

熔石英中过氧缺陷及中性氧空位缺陷的几何结构、电子结构和吸收光谱的准粒子计算

苏锐 张红 姜胜利 陈军 韩伟

Quasi-particle calculations on electronic and optical properties of the peroxy linkage and neutral oxygen vacancy defects in amorphous silica

Su Rui Zhang Hong Jiang Sheng-Li Chen Jun Han Wei

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 027801 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.027801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.027801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I2>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铁电体中极化长程涨落的光子关联谱实验研究

Experimental study of photon correlation spectroscopy for the long-range fluctuation of polarization in ferroelectrics

物理学报.2015, 64(14): 147801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147801>

不同粒径沙地表面双向反射特性研究

Bidirectional reflectance of sandy land surface with different particle sizes

物理学报.2014, 63(18): 187801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187801>

基于改进维纳逆滤波的衍射成像光谱仪数据误差分析与重构

Error analysis and reconstruction for diffractive optic imaging spectrometer using the multiple iterations

物理学报.2014, 63(17): 177801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.177801>

激光陶瓷晶体最佳掺杂浓度的理论研究

Theoretical study of optimal doping concentration in laser ceramics

物理学报.2014, 63(8): 087801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.087801>

非晶硅太阳能电池宽光谱陷光结构的优化设计

Optimal design of light trapping structure for broadband absorption enhancement in amorphous silicon solar cell

物理学报.2013, 62(24): 247801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247801>

熔石英中过氧缺陷及中性氧空位缺陷的几何结构、电子结构和吸收光谱的准粒子计算*

苏锐¹⁾ 张红¹⁾ 姜胜利²⁾ 陈军^{2)†} 韩伟³⁾

1)(四川大学物理科学与技术学院, 成都 610064)

2)(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

3)(激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2015年3月25日收到; 2015年10月26日收到修改稿)

本文使用密度泛函理论研究了熔石英中 peroxy linkage (POL) 缺陷和中性氧空位 (NOV) 缺陷的几何结构, 电子结构以及光学性质. 采用自洽的准粒子 GW 计算结合求解 Bathe-Salpeter 方程的多体理论, 研究了缺陷引起的电子结构和光学吸收谱的变化. 首先研究了无缺陷非晶结构的电子结构与吸收谱, 得到的结果与实验值非常接近. 对 POL 的计算表明, 其在基态下的局部结构与过氧化氢分子类似. 采用多体理论计算得到的吸收谱表明其最低吸收峰位于 6.3 eV 处. 这一结果不支持实验认为的位于 3.8 eV 处的吸收峰是由 POL 缺陷导致的说法. 对于 NOV 缺陷, 计算表明其基态的 Si—Si 键长为 2.51 Å 而三重态下的值则为 3.56 Å. 相应的 GW+BSE 计算表明中性氧空位缺陷导致了位于 7.4 eV 处的吸收峰, 与实验测量结果一致.

关键词: 熔石英, 光学性质, 过氧键连接, 中性氧空位

PACS: 78.20.Bh, 71.55.Jv, 71.15.Qe, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.65.027801

1 引言

在过去的数十年间, 光学材料中的光学活性缺陷得到了极大的重视^[1,2]. 在相关的研究中, 光学吸收谱^[1-4], 荧光光谱^[5,6]以及电子顺磁共振谱^[2,7]为研究者提供了关于缺陷的结构性质、电子结构的重要信息. 随着深紫外高透射率光纤的发展需要, 熔石英中光学活性缺陷的理论和实验研究在过去的数十年中持续吸引了研究者的注意力^[1,2,7]. 最近随着激光核聚变 (Inertial Confined Fusion, ICF) 装置的建造, 熔石英成为制备其终端光学元件的至关重要材料. 熔石英材料的激光损伤 (LID) 成为严重制约着 ICF 装置的实际运行关键因素^[6,8-10]. 同时实验上也发现具有光学吸收 (optical absorption, OA) 和荧光 (photoluminance, PL)

活性的缺陷在损伤表面上存在着大量的聚集^[6]. 因此对熔石英中光学活性缺陷的研究对于找出可能的吸收源头是极有实际意义的.

实验上, Nishikawa 等^[11]发现过氧键连接缺陷 (peroxy oxygen linkage, POL) 和中性氧空位缺陷可以共存于熔石英中. 产生 POL 缺陷的主要方式为一个中性氧空位缺陷 ($\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$) 俘获一个氧气 (O_2) 分子^[12]. Nishikawa 和 Sakurai 等认为 POL 缺陷是导致熔石英中位于 3.8 eV 处的吸收峰的主要原因^[5,11]. Sakurai 等还认为这一缺陷同时导致了 1.5 eV 处的 PL 峰^[5]. 产生 NOV 缺陷的主要过程为一个桥位的氧原子被移出 Si—O 网络. Kajihara 等认为这是在 beta 相 cristobalite 和熔石英中形成 NOV 缺陷的一种主要方式^[2]. NOV 缺陷的特点是其净电子自旋为 0, 因此无法通过电子顺磁共振 (EPR) 方法来表征其存在性和数量^[2]. 因此

* 国家自然科学基金 (批准号: 10744048, 11202032) 和国防基础科学研究计划 (批准号: B1520132013) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jun_chen@iapcm.ac.cn

实验上通常通过其分别位于 7.6 和 4.4 eV 的吸收峰和 PL 峰来检测其产生和存在 [2,12-14]。由于不同缺陷类型一般同时存在,完全依赖吸收谱和 PL 谱很难具体分辨各个吸收峰对应的缺陷类型 [6]。因此理论计算成为研究缺陷的重要手段 [15-20]。目前相关的计算主要为基于团簇模型来研究局部缺陷的吸收类型和吸收峰位置。Pacchioni 等使用多参考组态相互作用方法 (multi-reference configuration interaction, MRCI) 计算了二氧化硅团簇中 POL 的结构性质及电子的激发态跃迁能级 [16]。他们的计算表明, POL 的局部几何结构与过氧化氢 (H_2O_2) 比较接近。Sulimov 等计算了 α -quartz 和 β -cristobalite 中的 NOV 缺陷的形成能和光学吸收谱 [18,21]。Mukhopadhyay 等则进一步研究了 NOV 缺陷在熔石英中的形成能和吸收光谱 [22,23]。以上这些计算都是基于团簇模型来研究相关缺陷的几何结构和吸收光谱。这一模型对于 *ab initio* 计算来说可以大幅减少所需的计算量。但主要问题是缺陷附近原子的化学环境与实际结构中有很大的差别,因此通常需要固定边界原子或引入所谓的“嵌入势模型”。这种做法使得计算模型与实际情况有所差别从而带来一定的不确定性。另一方面,熔石英吸收光谱的计算是传统密度泛函理论失效的一个典型例子。作为一个大带隙绝缘体,其具有很强的带边激子吸收过程。而密度泛函理论无法给出正确的非占据态能级和激子吸收峰。在过去几年中,基于自洽准粒子近似的 scGW 方法和 BSE 方法成为求解这类问题的一个强大的手段 [24-26]。scGW+BSE 可以得到与实验结果极为相近的吸收谱,因此对于研究这类实验结果尚不很明确的缺陷吸收有很重要的意义。

