

# 石英玻璃中 5.0 eV 吸收带的起源\*

贾天卿 陈 鸿 吴 翔

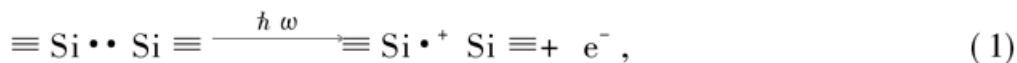
(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

**摘 要** 从吸收强度的角度出发研究石英玻璃中 5.0 eV 光吸收带的起源。利用实验和理论给出的非弛豫氧空位缺陷态的能级, 并以第一原理计算得到的石英玻璃导带电子态密度为基础, 计算了 5.0 eV 线性吸收系数。理论结果与实验结果符合得比较好, 从而支持了非弛豫氧空位缺陷态是石英玻璃中 5.0 eV 光吸收带的起源的观点。

**关键词** 5.0 eV 光吸收带, 非弛豫氧空位缺陷态, 石英玻璃, 线性吸收系数。

## 1 引 言

半个世纪以来, 石英玻璃 5.0 eV 光吸收带和与其相伴随的 4.4 eV 发光光谱一直是一个引人注目的研究课题<sup>[1-4]</sup>。尤其是该吸收带在光导纤维相位光栅形成中的作用被发现以来, 人们对此又产生了新的激情并进行了大量研究<sup>[5-8]</sup>。石英玻璃是一种很重要的光学材料, 在强激光照射下其损伤机理的研究也是目前的热点问题<sup>[9, 10]</sup>。实验发现, 在制备石英玻璃过程中随着氧分压的增加, 5.0 eV 光吸收带的强度逐渐减小, 这种现象清楚地表明该吸收带是由缺氧型缺陷态引起的<sup>[2, 3]</sup>。这一观点目前已被普遍地接受。然而, 该缺陷态的结构模型却是一个颇有争议的问题。这是因为电子自旋共振仪虽然可以灵敏地探测顺磁性缺陷态的结构, 但是, 与导致 3.8 eV、6.7 eV、7.6 eV、8.0 eV 等光吸收带的缺陷态一样, 吸收 5.0 eV 光的缺陷态也是抗磁性的。电子自旋共振仪对这种缺陷态不适用, 而目前还没有相应灵敏的探测器能直接探测抗磁性缺陷态的结构。目前主要是利用光学实验和理论计算来研究抗磁性缺陷态结构, 并由此提出了能够吸收 5.0 eV 光的两种缺陷态结构模型。在缺氧型高纯度石英玻璃样品中存在 7.6 eV 和 5.0 eV 两个吸收带, 它们都是由缺氧缺陷态引起的。然而, 随着石英玻璃样品被 ArF 激光器照射时间的增加, 7.6 eV 光吸收的强度保持不变, 而 5.0 eV 光吸收带和 4.4 eV 发光光谱的强度逐渐减小<sup>[3]</sup>。这说明样品中存在两种缺氧缺陷态: 弛豫的氧空位缺陷态(ODC $\bar{\cdot}$ )和非弛豫的氧空位缺陷态(ODC $\cdot$ ), 结构模型见图 1, 两者分别相应于 7.6 eV 和 5.0 eV 光吸收带。在 $\bar{\cdot}$ -型石英玻璃样品中也发现了 5.0 eV 光吸收带和 E'色心 $\equiv\text{Si}^{\cdot 6}$ 并把它归因于非弛豫的氧空位缺陷态, 其物理过程如下:



\* 国家科委 863 高技术资助项目。

这里,  $\equiv\text{Si}\cdot$  中的 “ $\cdot$ ” 表示悬挂键电子。用第一原理和团簇模型计算得到非弛豫的氧空位缺陷态的第一激发能为 5.0 eV, 从而支持了该缺陷态是 5.0 eV 光吸收带的起源的观点<sup>[5]</sup>。通过测量缺氧型石英玻璃中 4.4 eV 和 2.7 eV 发光光谱强度随中子辐照时间演化的曲线, 另外一种观点, 即二价硅缺陷态[见图 1(c)] 是 5.0 eV 光吸收带的起源, 也被提出来了<sup>[1]</sup>。用第一原理计算得到在石英玻璃中该缺陷态第一激发能为 5.2 eV<sup>[7]</sup>, 与实验结果仅差 4%。用团簇模型和电子结构相互作用计算方法得到的结果也支持这种观点<sup>[8]</sup>。

