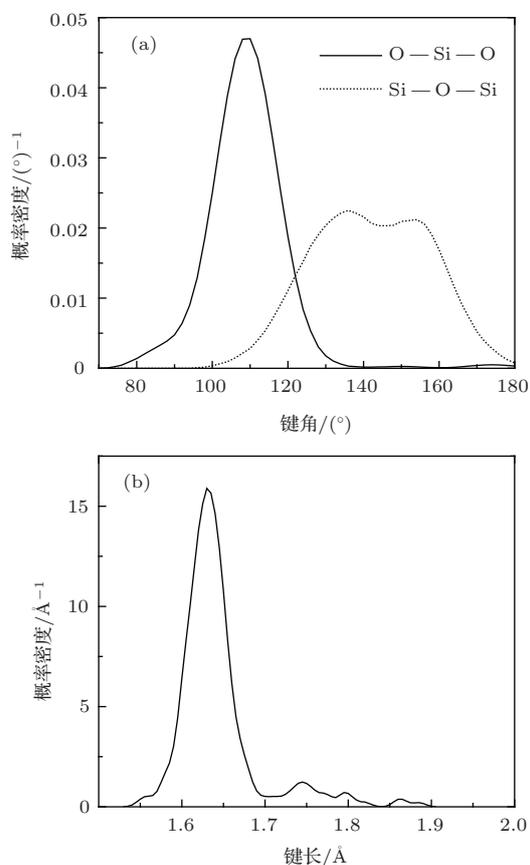


图3 键角和键长分布 (a) 键角分布; (b) 键长分布

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 熔石英模型的电子结构

首先我们对熔石英模型的电子结构进行计算, 以研究熔石英模型中配位数缺陷对电子结构的影响. 对电子态密度(DOS)的计算中, 我们采用了HSE06方法<sup>[32]</sup>以修正采用密度泛函理论方法对禁带宽度的计算误差. 在已有文献的报道中, HSE06方法在对多种材料的计算中得到了验证<sup>[33]</sup>, 计算得到的材料禁带宽度与实验结果符合很好. 本文采用PBE方法计算得到模型禁带宽度为3.6 eV, 而采用HSE06方法后计算得到禁带宽度为6.0 eV, 与实验值9 eV相比虽然仍有一定差距, 但已经大幅优于PBE方法得到的结果. GW近似是另一种可以得到较为精确禁带宽度的方法, Martin-Samos等<sup>[34]</sup>

采用GW近似方法计算得到9.1—9.6 eV的禁带宽度, 与实验值符合很好. 考虑到禁带宽度的实验值和Martin-Samos等的理论计算值, 我们对禁带宽度的计算结果进行剪刀差(scissors operator)修正. 由于计算所得禁带宽度为6 eV, 与实验值9 eV相差3 eV, 因此我们将价带以上的所有电子态的能量加上3 eV的修正. 修正后禁带内缺陷能级以及导带能级均上移3 eV, 禁带宽度达到9 eV. 电子DOS计算结果如图4(a)所示, 曲线形状和主要峰位与已有报道的计算结果<sup>[28]</sup>符合良好. 分析可知,  $-20$  eV附近的电子态是氧原子的s轨道构成;  $-12$ — $-6$  eV的电子态是硅原子的 $\text{sp}^3$ 杂化轨道与氧原子p轨道的成键态构成.  $-6$ — $0$  eV的占据态是氧原子p轨道的非键态构成. 但是, 比较 $\text{SiO}_2$ 晶体, 我们发现在0 eV以下紧邻费米面的位置还有一系列连续的缺陷能级, 在下面的分析中, 我们将对该缺陷能级开展分析. 导带则是 $\text{sp}^3$ 杂化轨道与氧原子p轨道的反键态<sup>[28]</sup>共同构成. 从DOS图中可以看出, 在熔石英禁带内存在部分缺陷能级, 其中包括在禁带内的两条清晰缺陷能级: 一条位于7.8 eV, 另一条位于8.8 eV.