本文主要介绍了 POL ($\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv\text{O}_3$) 和 NOV 缺陷 ($\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv\text{O}_3$) 的结构性质、电子结构以及光学吸收谱的理论计算结果。计算中首先采用 Bond Switch Monte Carlo (BSMC) 方法生成了无缺陷的初始随机网络结构 [25,26]。之后采用密度泛函计算进一步优化了体系的原子结构来得到弛豫后的非晶结构。在无缺陷结构的基础上进一步通过增减氧原子的方法生成了 POL 缺陷和 NOV 缺陷的初始结构。之后分别对 POL 和 NOV 这两种缺陷组态在基态 (单重态, S_0) 和第一三重态 (T_1) 下分别进行了结构优化。计算表明在基态 (S_0) 下 POL 缺陷是一个稳定结构,其局部原子结构与 H_2O_2 类似。然而 POL 缺陷在 T_1 态上不是稳

定结构,会分解为一个 E' 心和一个 peroxy radical (POR) 缺陷。对于 NOV 缺陷,其基态的 Si—Si 键长为 2.51 Å,并随着 NOV 的位置不同有正负 0.1 Å 的变化。与基态结构相比,在三重态下 NOV 的平衡 Si—Si 键长增加到了 3.56 Å。最后采用 GW+BSE 方法计算了材料的电子结构和吸收光谱。计算表明无缺陷非晶结构的吸收光谱与实验结果有很好的符合。对 POL 缺陷的计算表明之前实验认为的 3.8 eV 的吸收峰 [3,9] 不能被归结为 POL 导致的吸收。对 NOV 的计算则得到了一个位于 7.4 eV 的强吸收峰,这与实验中得到的 NOV 的特征吸收峰位置 [2] 是一致的。

本文余下的内容分为以下部分:首先介绍了计算采用的结构模型与计算方法,然后讨论了 POL 和 NOV 缺陷的结构性质,电子结构以及光学性质,最后对计算结果进行了归纳总结。

2 模型与计算方法

目前理论上产生熔石英初始结构的方法有两种:1) 基于分子动力学模拟的熔化-退火方法 [27,28]; 2) BSMC 方法。前者主要通过熔化初始的晶体结构并通过降温过程将体系温度降低到室温从而得到相应的非晶结构。这一方法的主要问题是受计算能力限制,其降温速率要远高于实际的实验条件。因此原子来不及弛豫到稳定构型而使系统处于高能量状态 [29]。由于本文需要研究缺陷的性质,因此需要一个无缺陷的非晶态结构作为对比。因此这里采用了第二种方法,即 BSMC 方法。这一方法最初由 Wooten, Winer 和 Weaire 等用于产生无缺陷的非晶硅结构 [30]。但在有合适的势函数时也可以推广到二氧化硅 [28], 锗以及石墨烯等原子配位数固定的体系。BSMC 的主要方法及所使用的势函数和计算参数可以参考 Alfthan 等 [31] 的论文。Alfthan 等的论文中比较了几种不同参数的计算结果,这里选取了结果较好的 SKC 势参数。计算中首先按照实际的非晶密度 2.2 g/cm^3 对初始晶体超胞进行了体积标度。然后在 0.5 eV 的 Boltzmann 参数下对结构进行了随机化处理。然后将 Boltzmann 参数逐渐降低到 0.05 eV 并保留过程中的能量最优结构作为输出。

作为开始,首先使用 BSMC 方法从包含 72 个原子的 α -quartz 超胞产生了 10 个随机的非晶结构。后续则采用 *ab initio* 方法对体系结构进行了优化。

之后将能量最小的结构作为整个计算的初始结构。对最终得到的非晶结构的分析表明: 平均 Si—O 键长为 1.62 Å, 平均的 Si—O—Si 键角为 142°。这一计算结果与实验值符合很好^[32]。为了得到 POL 和 NOV 模型, 分别在已有的 Si—O 网络中添加和删除了一个原子并使用 DFT 优化得到了稳定的基态结构。为了进一步研究其在激发态下的结构变化, 进一步在 T₁ 态下优化得到了相应的激发态结构。理论上来说, 缺陷的引入会导致局部体积的变化, 但这里没有考虑这一变化。其主要原因是这里使用的超胞比较小, 无法代表实际的缺陷密度。

DFT 计算被用于优化原子位置以及得到 GW 计算的初始波函数。DFT 计算采用奥地利 Vienna 大学开发的平面波赝势计算程序 VASP (Vienna *ab initio* software package) 进行^[33,34]。交换关联泛函的形式选取为 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 等提出的基于广义梯度近似的 PBE 泛函^[35]。计算采用投影缀加波 (PAW) 方法来描述芯电子和价电子的相互作用^[36,37]。价电子波函数采用平面波展开, 平面波截断动能为 500 eV。计算中使用了单个 Gamma 点来进行倒空间积分。电子展宽函数为高斯函数, 展宽大小为 0.2 eV。自洽场迭代的能量精度为 1.0×10^{-5} eV, 原子优化的力收敛精度为 0.02 eV/Å。而系统的最低三重态则通过约束系统的净自旋量子数为 2 来实现^[38-40]。

自洽的 GW(scGW) 计算被用于得到准确的准粒子能级。VASP 中实现的自洽 GW 计算采用了 Faliev 等提出的方案^[41]。其中电子的自能算符 Σ 采用如下的 Hermitian 形式构建^[25]:

$$\bar{\Sigma}_{ij} = \frac{1}{2} \langle i | \Sigma(E_i)^\dagger + \Sigma(E_j) | j \rangle, \quad (1)$$