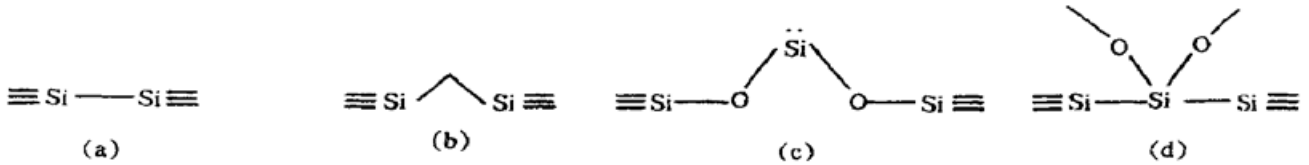


Fig. 1 Structural models of several defects in fused silica. (a), (b), (c), (d) are models of ODC (I), ODC(II), divalent defect and oxygen divacancy. —, ·····, · · indicate bond, dangling bond and lone-pair electrons

上面的论述表明, 非弛豫的氧空位缺陷态及二价硅缺陷态的第一激发能与 5.0 eV 都很接近, 都可能是该吸收带的起源。或者说很难从光谱的频率判断到底是哪种结构的缺陷态导致了该光吸收带。本文根据第一种观点和公式(1), 利用导带电子态密度计算了石英玻璃中非弛豫的氧空位缺陷态电子的平均跃迁速率。结合实验得到的该缺陷态的数密度可以算出 5.0 eV 吸收带的吸收系数, 并与实验结果进行比较。

## 2 理论计算

下面计算非弛豫的氧空位缺陷态电子吸收 5.0 eV 光子的跃迁速率。非弛豫的氧空位缺陷态电子主要在硅原子附近运动, 基态电子波函数是局域的<sup>[11]</sup>:

$$\Psi_1 = (\pi l_1^3)^{-1/2} \exp(-r/l_1), \quad (2)$$

$(\pi l_1^3)^{-1/2}$  为归一化常数, 基态电子波函数的局域尺度  $l_1$  取未弛豫的两个硅原子间距的一半, 即 0.153 nm<sup>[12]</sup>。在石英玻璃中, 电子从非弛豫的氧空位缺陷态的第一激发态(该态淹没于导带中)通过电子-声子相互作用放出能量而弛豫到导带底部, 然后与  $E'$  色心复合发出宽度为 0.48 eV、主峰值为 4.43 eV 的谱线<sup>[6, 13]</sup>, 由此可以得到非弛豫的氧空位缺陷态基态电子的能量分布范围为  $-4.67 \text{ eV} < E_1 < -4.19 \text{ eV}$  (本文取导带底能级为 0 eV)。这种观点与理论计算结果, 即硅原子悬挂键电子的能级为  $-4.3 \text{ eV}$  是一致的<sup>[12]</sup>。

晶体石英和石英玻璃的带隙分别为 8.8 eV 和 7.8 eV<sup>[12, 14, 15]</sup>, 两者相差 1 eV, 带隙的减小是由于石英玻璃中原子的无序分布引起的。这种无序分布同时也导致非晶态能带带尾出现局域态, 局域态的范围(或迁移率边的位置)依赖于无序程度: 无序度越大, 势场偏离周期势愈厉害, 局域态的区域越宽<sup>[16]</sup>。既然 1.0 eV 的带隙之差和价带顶、导带尾附近的局域态都是由原子无序分布引起的, 那么, 价带顶与其附近的迁移率边之差和导带底与其附近的迁移率边之差的总和应大于等于 1 eV。基于 1296 个原子组成的连续随机网络模型和周期性边界条件, 文献[17]用第一原理计算了石英玻璃的电子态。结果表明价带顶附近的迁移率边位于价带顶以下 0.2 eV, 由此可得导带底附近的迁移率边应大于等于 +0.8 eV (见图 2)。如前所述, 非弛豫的氧空位缺陷态基态能约为  $-4.43 \text{ eV}$ , 电子吸收 5.0 eV 的光子后跃迁到能量约为 +0.57 eV 的第一激发态。显然, 激发态能级低于迁移率边, 所以末态电子波函数仍取如(1)式那样的局域态比较合适。用中子衍射方法测得 Suprasil 石英玻璃样品的短程有序尺度约为 2 nm, 所以我们认为激发态电子主要在其周围直径为 2 nm 的球内运动, 这里取该球半径的