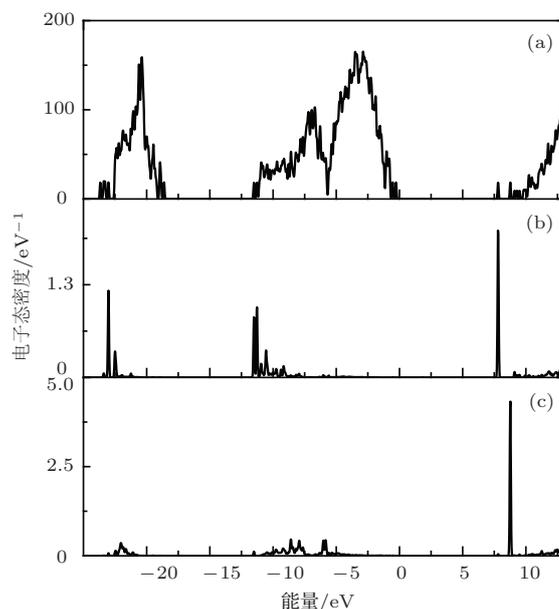


图4 熔石英模型的电子态密度 (a) TDOS; (b) 三配位硅原子s轨道PDOS; (c) 三配位硅原子p轨道PDOS

为了分析以上所述缺陷能级, 我们对局域电子态密度 (partial density of states, PDOS) 进行了计算, 结果如图4(b), (c)所示. 对比总态密度 (total density of states, TDOS) 和PDOS, 我们发现禁带中7.8 eV缺陷能级由模型中三配位硅原子的s轨道构成, 禁带中8.8 eV缺陷能级由该三配位硅原子的

p轨道构成. 而在0 eV以下紧邻费米面的一系列缺陷态电子占据能级则由模型中与五配位硅原子成键的氧原子p轨道构成. 另外, 模型中存在的三配位氧原子没有产生缺陷能级. 由此可知, 模型中的三配位硅原子产生了两条分别位于7.8和8.8 eV的缺陷能级. 与E'心缺陷相比, 尽管E'心缺陷的主要结构也是一个三配位硅原子, 然而E'心缺陷只表现出一条5.8 eV的光学吸收带, 从缺陷能级的不同上看该三配位硅原子并不属于E'心类型缺陷. 在下面的电子分析中我们仍将对我们计算的三配位硅原子与E'心缺陷进行对比分析.

为了研究三配位硅原子的电子分布和成键情况, 我们计算了熔石英模型的差分电荷密度, 其是通过将熔石英模型的电荷密度减去模型中每个原子的电荷密度得到, 结果如图5所示. 首先, 为了确定合适的差分电荷密度平面图所在的平面, 我们对三配位硅原子进行了空间结构的分析. 模型中三配位硅原子和与之成键的三个氧原子大致位于同一平面内, 三个O—Si—O键键角分别为121.3°, 124.7°和114.0°, 三个硅氧键键长分别为1.58, 1.59和1.56 Å. 键长比模型的平均键长略小, 三个O—Si—O键大致为120°, 硅原子空间结构表现出 $sp^2$ 杂化的形态. 将差分电荷密度平面图取在硅原子和三个氧原子所在的平面. 从差分电荷密度图中可看出, 硅原子与三个氧原子都成键, 硅原子的电荷在成键后转移至硅氧键轴向靠近氧原子一侧, 成键形态表现出 $sp^2$ 轨道杂化的特征. 由于E'心缺陷的三配位硅原子是 $sp^3$ 杂化方式, 杂化成键方式的不同导致了缺陷能级的不同.

我们进一步进行了Bader电荷布居分析, 结果如图6(a)所示. 图中横坐标是原子电荷数, 纵坐标是模型中拥有该电荷数的原子数目. 电荷布居分析只涉及原子的外层电子. 由图可知大部分原子所拥有的电荷数分布在0.8 e以及7.6 e附近. 电荷数在0.8 e附近的原子为硅原子, 电荷数在7.6 e附近的原子为氧原子. 由上文的差分电荷密度分析可知硅氧原子成键后电荷偏向氧原子一侧, 因此在电荷布居分析的原子半径内, 会表现出硅原子附近电荷接近于0, 而氧原子电荷接近满壳层8个电荷的现象. 三配位硅原子的电荷数比其他硅原子多约0.5 e, 为1.3 e. 因为三配位硅原子相比其他硅原子少一个硅氧键, 未成键的电子分布硅原子附近, 所以表现出较高的价电荷. 根据 $sp^2$ 轨道杂化理论, 硅原子有一个未参与轨道杂化的p电子, 其他三个价电子在

平面内形成了 $sp^2$ 杂化, 键角为120°. 上述电荷布居分析结果与三个Si—O键平面成键特性(图5)证明了三配位硅原子是 $sp^2$ 杂化.