其中 i, j 分别为单电子轨道, 而 E_i, E_j 分别为相应的单电子能量。

在 scGW 计算的基础上, 通过求解 BSE 方程计算了体系的吸收光谱。其中电子空穴对的相互作用通过 ladder diagram 来加以考虑。目前 VASP 的 BSE 实现包括含时演化的方法^[42]或普通的矩阵对角化方法。这里选用了后一种方法。实际中这两种方法的计算结果是基本一样的。BSE 的计算采用了 Tamm-Dankoff 近似, 这一近似中忽略了 resonant 与 anti-resonant 项的相互作用。

这里介绍所使用的计算流程: 首先采用 DFT 方法计算了系统的单电子轨道和单电子能量。然后使用杂化泛函在此基础上重新计算了系统的单电

子能量和轨道, 所使用的杂化泛函形式为 HSE06。这一步计算的主要目的是得到更接近 GW 计算的轨道以加速后续 scGW 的收敛。最后采用 scGW 方法在第二步计算的基础上计算了系统的准粒子能级和轨道并求解了 BSE 方程来得到相应的吸收光谱。计算中系统的未占据能级数目被设为占据能级的两倍。比如对无缺陷结构, 其未占据能级为 384 个而占据能级为 192 个。测试计算表明更进一步将未占据能级数目增加到三倍于占据能级数后系统的准粒子能隙变化收敛到 0.1 eV 以内。scGW 的迭代步数限制为 6 步, 在此步数内计算得到的准粒子带隙也收敛到 0.1 eV 以内。因此可以预计 GW+BSE 计算结果的误差应该在数 0.1 eV 以内。BSE 计算中使用了所有的占据轨道和 128 个非占据轨道来构建 BSE 矩阵。进一步增加未占据轨道数目只会增进吸收谱中位于光子能量大于 20 eV 的区域的收敛性。这对于这一计算来说是不必要的。另一个需要考虑的问题是计算中所使用的 K 点数目。与晶体情形相比, 这里使用了一个周期性的原胞来描述实际的非晶结构的一小部分, 因此包含更多的 K 点并无实际的物理意义。更好的方法是在计算中使用包含更多原子数的超胞。因此计算中也同样建立了包含 96 个原子的非晶结构来与 72 原子的体系作对比分析。然而这一体系仍然过小以至于不能正确的描述吸收峰的峰宽。但由于 GW+BSE 计算量随元胞大小快速增长, 因此并未测试更大的原胞。不过这并不影响缺陷吸收峰的位置, 因为缺陷都是比较孤立的。

3 计算结果与讨论

图 1 中给出了对无缺陷非晶结构采用不同方法计算得到的总电子态密度。在价带区域, 其总电子态密度可以大致分为两部分, 其一是位于 (-10, -5 eV) 的 sp^3 杂化成键轨道。其次是 (-5, 0 eV) 的氧原子的 2p 非键轨道。与晶体情形相比, 虽然基本的结构相似, 但成键与非键轨道之间并没有明显的带隙存在。这主要是由于非晶中的结构无序所产生的扩展态占据而造成的。计算得到的最低非占据态能级位于 10.1 eV 处并与第二低的非占据态能级保持 1.2 eV 的距离。在之前的晶体计算结果和 Kress 等对晶体的计算^[25]中可以观察到类似的结果。同时 Gamma 点的带隙值也与晶体计算结果一致。使用 PBE, HSE06 和 scGW 计算得到的结果分别为

5.3, 7.2 以及 10.1 eV. 可以看到PBE 计算得到的带隙值只有 scGW 结果的大约一半, 表明传统的 DFT 理论无法给出合理的熔石英带隙值. 相比于 PBE 的计算结果, HSE06 得到的带隙要好于 PBE 但相比 scGW 仍然对带隙结果有明显的低估. 在图 1 (b) 中比较了对 72 原子和 96 原子体系采用 scGW 方法的计算结果. 相比于 72 原子体系, 96 原子的带隙出现了 0.2 eV 的缩减. 由于非晶中的结构无序会在导带底部引入局域态, 因此对不同体系其带隙可能会出现小幅的变化. 同时两个体系在导带尾部有一定的差异. 这主要是由于结构变化所导致的. 这将部分影响计算得到的吸收谱的强度, 但由于这里更关心缺陷峰的位置, 因此其对结果的影响可忽略.

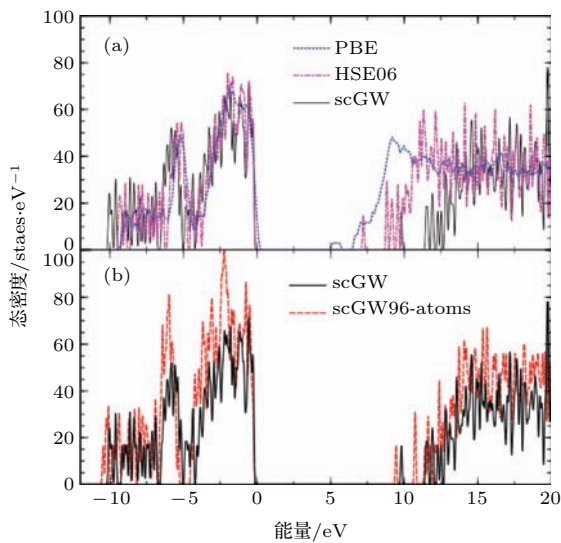


图 1 (网刊彩色) 不同方法计算得到的无缺陷结构的电子态密度 (a) 使用 PBE(蓝色虚线), HSE06(粉色点划线) 以及 scGW(黑色实线) 方法计算得到的总电子态密度; (b) 使用 scGW 计算得到的 72 原子(黑色实线) 和 96 原子(红色虚线) 体系的总电子态密度

Fig. 1. (color online) Calculated DOS of the defect free structure using different methods: (a) Total DOS of the 72-atoms configuration, computed by PBE (dashed blue), HSE06 (dash-dotted pink) functional and scGW method (solid black); (b) total DOS of the 72-atoms configuration in comparison of the 96-atoms configuration. The Fermi energy is aligned to zero.

图 2 给出了不同方法计算得到的无缺陷非晶组态的吸收光谱. 计算中使用了 0.15 eV 的 Lorentz 展宽来处理计算得到的光谱. 图中给出了不同理论方法的计算结果并和相应的实验结果进行了比较. 与 scGW+BSE 结果相比, PBE 计算得到的光学带隙只有大约 5.6 eV. scGW/RPA 结果的带隙则偏大同时与 PBE 一样无法给出正确的带边激子吸收. 而 scGW+BSE 计算则给出了与实验结果一致

的带边激子吸收峰. 表明只有这一方法可以正确的预测熔石英中的吸收过程.