一半作为激发态电子波函数局域尺度  $l_2$  的值<sup>[18]</sup>。取非弛豫的氧空位缺陷态为基态、激发态波函数的坐标原点。

入射激光取余弦波的形式。电子与激光场相互作用的哈密顿量为<sup>[11]</sup>

$$H = -i(\hbar/m)\bar{A} \cdot \nabla = -i(\hbar/2m)\{\exp[i(\mathbf{k}_L \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + \exp[-i(\mathbf{k}_L \cdot \mathbf{r} - \omega t)]\}A_0 \cdot \nabla, \quad (3)$$

$\mathbf{k}_L$  和  $A_0$  分别为激光的波矢和矢势振幅,  $m$ 、 $e$  分别为电子的质量和电荷。大括号中前一项相应于吸收光子, 后一项相应于发射光子。以下计算中只考虑前一项的贡献(后面将对此说明)。将哈密顿量  $H$  作用于基态、激发态波函数上, 并对空间积分可得跃迁矩阵元为

$$= \left(\frac{l_1 l_2^3}{\pi^2}\right)^{1/2} \left(i \frac{e\hbar}{2m}\right) A_0 l_1 (\mathbf{a} \cdot \mathbf{e}) \int \exp[-(l_1 + l_2)r] \exp(i\mathbf{k}_L \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (4)$$

$\mathbf{a}$  和  $\mathbf{e}$  分别为激光矢势  $\mathbf{A}$  和电子位矢  $\mathbf{r}$  的单位矢量。对(4)中的积分项进行多重分步积分得

$$\int \exp[-(l_1 + l_2)r] \exp(i\mathbf{k}_L \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{8\pi}{(1/l_1 + 1/l_2)^3 + 4(1/l_1 + 1/l_2)k_L^2}. \quad (5)$$

248 nm 激光的波矢  $|\mathbf{k}_L| \approx 4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , 比  $1/l_1$  和  $1/l_2$  小两三个数量级, 因此可以略去(5)式分母中第二项。用其平均值  $1/3$  代替  $|\mathbf{A} \cdot \mathbf{r}|^2$ , 可得跃迁矩阵元的平方:

$$|M_{21}|^2 = \frac{64}{3} \left(\frac{e\hbar}{2m}\right)^2 \frac{l_1}{l_2^3(1 + l_1/l_2)^6} A_0^2. \quad (6)$$

在紫外光激光照射下单位体积内该缺陷态电子总的跃迁几率表达式为<sup>[11]</sup>

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \int f(E_1)g(E_1)|M_{21}|^2[1 - f(E_2)]g(E_2)dE_1, \quad (7)$$

当激光刚开始照射石英玻璃时, 非弛豫的氧空位缺陷态的悬挂键全部被电子所占据, 因此基态的占有几率  $f(E_1) = 1$ , 其态密度  $g(E_1)$  用平均值  $2N_d/\Delta E_1$  代替,  $N_d$  为非弛豫的氧空位缺陷态的数密度, 其基态能级宽度  $\Delta E_1 = 0.48 \text{ eV}$ 。因子 2 是考虑到该缺陷态的两个悬挂键电子都有可能通过线性吸收 5.0 eV 的光子而跃迁到其激发态。为了满足能量守恒, 激发态能级应为  $E_2 = E_1 + \hbar\omega$ 。石英玻璃中电子-声子散射的速率很高(其数量级为  $10^{14} \text{ s}^{-1}$ ), 电子很快发射声子而弛豫到导带底部, 故末态占据几率  $f(E_2) \approx 0$ 。

文献[17]图 5(b)给出了从第一原理出发计算得到的石英玻璃中导带电子态密度的数值结果, 由此得到拟合的解析曲线  $g'(E_2) = 0.37E_2/(\text{eV})^2$ 。由于非弛豫的氧空位缺陷态的第一激发态是局域态, 电子主要在硅原子附近运动, 其出现几率正比于  $[\exp(-r/l_2)]^2$ 。所以, 对单个缺陷态电子, 只有其附近的导带电子态密度  $g'(E_2)$  参与跃迁。最终有效的末态态密度为

$$g(E_2) = \int g'(E_2)N_m \exp(-2r/l_2)d^3\mathbf{r} = \pi l_2^3 g'(E_2)N_m, \quad (8)$$