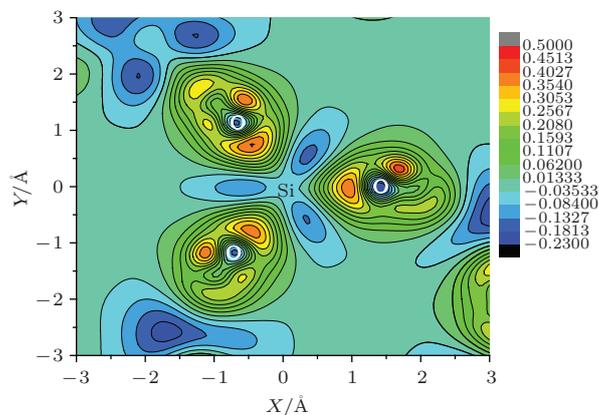


图5 (网刊彩色) 熔石英模型中三配位硅原子差分电荷密度

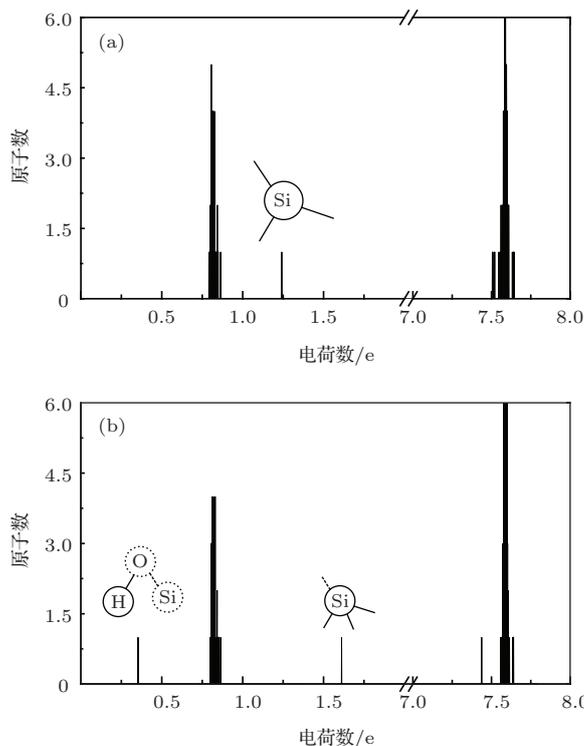


图6 Bader电荷布居分析 (a) 熔石英模型; (b) 含羟基模型

### 3.2 羟基结构的生成模式与空间结构

为了研究羟基结构的生成, 我们向熔石英模型内放入一个氢原子. 放入氢原子的初始位置位于模型中五配位硅原子附近, 这是考虑到五配位硅原子硅氧键较弱, 容易发生结构变化生成缺陷结构. 由于模型中4个五配位硅原子所处的网络结构环境不同, 为了考察网络结构对羟基生成过程的影响, 我们选取了两个五配位硅原子, 在其附近放置一个氢

原子. 第一个模型我们命名为模型 A, 该模型中氢原子靠近的五配位硅原子的第一、第二近邻硅原子和氧原子都是正常配位; 第二个加入氢原子的模型我们命名为模型 B, 该模型中氢原子靠近的五配位硅原子有一个次近邻硅原子为三配位.

将两个模型都进行第一性原理结构优化, 优化后模型相对的形成能和体积如表 2 所示. 加入氢原子前熔石英模型的体积为  $2850 \text{ \AA}^3$ . 加入氢原子并进行结构优化后, 模型 A 体积为  $2680.5 \text{ \AA}^3$ , 模型 B 体积为  $2685.7 \text{ \AA}^3$ . 相比熔石英模型的体积, 模型 A 和模型 B 分别缩小了 5.9% 和 5.8%, 说明 H 原子的加入使熔石英更致密. 模型 A 和 B 的形成能分别为 1.22 和 1.64 eV. 从形成能来看, 模型 A 的形成能比模型 B 的形成能低约 0.42 eV, 因此模型 A 的结构相比模型 B 更稳定, 表明氢原子在模型 A 的网络环境里能够形成更稳定的结构.