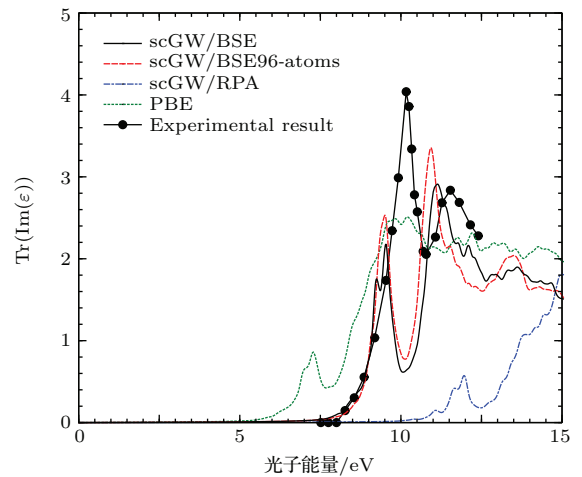


图 2 (网刊彩色) 采用不同方法计算得到的无缺陷非晶结构的吸收光谱(介电函数虚部)结果(其中黑色实线为 scGW/BSE 结果, 红色虚线为 96 原子体系的 scGW/BSE 结果, 蓝色点划线为基于 scGW/RPA 结果, 绿色点线为 PBE 计算结果. 最后用黑色圆点给出了 Philipp 等的实验结果 [41])

Fig. 2. (color online) OA spectrum of the defect free structure using different methods. solid black line, scGW/BSE result; dashed red line, scGW/BSE result for 96-atoms configuration; dash dotted blue, scGW result under the random phase approximation (RPA); dotted green, PBE result; black dots, Experimental result from Philipps *et al.* [41].

对于 72 原子体系, 图 2 中的 scGW/BSE 计算结果表明其光学带隙为 8.0 eV. 而 Saito 和 Phillips 等分别得到 8.52 eV [43] 与 8.1 eV [44]. 可以看到这一结果与实验观测有着很好的符合. 由于之前计算得到的带隙为 10.1 eV, 因此可以看到其带边激子的结合能为 2.1 eV 左右. 这比 Kress 等的结果 [23] 要大 0.6 eV 左右. 这主要是由于扩展态的影响. 从 Phillip 的实验结果 [44] 可以看到存在分别位于 10.2 和 11.5 eV 的两个吸收峰. 而在 scGW+BSE 结果中这两个峰则分别位于 9.6 和 11.4 eV, 与实验结果比较接近. 与实验结果相比, 计算得到的峰宽和峰强度与实验值不太一致. 前者主要是因为计算原胞大小的限制造成的. 后者则是由于 Tamm-Dankoff 近似中忽略了 resonant 和 anti-resonant 分量间的相互作用从而造成了计算得到的振子强度有一定的误差. 最后与 96 原子的结果相比较, 两者除了由于结构无序造成的变化外基本一致.

再来讨论 POL 缺陷的基态和三重态几何结构以及相应的基态电子结构与光学吸收谱特性. POL

缺陷的形成过程可以被认为是由于一个 Frenkel 过程所导致的. 这一过程中, 一个位于 Si—O 网络中的氧原子脱离其原有位置而被邻近的 Si—O—Si 结构所俘获从而形成 Si—O—O—Si 的结构. 这一过程同时也导致了一个 NOV 缺陷的形成. 实验上, Nishikawa 和 Sakurai 等都认为这一缺陷是导致观察到的 3.8 eV 吸收峰的源头 [5,11]. 但是 Pacchioni 等的计算结果并不支持这一结论 [17].

图 3 中给出了在基态和三重态下分别优化得到的 POL 缺陷的局部结构. 与 POL 相关的结构参数则列于表 1. 基态下, POL 的局部结构与双氧水分子 (H₂O₂) 类似 [45]. 其 Si—O 键长为 1.66 Å 而 O—O 键长为 1.50 Å. 其中 Si—O 键长要略高于无缺陷结构中的平均 Si—O 键长, 而 O—O 键长则接近气态 H₂O₂ 分子中的 O—O 键长 (1.46 Å) [45]. 同时 Si—O—O 夹角也与 H₂O₂ 分子中的数值 (~102.32°) [45] 接近. 与基态结果相比, 在 T₁ 态下, Si₁—O₁ 键发生了断裂使得其距离增加到了

2.91 Å. 同时 O—O 键长则减小到了 1.37 Å. 这一转变表明 T₁ 激发态下 Si—O 键结合发生了减弱而 O—O 键则发生了增强. 这一过程可以被视为向氧空位和 O₂ 分子转变的中间过程.

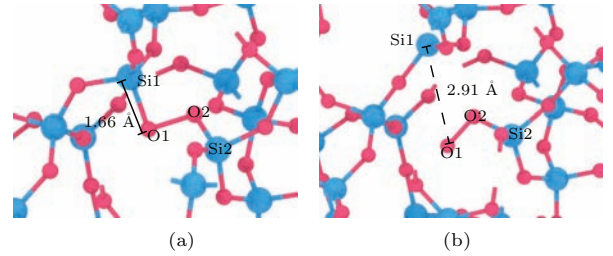


图 3 (网刊彩色) 计算得到的 POL 缺陷的局部结构 (a) 基态 (S₀) 结果; (b) 三重态 (T₁) 结果 (Si 原子和 O 原子分别用较大的蓝色圆球和较小的粉红色圆球表示. 图中同时标记了 POL 缺陷中的主要原子)

Fig. 3. (color online) Defect structure of the POL defect at (a) S₀ state and (b) T₁ state. The silicon and oxygen atoms are denoted by large blue and small pink balls, respectively.

表 1 不同电子态下 POL 缺陷的原子键长和夹角大小
Table 1. Bond lengths and angle sizes of the optimized S₀ and T₁ structure.