这里  $N_m$  为分子数密度。将基态、激发态的占有几率和态密度以及跃迁矩阵元(6)式代入(7)式可得单个缺陷态电子的平均跃迁几率

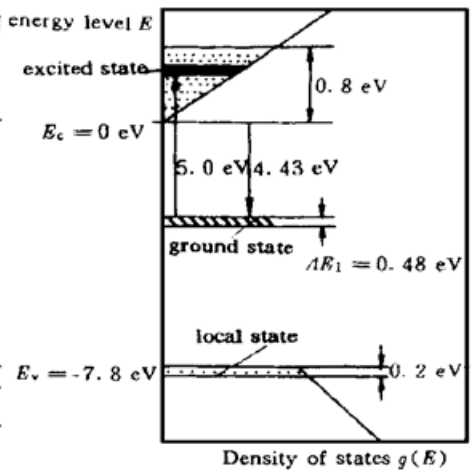


Fig. 2 Diagram of energy bands, ground state and the first excited state of ODC (II) and quantum transitions in fused silica

$$W = \frac{W}{N_d} = 4.49 \frac{\pi^2 \hbar e N_m}{m^2} \frac{l_1}{(1 + l_1/l_2)^6} A_0^2. \quad (9)$$

由以上讨论可知, 在激光辐照初始时非弛豫的氧空位缺陷态的基态几乎是全满的, 而第一激发态几乎是空的, 根据(6)式可得发射 5.0 eV 光子的几率很小而完全可以略去。这就是本文略去(3)式第二项的原因。

利用激光矢势  $A_0$  与能流密度  $F$ 、线性吸收系数  $\sigma$  与跃迁速率的关系式<sup>[11]</sup>:

$$A_0^2 = (2\mu_0 c / n\omega^2) F, \quad \alpha = (\hbar \omega N_d W) / F, \quad (10)$$

可得吸收系数  $\alpha$ :

$$\alpha = 8.98 \frac{\pi^2 \hbar^3 e}{m^2} \frac{l_1}{(1 + l_1/l_2)^6} \frac{\mu_0 c}{n\hbar \omega} N_m N_d, \quad (11)$$

这里  $\mu_0$ 、 $c$  分别为真空介电常数和光速, 石英玻璃的折射率和分子数密度  $n$ 、 $N_m$  分别取为 1.51 和  $2.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 。

### 3 结果与讨论

通过分析在 ArF 激光器照射下石英玻璃中 E' 色心的数密度随时间的变化曲线<sup>[3]</sup>, 得到该样品中非弛豫的氧空位缺陷态的数密度  $N_d$  为  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。将该值代入公式(11)可以算出  $\alpha = 1.26 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ , 实验测得的 5.0 eV 光的吸收系数为  $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ <sup>[3]</sup>。理论结果略高于实验结果, 这是因为在计算中作了两个近似: 1) 基态态密度  $f(E_1)$  取为 1; 2) 发射系数取为 0。由(3)式和(7)式可以看出这样做会导致理论结果偏高。

在计算吸收系数时所需的所有物理量均来自于实验或理论计算, 相应地也有一些误差。如通过 E' 色心复合时的发射光谱测得非弛豫的氧空位缺陷态的基态能量为 -4.43 eV, 而理论计算得其基态为 -4.3 eV。这里取了实验值。另外, 石英玻璃的局域有序尺度的误差约为 30%。但是, 这些误差不会对本文的计算结果造成太大的影响。

虽然二价硅缺陷态也能吸收 5.0 eV 的光子, 但近年来很少有实验支持这种观点, 因为观测到与其激发态相应的电子自旋共振信号的实验远远不如观测到 E' 色心的那么多。又由于目前还没有测出其数密度, 故这里不能给出由此导致的石英玻璃的线性吸收系数。

在锗玻璃中, 双氧空位缺陷态被认为是 5.16 eV 吸收带的起源。与此类似, 石英玻璃中双氧空位缺陷态[见图 1(d)]也可能是 5.0 eV 吸收带的起源的观点也被提出来了。然而, 理论计算表明其第一激发能与 5.0 eV 偏离比较大, 从而该观点予以否定<sup>[8]</sup>。

本文从实验和理论计算给出的非弛豫的氧空位缺陷态基态能级出发, 利用从第一原理计算所得的导带电子态密度, 计算了石英玻璃由该缺陷态吸收而出现的 5.0 eV 光吸收带的强度。理论结果和实验结果符合得很好, 因此认为非弛豫的氧空位缺陷态是石英玻璃 5.0 eV 光吸收带的起源。