表 2 两个含羟基结构模型的形成能和体积

	形成能/eV	体积/ $\text{\AA}^3$
模型 A	1.22	2680.5
模型 B	1.64	2685.7

结构优化后模型 A 和模型 B 内都出现了羟基结构. 模型 A 中 O—H 键键长为  $0.98 \text{ \AA}$ , Si—O 键键长  $1.63 \text{ \AA}$ , Si—O—H 键角为  $114.99^\circ$ ; 模型 B 中 O—H 键键长  $0.97 \text{ \AA}$ , Si—O 键键长  $1.63 \text{ \AA}$ , Si—O—H 键角为  $120.55^\circ$ . 羟基结构的生成模式如图 7 所示. 首先, 五配位硅原子的一个硅氧键变长直至断裂, 五配位硅原子恢复为四配位, 空间结构变成正四面体  $\text{SiO}_4$  结构; 氧原子则变成一配位, 产生悬挂键, 形成一个非桥氧的结构 ( $\equiv\text{SiO}\cdot$ ). 然后氢原子饱和氧原子的悬挂键, 形成羟基结构 ( $\equiv\text{SiOH}$ ). 该过程在两个模型中均消除一个五配位硅原子缺陷, 并引入一个羟基结构. 值得注意的是, 两个模型中的三配位硅原子由平面的  $\text{sp}^2$  杂化的空间结构, 变成正四面体的  $\text{sp}^3$  杂化的空间结构. 模型 A 中羟基距离三配位硅原子约  $4 \text{ \AA}$ , 而模型 B 中羟基距离三配位硅原子约  $2.5 \text{ \AA}$ . 三配位硅原子空间结构的变化伴随着羟基的形成, 由于同样的变化在模型 A 和模型 B 中都有发生, 说明该变化对羟基与三配位硅原子的距离并不敏感. 三配位硅原子的变化与羟基结构的形成显然存在联系, 我们将结合对电子结构的分析进行解释.

### 3.3 含羟基模型的电子结构

我们计算了含羟基熔石英模型的电子态密度. 由于 HSE06 方法的计算量较大, 我们首先采用 PBE 方法计算了模型 A 和 B 的电子态密度. 发现两者除了峰形有着少许差别外, 缺陷能级的位置和禁带宽度都完全相同. 因此只对能量最优的模型 A 进行 HSE06 方法的计算, 并按上文所述方法进行剪刀差修正. 这里考虑到缺陷能级位于费米面上, 因此将所有价带能级加上  $-3 \text{ eV}$  的修正. 得到的电子态密度如图 8 所示.