电子态	Si ₁ —O ₁	O ₁ —O ₂	O ₂ —Si ₂	Si ₁ —O ₁ —O ₂	Si ₂ —O ₂ —O ₁
S ₀	1.67 Å	1.50 Å	1.66 Å	92.14°	109.02°
T ₁	2.91 Å	1.37 Å	1.71 Å	—	93.92°

图 4 中给出了使用 scGW 方法计算得到的 POL 缺陷组态的总态密度, 分波态密度以及缺陷态的部分电荷密度. 从图 4(a) 可以看到: 在引入 POL 缺陷后, 在原来的价带顶上引入一个新的有电子占据的缺陷能级. 该能级与价带顶的距离为 1.5 eV (参见图 4(a), (c)). 同时 POL 缺陷在 10.9 eV 处也引入了一个未占据的缺陷态. 这一缺陷态位于体系的带尾以内 (参见图 4(a), (c)). 比较分波态密度和总态密度可以看到这两个缺陷主要是由 POL 内部的氧原子引起的. 对于 POL 中与 O 结合的 Si 原子, 由于其配位数并不发生改变. 可以看到其态密度与其他 Si 原子比较类似 (参见图 4(b)). 主要的区别是在费米能级附近出现了一些微弱的缺陷态. 这些缺陷态主要是由于附近的 O 原子缺陷态的空间扩展效应引起的. 图 4(d), (e) 中给出了两个氧原子缺陷态的电子云密度, 分别对应于体系的最高占据态和最低非占据态轨道. 可以看到占据态缺陷对应的电子云主要局域在 POL 的 O—O 键附近并形成了一个 pπ 类型的轨道. 同时非占据态的缺

陷能级则对应于 pσ* 类型的轨道 [46]. 从空间取向来看前者的电子云分布平行于 Si—O 键而后者平行于 O—O 键. 同时在后者中可以观察到晶场效应造成的轨道的畸变.

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{average}}^{\text{imag}} &= \frac{1}{3} \text{Tr}(\epsilon_{ij}^{\text{imag}}), \\ \epsilon_{\text{projected}}^{\text{imag}} &= \mathbf{n}^T \epsilon_{ij}^{\text{imag}} \mathbf{n}. \end{aligned} \quad (2)$$

图 5 给出了 scGW/BSE 计算得到的 POL 缺陷的光学吸收谱. 为了表征其吸收光谱的空间择优取向. 对计算得到的介电函数张量的虚部进行了沿缺陷方向的投影. 此处的缺陷方向定义为 POL 中 O—O 键的取向. 为了比较, 同时给出了张量迹的平均结果. 其计算公式如 (2) 式所示. 初看下 POL 缺陷组态的计算结果与无缺陷组态的计算结果基本一致, 只是峰的高度由于结构变化而出现了一定的变化. 然而当对 5—7 eV 的能量区间进行放大后可以看到. POL 缺陷在 6.3 eV 处引入了一个极其微弱的光学吸收峰. 比较投影结果和平均结果可以

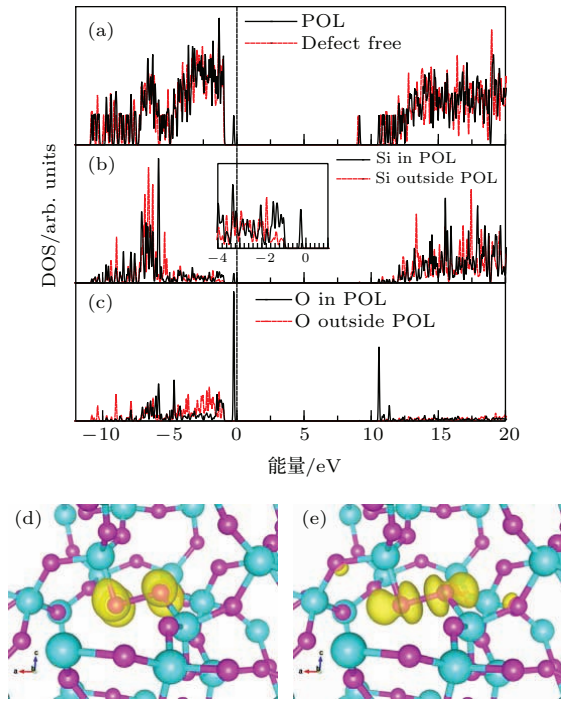


图4 (网刊彩色)POL结构的总电子态密度和分波电子态密度 (a) POL结构的总电子态密度(黑色实线)和无缺陷结构的总电子态密度(红色虚线)(其中费米能级设置为POL的费米能级并平移到0 eV处,无缺陷结构的DOS则根据两者的费米能级差进行了对齐处理);(b)位于POL缺陷之中(黑色实线)和外部(红色虚线)的Si原子的p轨道态密度(同时给出了(-4—1 eV)区间的放大图示);(c)位于POL缺陷之中(黑色实线)和外部(红色虚线)的O原子的p轨道态密度;(d),(e)氧原子缺陷态的部分电荷密度(其中Si原子和O原子分别用大的蓝色球体和小的粉色球体表示)

Fig. 4. (color online) Total and partial DOS of the POL defect: (a) Total DOS of POL (solid black line), compared with the defect free one (dashed red line). The Fermi level for the DOS of POL is aligned to 0 eV; the DOS of the defect free structure is aligned with the one of POL by subtracting the difference of the Fermi energy; (b) p-orbital DOS of the Si atoms inside (solid black line) and outside (dashed red line) of the POL, an enlarged view of the energy range $[-4 \rightarrow 1 \text{ eV}]$ is shown in the intersected plot; (c) p-orbital DOS of the O atoms inside (solid black line) and outside (dashed red line) of the POL; (d), (e) partial electron states of the oxygen atoms. The silicon and oxygen atoms are denoted by large blue and small pink balls, respectively.

看到这一吸收峰基本是沿POL方向极化的,因此可以认为这一吸收峰与POL缺陷有关.注意到Pacchioni等在早前应用 $\text{Si}_2\text{O}_8\text{H}_6$ 团簇计算得到的 S_0 到 S_1 的跃迁峰位于 $6.5 \pm 0.3 \text{ eV}$ 处同时其对应的振子强度同样非常微弱^[17].因此这里的结果与Pacchioni的结果^[17]是完全相符的.由于这之下并

未发现新的吸收峰,同时Nishikawa和Sakurai观察到的3.8 eV吸收峰很强^[5,11],因此他们关于POL导致3.8 eV吸收的观点不能被计算所支持.