### 参 考 文 献

- [1] Skujia L N, Streletsky A N, Pakovich A B. A new intrinsic defect in amorphous SiO<sub>2</sub>: Twofold coordinated silicon. *Solid State Commun*, 1984, **51**(12): 1069~ 1072
- [2] Nagasawa K, Hoshi Y, Ohki Y. Effect of oxygen content formation in pure-silica core fibers. *Jpn. J.*

- Appl. Phys.*, 1987, **26**(5) : L554~ 557
- [3] Imai H, Arai K. Two types of oxygen-deficient centers in synthetic silica glass. *Phys. Rev. (B)*, 1988, **38**(17) : 12772~ 12775
- [4] Nishikawa H, Tohmon R, Ohki Y. Defects and optical absorption bands induced by surplus oxygen in high-purity synthetic silica. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(12) : 4672~ 4678
- [5] Pacchioni G, Leranò G. Computed optical absorption and photoluminescence spectra of neutral oxygen vacancies in  $\alpha$ -quartz. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**(4) : 753~ 756
- [6] Kuzuu N, Murahara M. Effects of synthesis conditions on existence and non-existence of the ArF excimer laser and X-ray induced B<sub>2</sub>  $\alpha$  band in type-III fused silica. *Phys. Rev. (B)*, 1995, **52**(5) : 3241~ 3247
- [7] Zhang B L, Raghavachari K. Photoabsorption and photoluminescence of divalent defects in silicate and germanosilicate glass: First-principles calculations. *Phys. Rev. (B)*, 1997, **55**(24) : R15993~ 15996
- [8] Pacchioni G, Leranò G. On the origin of the 5.0 eV and 7.6 eV absorption bands in oxygen deficient  $\alpha$ -quartz and amorphous silica. A first principles quantum-chemical study. *J. Non-Crystall. Solids*, 1997, **21**(6) : 1~ 9
- [9] Yu Haiwu, Meng Shaoxian. Transient stimulated Brillouin scattering and damage of optical glass. *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**(1) : 85~ 88
- [10] 陈 飞, 孟绍贤. 光学材料破坏机理. 物理学进展, 1998, **18**(2) : 187~ 206
- [11] 叶良修. 半导体物理学, 下册. 北京: 高等教育出版社, 1987.
- [12] O'Reilly E P, Robertson J. Theory of defects in vitreous silicon dioxide. *Phys. Rev. (B)*, 1983, **27**(6) : 3780~ 3795
- [13] Nishikawa H, Watanabe E, Ito D. Decay kinetics of the 4.4 eV photoluminescence associated with the two states of oxygen-deficient-type defect in amorphous SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**(13) : 2101~ 2104
- [14] Pacchioni G, Leranò G. Ab initio theory of optical transitions of point defects in SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. (B)*, 1998, **57**(2) : 818~ 832
- [15] Eva E, Mann K. Calorimetric measurement of two-photon absorption and color center formation in ultraviolet-window materials. *Appl. Phys. (A)*, 1996, **62**(1) : 143~ 149
- [16] 黄 昆, 韩汝琦. 固体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1988. 229~ 231
- Mott N F, Davis E A. *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, 2nd Ed. Oxford: Oxford University Press, 1979.
- [17] Huang M Z, Ching W Y. Electron states in a nearly ideal random-network model of amorphous SiO<sub>2</sub> glass. *Phys. Rev. (B)*, 1996, **54**(8) : 5299~ 5308
- [18] Konnert J H, Karle J. Crystalline ordering in silica and germania glass. *Science*, 1973, **179**(1973) : 177~ 120

## Defect Precursors of 5.0 eV Absorption Band in Fused Silica

Jia Tianqing    Chen Hong    Wu Xiang

(*Phol Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092*)

(Received 5 October 1998; revised 30 December 1998)

**Abstract** Based on the concentration of no-relaxed oxygen deficient center obtained from experiments and the density of states of conduction band electrons calculated by the first-principles, the 5.0 eV linear absorption coefficient of fused silica is presented. The calculated result is coincident with experiments very well, which supports the proposal that no-relaxed oxygen-deficient center is the defect precursors of 5.0 eV absorption band in fused silica.

**Key words** 5.0 eV absorption band, un-relaxed oxygen-deficient center, fused silica, linear absorption coefficient.