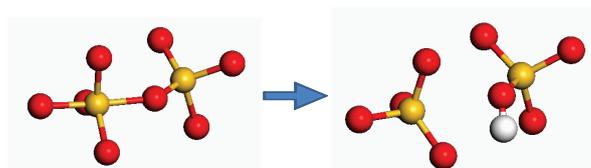


图 7 (网刊彩色) 羟基结构生成模式示意图

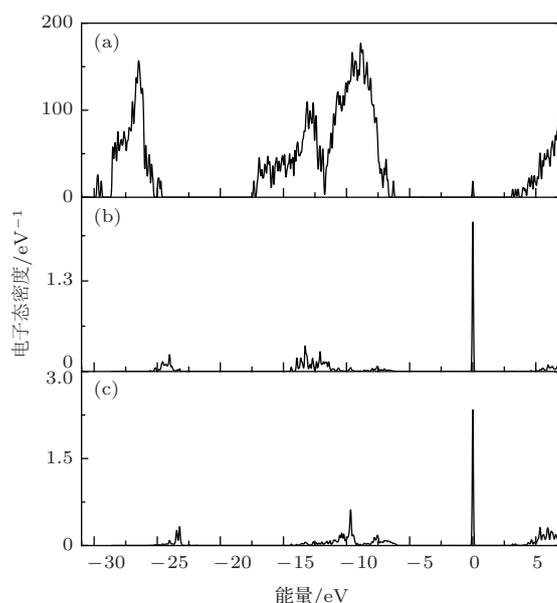


图 8 含羟基模型电子态密度 (a) TDOS; (b) 三配位硅原子 s 轨道 PDOS; (c) 三配位硅原子 p 轨道 PDOS

含羟基模型的电子态密度与熔石英模型的电子态密度(图 4(a))相比, 主要峰形没有明显变化, 然而几个占据态主峰的位置都发生了移动. 费米面向右移动了  $6.2 \text{ eV}$ , 使得所有价带内的电子态能量都相应减少  $6.2 \text{ eV}$ ; 导带底的位置也由  $9.0 \text{ eV}$  向左移动至  $3.0 \text{ eV}$ ; 禁带宽度约为  $9.2 \text{ eV}$ , 与熔石英模型相比没有明显变化. 在  $0 \text{ eV}$  费米面上有一个半占据态缺陷能级. 图 8(b) 和 (c) 中的局域电子态密度 PDOS 表明, 该缺陷能级是由三配位硅原子的 s 轨道和 p 轨道, 以及与三配位硅原子成键的氧原子

p轨道电子态构成. 这一条缺陷能级距离价带顶 6.2 eV, 距离导带底 3.0 eV. 模型中的羟基结构没有产生缺陷能级.

进一步分析了缺陷结构的差分电荷密度. 图 9(a) 显示了 Si—O—H 三个原子的平面差分电荷密度. 图 9(b) 显示了含羟基模型中三配位 Si 原子附近 Si—O—悬挂键的平面差分电荷密度. 羟基的氧原子附近有三处明显的电荷聚集, 其中两处为 Si—O, O—H 成键电荷, Si—O—H 夹角约为 120°. 在三配位硅原子附近可见明显的悬挂键电荷密度, 并且 Si—O 悬挂键的夹角约为 109°, 证实三配位硅原子所具有的 sp<sup>3</sup> 杂化性质.

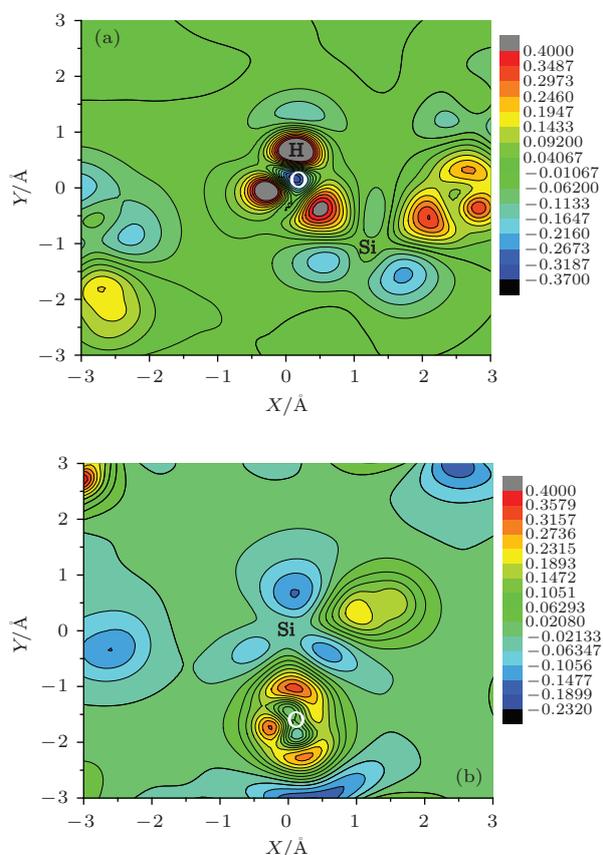


图 9 (网刊彩色) 含羟基模型的差分电荷密度 (a) 羟基结构; (b) 三配位硅原子

从 Bader 原子电荷布居分析 (图 6) 中可清晰看出羟基结构形成时电荷的转移. 氢原子电荷数约为 0.3 e 说明氢原子在形成羟基后失去了电荷; 羟基氧原子的电荷数没有变化; 三配位硅原子电荷数约为 1.6 e, 相比熔石英模型增加 0.3 e. 氢原子在形成羟基结构的过程中失去了电荷, 而与氢原子成键的氧原子并没有得到电荷. 这说明氢原子的电荷没有用于形成 H—O 共价键, 而是转移给了其他原子. 该 H—O 键是由氧原子负电荷与正电荷氢原子相互作用