实验上,NOV缺陷被认为是产生7.6 eV处的强吸收峰的源头^[2,13,14].同时Pacchioli等对 $\text{Si}_2\text{O}_6\text{H}_6$ 团簇的计算也得到相应的跃迁能级为7.5 eV^[16,17].同时Sulimov和Mukhopadhyay等使用团簇嵌入法得到的结果也大约在7.5 eV附近^[18,21,23].图6中给出了在 S_0 和 T_1 态下优化得到

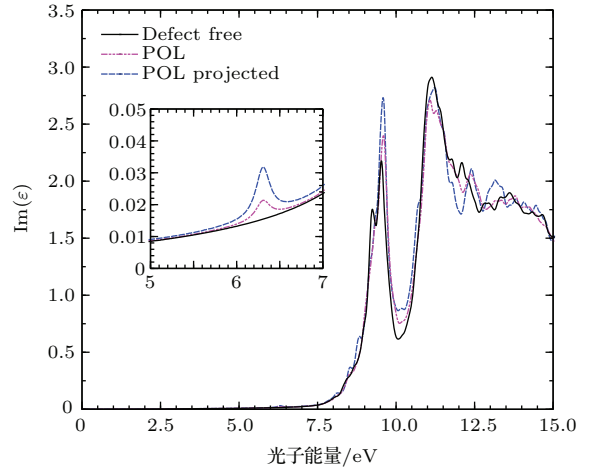


图5 (网刊彩色)BSE方法计算得到的POL缺陷的光学吸收谱(蓝色虚线为沿POL缺陷方向的投影结果.红色点划线为对介电函数取迹后的结果.黑色实线为无缺陷结构的吸收谱.中间的插图为放大后的5至7 eV区间的结果)

Fig. 5. (color online) OA spectrum of the POL defect: dashed blue line, projected along the POL defect; pink dash-dotted line, trace of the OA tensor. The OA spectrum of the defect free structure (solid black) is also shown for comparison. An enlarged view of the energy range between (5–7 eV) is also shown in the intersected graph.

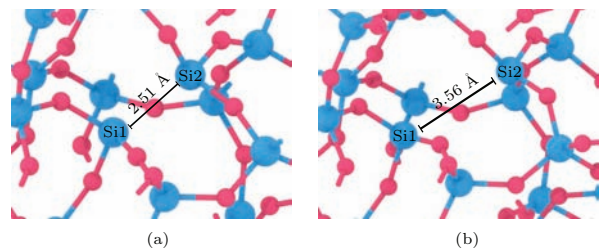


图6 (网刊彩色)计算得到的NOV缺陷的局部结构(a)基态(S_0)结果;(b)三重态(T_1)结果(Si原子和O原子分别用较大的蓝色圆球和较小的粉红色圆球表示;图中同时标记了NOV缺陷中的主要原子)

Fig. 6. (color online) Defect structure of the NOV defect at (a) S_0 state and (b) T_1 state. The silicon and oxygen atoms are denoted by large blue and small pink balls, respectively.

的稳定结构. 在基态下, 优化得到NOV缺陷中的Si—Si键长为2.51 Å. 由于非晶中的结构无序的影响, 这一结果随着NOV的位置不同而存在着大约 ± 0.1 Å的变化. 这一Si—Si键长要小于无缺陷结构中的平均值(大约3.0 Å). 这一键长的变化暗示NOV缺陷中的两个Si原子可能存在成键作用并可能会导致平衡态体积的减小. 但是这一体积变化并

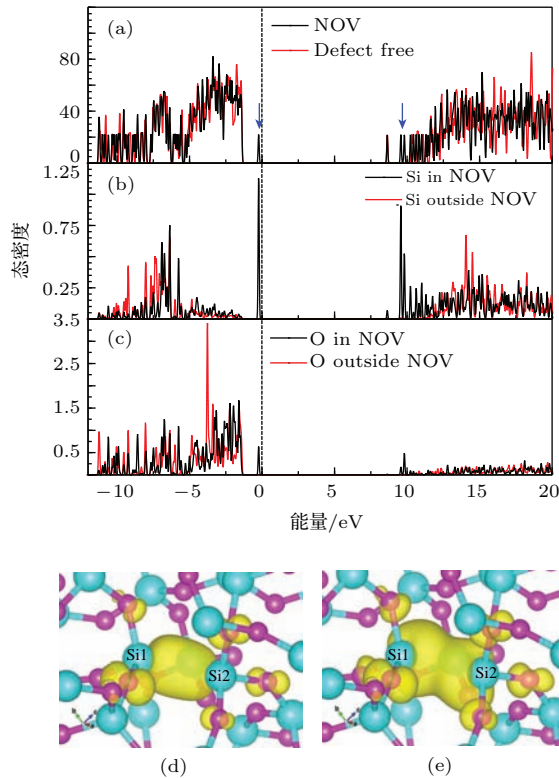


图7 (网刊彩色) NOV结构的总电子态密度和分波电子态密度 (a) NOV结构的总电子态密度(黑色实线)和无缺陷结构的总电子态密度(红色虚线)(其中费米能级设置为NOV的费米能级并平移到0 eV处. 无缺陷结构的DOS则根据两者的费米能级差进行了对齐处理); (b) 位于NOV缺陷之中(黑色实线)和外部(红色虚线)的Si原子的p轨道态密度; (c) 位于NOV缺陷之中(黑色实线)和外部(红色虚线)的O原子的p轨道态密度; (d), (e) 占据和非占据缺陷态的部分电荷密度(其中Si原子和O原子分别用大的蓝色球体和小的粉色球体表示)

Fig. 7. (color online) Total and partial DOS of the NOV structure: (a) Total DOS of NOV (solid black line), compared with the defect free one (dashed red line). All Fermi levels other than the defect free one are aligned to 0 eV, the DOS of the defect free structure is aligned with the one of NOV by subtracting the difference of the Fermi energy, three defect states are labeled by the blue arrows; (b) p-orbital DOS of the Si atoms inside (solid black line) and outside (dashed red line) of the NOV; (c) p-orbital DOS of the O atoms inside (solid black line) and outside (dashed red line) of the NOV; (d), (e) decomposed charge density for occupied (d) and unoccupied (e) defect states.

没有在计算中予以考虑. 因为所选的元胞较小, 这会导致缺陷密度将远远高于实际情况. 与其他计算结果相比, Pacchioni等计算得到的NOV平衡间距为2.53 Å [16,17]. 这与文中的计算结果符合良好. 与基态结果相比, 在 T_1 态下, NOV中Si原子的平衡间距大幅增加到3.56 Å. 这表明 S_0 到 T_1 的激发过程伴随着成键态到反键态的转换.