形成, 不同于传统羟基中的共价键形式 H—O 键. 三配位硅原子得到了电荷. 由于模型中其他原子并没有明显的电荷变化, 因此该电荷是来自氢原子.

羟基结构的形成模式可总结为: 当杂质氢原子移动到五配位硅原子附近时, 体系中的三配位硅原子缺陷夺走氢原子的电荷, 然后氢原子以质子的形态与五配位硅原子发生相互作用, 破坏掉五配位硅原子的一个硅氧键, 最后将断键所形成的氧原子悬挂键饱和, 形成羟基结构. 形成羟基结构后, 模型中的三配位硅原子呈带一个悬挂键的正四面体空间结构, 轨道杂化方式为 sp<sup>3</sup>, 电子态密度中有一条缺陷能级, 表现出 E' 心缺陷所具有的性质. 羟基结构的生成与模型中三配位硅原子的存在密切相关, 三配位硅原子与氢原子的电荷交换是该生成模式的必要步骤. 在模型 A 和模型 B 中都出现了这样的电荷交换, 说明缺陷在这两种网络环境里都能发生电荷交换. 而两个模型里两种缺陷结构的间距最大到 4 Å, 因此可以预见在 4 Å 距离内这种电荷交换都能发生, 但尚不清楚这种电荷交换的最大范围. 羟基结构的形成对模型的电子结构产生了影响, 改变了电子态密度中的缺陷能级, 从而引起缺陷光学吸收性质的变化. 但是羟基结构本身并不影响模型电子结构, 电子结构的变化源于羟基形成过程所引起的三配位硅原子缺陷的变化. 三配位硅原子在羟基形成过程中额外获得部分电子 (< 1 e), 杂化方式由 sp<sup>2</sup> 变为 sp<sup>3</sup>, 产生新的缺陷能级.

### 3.4 光学跃迁模式

由上文对熔石英模型和含羟基模型电子结构的分析, 我们提出了两个模型中缺陷能级的光学跃迁模式, 结果如图 10 所示. 对于熔石英模型, 禁带内两个缺陷能级分别位于 7.8 和 8.8 eV, 它们是由三配位 Si 原子引起的. 由于该三配位硅原子为 sp<sup>2</sup> 杂化方式, 原子外层有三个成键的 s-p 杂化电子和一个未成键的 p 电子, 因此 7.8 eV 缺陷能级为 s-p 电子的反键态能级, 而 8.8 eV 能级为未成键的 p 电子能级. 所以熔石英模型中缺陷的光学跃迁模式可总结如下: 模式 1 是从价带顶到 7.8 eV 缺陷能级的光学跃迁, 由 sp<sup>2</sup> 杂化轨道激发至反键态引发, 激发能为 7.8 eV; 模式 2 是一个电子从价带顶跃迁至 p 电子的 8.8 eV 态, 激发能为 8.8 eV. 对于含羟基模型, 有一条缺陷能级位于费米面上, 是一个半占据态能级, 它由三配位硅原子的电子态构成. 含羟基模型中的三配位硅原子为 sp<sup>3</sup> 杂化方式, 所有四个

外层电子全部参与杂化。其中三个外层电子与氧原子成键构成Si—O反键轨道, 剩下一个外层电子为悬挂键电子。由于杂化轨道占用同一个能级, 因此四个外层电子共同构成0 eV处的缺陷能级。所以, 含羟基模型中存在从价带顶氧原子2p轨道到0 eV缺陷能级的光学跃迁, 激发能6.2 eV, 命名为模式3。由上文分析可知, 含羟基模型中的三配位硅原子具有一个未填满的 $sp^3$ 悬挂键轨道, 由一个硅原子自身的电子和从氢原子转移来的部分电子构成。E'心缺陷与之相比, 其 $sp^3$ 悬挂键轨道仅由一个未成对电子构成, 但仍然是未填满的, 并且实验[7]与理论[23]的研究都已得出E'心会导致5.8 eV附近的光学吸收。可以推测, 含羟基模型中的三配位硅原子具有与E'心相近的跃迁性质。