图7中给出了使用scGW方法计算得到的基态下NOV缺陷的总电子态密度和分波态密度. 图7(a)中使用蓝色箭头标注了一个占据和两个未占据缺陷态的位置, 而图7(d), (e)则给出了对应于占据缺陷态和第一个未占据缺陷态的电子云分布. 从图7(a)看, 有电子占据的缺陷态位于原本的价带顶上方约1.38 eV处, 而剩下的两个未被占据的缺陷态则位于9.7和9.9 eV处. 从NOV缺陷中的Si和O原子的p轨道态密度以及相应的缺陷态部分电荷密度可以看到其电荷密度以Si—Si为中心同时扩展到周围的氧原子. 因此与POL中缺陷态电荷集中于中心O—O键的情况不同, NOV的缺陷态对附近的氧原子有着更大的影响. 同时从成键的 $p\sigma$ 轨道到反键的 $p\sigma^*$ 轨道的变化也对应着激发态下Si—Si键长的增加 [16,17,46].

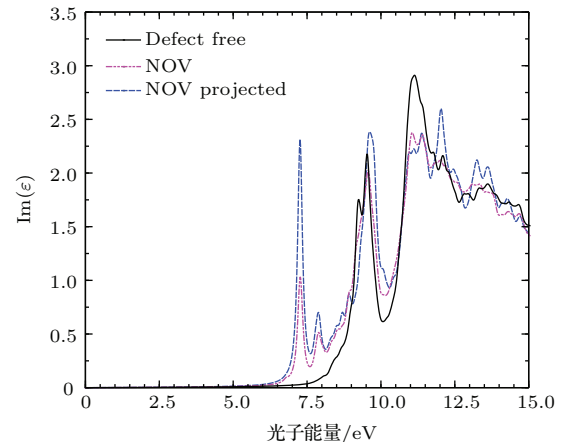


图8 (网刊彩色) BSE方法计算得到的NOV缺陷的光学吸收谱(蓝色虚线为沿POL缺陷方向的投影结果. 红色点划线为对介电函数取迹后的结果. 黑色实线为无缺陷结构的吸收谱)

Fig. 8. (color online) OA spectrum of the NOV defect: dashed blue line, projected along the NOV defect; pink dash-dotted line, trace of the OA tensor. The OA spectrum of the defect free structure (solid black) is also shown for comparison.

图8给出了scGW/BSE计算得到的光学吸收谱. 其中同时给出了平均值, 沿Si—Si方向的投影值以及无缺陷的计算结果. 从图8来看, 引入NOV

缺陷后, 在 7.4 eV 处出现了一个非常强的吸收峰. 同时在 7.8 eV 也出现了一个较强的吸收峰而且位于 9.6 eV 处的峰也被加宽了. 比较平均值和投影值可以发现, 7.4 eV 的峰具有很明显的沿 Si—Si 方向的择优取向, 因此只可能是由于 NOV 缺陷所导致的. 同时 7.8 eV 的峰的择优性不明显, 可能是由于 NOV 附近的氧原子所形成的. 最后峰的展宽则是由于引入缺陷后的结构畸变所导致的. 实验上认为 NOV 是导致 7.6 eV 处强吸收峰的源头^[2,13,14]. 这个结果也与 Pacchioli, Sulimov 以及 Mukhopadhyay 等的计算结果^[16–18,21–23] 有极好的符合. 其中的 0.2 eV 误差可以被认为是由于 scGW 计算的误差所导致的. 因此这一计算结果从理论上说明了 7.6 eV 吸收峰的来源正是 NOV 缺陷.

4 结 论

本文采用自洽的 GW 方法及 BSE 方法研究了熔石英中两类重要缺陷的几何结构, 电子结构以及光学性质. 计算中首先使用 BSMC 方法产生了初始结构模型, 然后计算了非晶模型的电子结构和光学性质. 计算表明 scGW+BSE 的计算结果可以正确描述熔石英的电子结构和吸收光谱. 其中 scGW 计算得到的带隙为 10.1 eV, 与晶体中的结果相同. BSE 计算得到的光学带隙为 8.0 eV, 两者的差异表明在熔石英带尾存在强的束缚激子吸收. 这一计算结果与现有的理论和实验测量值有很好的符合. 在这一基础上, 又研究了 POL 和 NOV 的基态和三重态几何结构和基态电子结构以及光学性质. 结果表明, POL 在基态下形成了一个接近 H₂O₂ 分子的稳定局部结构, 然而在三重态下这一结构则不是稳定的, 倾向于发生 Si—O 键的断裂从而形成一个 E' 心和一个 peroxy oxygen radical 缺陷. BSE 计算则表明 POL 在 6.3 eV 处引入了一个极其微弱的吸收峰. 对吸收峰的取向分析表明这一吸收峰沿 POL 的中心 O—O 键极化因此可以归结为 POL 中过氧键的贡献. 由于这一吸收峰已经是最低, 与 Pacchioni 等的计算结果^[17] 类似, 不能支持 Nishikawa 等^[11] 所认为的 POL 导致了 3.8 eV 吸收峰的观点. 对于 NOV 缺陷, 基态下中心 Si—Si 键长为 2.51 Å. 而在三重态下这一数值增加到了 3.56 Å. 表明可能存在成键态到反键态的转换. 基态下, BSE 计算表明 NOV 缺陷引入了一个位于 7.4 eV 的强吸收峰. 这一吸收峰与实验测得的 7.6 eV 的吸收峰符合^[1,2],

表明 NOV 确实是造成这一吸收峰的源头.

参考文献

- [1] Kajihara K, Skuja L, Hirano M, Hosono H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 15504
- [2] Kajihara K, Hirano M, Skuja L, Hosono H 2008 *Phys. Rev. B* **78** 94201
- [3] Li L, Xiang X, Yuan X D, He S B, Jiang X D, Zheng W G, Zu X T 2013 *Chin. Phys. B* **22** 054207
- [4] Zhang Q L, Zhang J, Qiu K S, Zhang D X, Feng B H, Zhang J Y 2012 *Chin. Phys. B* **21** 054216
- [5] Sakurai Y 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **276** 159
- [6] Fournier J, Néauport J, Grua P, Fargin E, Jubera V, Talaga D, Jouannigot S 2010 *Opt. Express* **18** 21557
- [7] Skuja L, Güttler B, Schiel D, Silin A R 1998 *Phys. Rev. B* **58** 14296
- [8] Natoli J Y, Bertussi B, Commandré M 2005 *Opt. Lett.* **30** 1315
- [9] Fournier J, Grua P, Néauport J 2013 *Opt. Mater. Express* **3** 1
- [10] Duchateau G, Feit M D, Demos S G 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 093106
- [11] Nishikawa H, Tohmon R, Ohki Y, Nagasawa K, Hama Y 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 12
- [12] Nishikawa H, Shiroyama T, Nakamura R, Ohki Y, Nagasawa K, Hama Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 586
- [13] Griscom D L, Friebele E J 1981 *Phys. Rev. B* **24** 4896
- [14] Hosono H, Kajihara K, Suzuki T, Ikuta Y, Skuja L, Hirano M 2002 *Solid State Commun.* **122** 117
- [15] Edwards A H, Fowler W B 1982 *Phys. Rev. B* **26** 6649
- [16] Pacchioni G, Ieranò G 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 753
- [17] Pacchioni G, Ieraño G 1998 *Phys. Rev. B* **57** 818
- [18] Sulimov V B, Sushko P V, Edwards A H, Shluger A L, Stoneham A M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 24108
- [19] Tamura T, Lu G H, Yamamoto R, Kohyama M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 195204
- [20] Uchino T, Takahashi M, Yoko T 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2983
- [21] Sulimov V, Casassa S, Pisani C, Garapon J, Poumellec B 2000 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **8** 763
- [22] Mukhopadhyay S, Sushko P V, Stoneham A M, Shluger A L 2004 *Phys. Rev. B* **70** 195203
- [23] Mukhopadhyay S, Sushko P V, Stoneham A M, Shluger A L 2005 *Phys. Rev. B* **71** 235204
- [24] Jiang S, Lu T, Long Y, Chen J 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 043516
- [25] Kresse G, Marsman M, Hintzschke L E, Flage-Larsen E 2012 *Phys. Rev. B* **85** 045205
- [26] Chiodo L, García-Lastra J M, Iacomino A, Ossicini S, Zhao J, Petek H, Rubio A 2010 *Phys. Rev. B* **82** 045207
- [27] Anderson N L, Vedula R P, Schultz P A, van Ginhoven R M, Strachan A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 206402
- [28] Su R, Xiang M, Chen J, Jiang S, Wei H 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 193508

- [29] Sadigh B, Erhart P, Åberg D, Trave A, Schwegler E, Bude J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 027401
- [30] Wooten F, Winer K, Weaire D 1985 *Phys. Rev. Lett.* **54** 1392
- [31] Von Alftan S, Kuronen A, Kaski K 2003 *Phys. Rev. B* **68** 073203
- [32] Mozzi B, Warren R 1969 *J. Appl. Crystallogr.* **2** 164
- [33] Kresse J, Hafner G 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [34] Kresse J, Hafner G 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [35] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [36] Sakurai K, Nagasawa Y 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **277** 82
- [37] Kresse D, Joubert G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [38] Bakos T, Rashkeev S, Pantelides S 2004 *Phys. Rev. B* **70**
- [39] Donadio D, Bernasconi M, Boero M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 195504
- [40] Van Ginhoven R M, Jónsson H, Peterson K A, Dupuis M, Corrales L R 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 6582
- [41] Faleev S V, van Schilfgaarde M, Kotani T 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 126406
- [42] Schmidt W G, Glutsch S, Hahn P H, Bechstedt F 2003 *Phys. Rev. B* **67** 085307
- [43] Saito A J, Ikushima K 2000 *Phys. Rev. B* **62** 8584
- [44] Philipp H R 1966 *Solid State Commun.* **4** 73
- [45] Bak K L, Gauss J, Jurgensen P, Olsen J, Helgaker T, Stanton J F 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 6548
- [46] O'Reilly J, Robertson E 1983 *Phys. Rev. B* **27** 3780

Quasi-particle calculations on electronic and optical properties of the peroxy linkage and neutral oxygen vacancy defects in amorphous silica*

Su Rui¹⁾ Zhang Hong¹⁾ Jiang Sheng-Li²⁾ Chen Jun^{2)†} Han Wei³⁾

1) (College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

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

3) (Research Center of Laser Fusion, Mianyang 621900, China)

(Received 25 March 2015; revised manuscript received 26 October 2015)

Abstract

Recently, fused silica has been used to prepare the optical windows in the inertial confinement fusion (ICF) equipment. Challenge of application of fused silica is due to the defect-related optical absorption which is considered as the main mechanism of laser-induced damage process. However, due to structural complexity, calculation of the defect-related absorption from the first principles is only limited to small clusters, and a full treatment using the state of art GW and Bathe-Salpeter equation (BSE) method is still lacking.

In this work, density functional theory calculations are performed to study the defect structure of the peroxy linkage (POL) and the neutral oxygen vacancy (NOV) defects in amorphous silica. Firstly, well relaxed structure is generated by using a combination of the bond switching Monte Carlo technique and the DFT-based structure optimization. Secondly, the defect structures are generated and studied in both the ground singlet (S_0) and the first excited triplet (T_1) states. Finally, the electronic and optical properties of the considered structures are studied by applying the self-consistent quasi-particle GW (sc-QPGW) and the BSE methods in Tamm-Dankoff approximation.

In the ground state S_0 , the POL defect is found to be stable and shares a similar local structure to the H_2O_2 molecule. However, in T_1 state, the POL defect breaks into a pair of E' center ($-Si\cdot$) and peroxy oxygen radical ($\cdot O-O-Si-$). For the NOV defect, the optimized Si—Si bond length in the ground state is 2.51 Å with a variation of ± 0.1 Å due to the structural disorder. In comparison to the ground state, the optimized Si—Si bond length in T_1 state increases to 3.56 Å.

The scGW/BSE calculation on the defect free structure predicts a quasi particle band gap of 10.1 eV and an optical band gap of 8.0 eV, which are consistent well with the available experimental results. For the POL defect, the scGW/BSE calculation reveals a weak exciton peak at 6.3 eV. Below 6.3 eV, no new exciton peak is found, implying that the experimentally suggested 3.8 eV peak could not be attributed to the POL defect. Calculations of the NOV defect gives a strong and highly polarized optical absorption peak at 7.4 eV which is close to the previous experimental result at 7.6 eV. The structural relaxation induced by NOV also contributes to another absorption peak at 7.8 eV.

Keywords: fused silica, optical properties, peroxy linkage, neutral oxygen vacancy

PACS: 78.20.Bh, 71.55.Jv, 71.15.Qe, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.65.027801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10744048, 11202032) and the National Defense Basic Scientific Research program of China (Grant No. B1520132013).

† Corresponding author. E-mail: jun_chen@iapcm.ac.cn