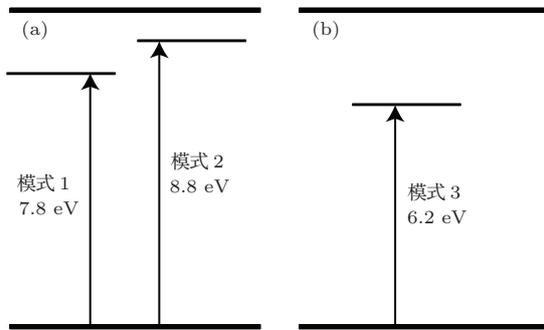


图10 光学跃迁模式 (a) 熔石英模型的光学跃迁模式; (b) 含羟基模型的光学跃迁模式

## 4 结 论

本文采用经典分子动力学方法构造了熔石英结构模型, 然后采用第一性原理计算研究了氢原子杂质在熔石英材料中产生的羟基结构, 分别计算了熔石英模型以及包含羟基的熔石英模型的电子结构、电荷性质和光学性质, 包括电子态密度、差分电荷密度、原子电荷以及光学跃迁模式。研究发现:

1) 熔石英模型中的三配位硅原子缺陷具有 $sp^2$ 杂化方式, 在禁带中产生7.8和8.8 eV两条缺陷能级, 尽管E'心缺陷包含三配位硅原子, 但本文中的三配位硅原子缺陷具有与E'心缺陷不同的空间结构, 轨道杂化方式和缺陷能级位置, 因此不属于E'心缺陷;

2) 氢原子会与模型中五配位硅原子发生相互作用, 断掉其中一个硅氧键, 并与断键后未饱和的氧原子结合生成羟基结构, 五配位硅原子由于断掉一个硅氧键成为四配位, 在反应过程中氢原子的电荷转移给模型中的三配位硅原子, 三配位硅原子的

杂化方式因此变为 $sp^3$ ;

3) 杂质氢原子在熔石英模型中形成羟基结构后显著改变体系的电子结构, 缺陷能级由禁带中的7.8和8.8 eV两条缺陷能级变为一条费米面上的半占据态缺陷能级, 并产生激发能为6.2 eV的光学跃迁模式。

## 参考文献

- [1] Moses E I 2004 *Proc. SPIE* **5341** 13
- [2] Andr'e M L, Decroisette M 1998 *Europhys. News* **6** 235
- [3] Liu H J, Wang F R, Luo Q, Zhang Z, Huang J, Zhou X D, Jiang X D, Wu W D, Zheng W G 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 076103 (in Chinese)[刘红婕, 王凤蕊, 罗青, 张振, 黄进, 周信达, 蒋晓东, 吴卫东, 郑万国 2012 物理学报 **61** 076103]
- [4] Salleo A, Taylor S T, Martin M C, Panero W R, Jeanloz R, Sands T, Génin F Y 2003 *Nat. Mater.* **2** 796
- [5] Salleo A, Sands T, Génin F Y 2000 *Appl. Phys. A* **71** 601
- [6] Wang F R, Huang J, Liu H J, Zhou X D, Jiang X D, Wu W D, Zhen W G 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5122 (in Chinese)[王凤蕊, 黄进, 刘红婕, 周信达, 蒋晓东, 吴卫东, 郑万国 2010 物理学报 **59** 5122]
- [7] Skuja L 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **239** 16
- [8] Skuja L 2001 *Proc. SPIE* **4347** 155
- [9] Weeks R A 1956 *J. Appl. Phys.* **27** 1376
- [10] Griscom D L, Friebele E J 1986 *Phys. Rev. B* **34** 7524
- [11] Lu Z Y, Nicklaw C J, Fleetwood D M, Schrimpf R D, Pantelides S T 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 285505
- [12] Devine R A B, Arndt J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5312
- [13] Radzig V A, Bagratashvili V N, Tsympina S I, Chernov P V, Rybaltovskii A O 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 6640
- [14] Sempolinski D R, Seward T P, Smith C, Borrelli N, Rosplack C 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **203** 69
- [15] Shimbo M, Nakajima T, Tsuji N, Kakuno T, Obara T 1999 *J. Appl. Phys.* **38** L848
- [16] Oto M, Kikugawa S, Miura T, Hirano M, Hosono H 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **349** 133
- [17] Hosono H, Abe Y, Imagawa H, Imai H, Arai K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 12043
- [18] Imai H, Arai K, Hosono H, Abe Y, Arai T, Imagawa H 1991 *Phys. Rev. B* **44** 4812
- [19] Stone J 1987 *J. Lightwave Technol.* **5** 712
- [20] Schmidt B C, Holtz F M, Beny J M 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **240** 91
- [21] Ikuta Y, Kajihara K, Hirano M, Hosono H 2004 *Appl. Opt.* **43** 2332
- [22] Yokozawa A, Miyamoto Y 1997 *Phys. Rev. B* **55** 13783
- [23] Blochl P E 2000 *Phys. Rev. B* **62** 6158
- [24] Godet J, Pasquarello A 2005 *Microelectr. Engineer.* **80** 288
- [25] Pacchioni G, Ferrario R 1998 *Phys. Rev. B* **58** 6090

- [26] Giordano L, Sushko P V, Pacchioni G, Shluger A L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 024109
- [27] Donadio D, Bernasconi M, Boero M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 195504
- [28] Sarnthein J, Pasquarello A, Car R 1995 *Phys. Rev. B* **52** 12690
- [29] Munetoh S, Motooka T, Moriguchib K, Shintani A 2007 *Comput. Mater. Sci.* **39** 334
- [30] Johnson P A V, Wright A C, Sinclair R N 1983 *J. Non-Cryst. Solids* **58** 109
- [31] Dupree R, Pettifer R F 1991 *Nature* **308** 523
- [32] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C, Angyan J G 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 249901
- [33] Deák P, Aradi B, Frauenheim T, Janzén E, Gali A 2010 *Phys. Rev. B* **81** 153203
- [34] Martin-Samos L, Bussi G, Ruini A, Molinari E 2010 *Phys. Rev. B* **81** 081202

## First principles study of the electronic and optical properties of silica glass with hydroxyl group\*

Shi Yan-Li<sup>1)2)</sup> Han Wei<sup>3)</sup> Lu Tie-Cheng<sup>1)†</sup> Chen Jun<sup>2)‡</sup>

1) (*College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

2) (*Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China*)

3) (*Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

( Received 2 September 2013; revised manuscript received 21 January 2014 )

### Abstract

The formation model of hydroxyl group in silica glass is studied by first-principles calculations combined with coupling plane wave pseudo-potential method. The electronic structures and optical properties of silica glass with and without hydroxyl group are systematically calculated, including electronic densities of states, charge difference densities, Bader charge, etc. And optical transition models are analyzed. Our results show that three-fold coordinated silicon in silica glass induces two defect energy levels in forbidden gap, which are at 7.8 eV and 8.8 eV, respectively. Also, we find that H atom can interact with five-fold coordinated Si and forms hydroxyl group, and causes the three-fold coordinated silicon atom to change from  $sp^2$  hybridization to  $sp^3$  hybridization. Such a kind of hydroxyl group influences the electronic structure and optical properties of silica glass, by forming a half-occupied electronic state at Fermi level, and also by generating an optical transition, of which the excitation energy is 6.2 eV.

**Keywords:** silica glass, hydroxyl group, first principles, electronic structure

**PACS:** 31.15.A-, 71.15.Mb, 42.70.-a, 61.72.J-

**DOI:** 10.7498/aps.63.083101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 1172048) and the National Defense Basic Scientific Research Program of China (Grant No. B1520132013).

† Corresponding author. E-mail: [lutiecheng@vip.sina.com](mailto:lutiecheng@vip.sina.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [jun\\_chen@iapcm.ac.cn](mailto:jun_chen@iapcm.ac.cn)