

金属杂质对熔石英微观结构和电子性质的影响

田凯月

上海理工大学机械工程学院, 上海

收稿日期: 2024年12月16日; 录用日期: 2025年1月9日; 发布日期: 2025年1月17日

摘要

本研究通过密度泛函理论(DFT)计算, 探讨了铁(Fe)和铝(Al)两种金属杂质掺入熔石英(SiO_2)后的微观结构、结合能及电子性质的变化。分析结果表明, 掺杂铁和铝后, 熔石英的局部结构发生了显著变化, 主要体现在O-Si-O键角和O-Si键长的分布上, 增加了局部结构的异质性。结合能分析结果显示, 铝的掺入增强了熔石英的稳定性, 而铁的掺入则降低了其稳定性。电子态密度(DOS)分析显示, 铝掺杂使熔石英的带隙缩小, 并引入新的电子态, 增加了光损伤风险; 而铁掺杂则在带隙内引入缺陷能级, 显著改变了熔石英的电子结构。此研究为理解金属杂质对熔石英性能的影响提供了理论依据, 对熔石英材料的设计和优化具有重要意义。

关键词

熔石英, 密度泛函理论, 微观结构, 电子态密度, 结合能

The Effect of Metal Impurities on the Microstructure and Electronic Properties of Fused Quartz

Kaiyue Tian

School of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Dec. 16th, 2024; accepted: Jan. 9th, 2025; published: Jan. 17th, 2025

Abstract

This study investigated the microstructural, binding energy, and electronic properties of fused quartz (SiO_2) after the introduction of iron (Fe) and aluminum (Al) metal impurities using density

functional theory (DFT) calculations. The analysis results showed that the local structure of fused quartz underwent significant changes after the introduction of iron and aluminum impurities, mainly reflected in the distribution of O-Si-O bond angle and O-Si bond length, which increased the heterogeneity of the local structure. The binding energy analysis results showed that the introduction of aluminum enhanced the stability of fused quartz, while the introduction of iron decreased its stability. The electron density of states (DOS) analysis showed that the introduction of aluminum reduced the bandgap of fused quartz and introduced new electronic states, increasing the risk of photo damage; while the introduction of iron introduced defect levels in the bandgap, significantly changing the electronic structure of fused quartz. This study provides theoretical basis for understanding the influence of metal impurities on the performance of fused quartz and is of great significance for the design and optimization of fused quartz materials.

Keywords

Fused Quartz, Density Functional Theory, Microstructure, Electron Density of States, Binding Energy

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

熔石英作为一种重要的光学材料，因其优异的光学和电学性能在激光技术、光纤通信、高温传感器等领域得到了广泛应用。这种材料在现代科技中的不可替代性，得益于其高纯度和独特的微观结构。然而，熔石英中的金属杂质对其性能的影响逐渐受到研究者的关注，尤其是铁(Fe)和铝(Al)作为典型的金属杂质，对材料的光学特性、微观结构以及电子态密度(DOS)具有重要影响。

近年来，许多研究揭示了金属杂质掺杂对熔石英性能的显著调控作用。Xiong 等通过 Fe 掺杂实现对熔石英纳米结构和光学性能的调控，展现了杂质元素在优化材料性能方面的潜力[1]。Pan 等在其综述中指出，Fe 和 Al 作为石英材料中最具破坏性的杂质，显著影响了材料的纯度及光学性能[2]。此外，Long 等的研究表明，Fe 和 Al 掺杂在改变熔石英晶格缺陷及电子态密度分布方面具有显著作用，为高纯石英杂质管理提供了深入见解[3]。Li 等则通过实验研究了氧化物及金属杂质对玻璃态材料微观结构的复杂影响，为 Fe 掺杂在玻璃性能调控中的应用提供了关键证据[4]。在铝掺杂的相关研究中，Farzaneh 等通过密度泛函理论(DFT)计算发现，Al 掺杂能够显著提升氧化物材料的电子态和光催化性能，这也为进一步探索杂质掺杂优化熔石英性能提供了理论基础[5]。

尽管已有研究揭示了金属杂质掺杂对熔石英性能的影响，但其具体作用机理和性能调控机制尚未完全明确，尤其是在微观结构、结合能和电子态密度等方面的影响仍需系统研究。因此，本研究通过对比纯熔石英与掺杂熔石英的性能差异，深入分析 Fe 和 Al 掺杂对熔石英微观结构、结合能及电子态密度的影响，以期揭示金属杂质掺杂对熔石英性能的潜在影响机理，为材料设计和优化提供理论支持。

2. 纯熔石英及含杂质熔石英微观结构模型

2.1. 纯熔石英非晶结构模型构造

在熔石英的模拟研究中，首先需要选择合适的晶体模型作为起点。在本研究中，采用了 Material Studio 软件中的标准硅氧化物(SiO_2)晶体单胞模型。石英是一种广泛存在的硅酸盐矿物，其晶体结构具有高度的

有序性，但在熔融状态下会失去原有的晶格排列，形成无规则的非晶态结构。因此，首先通过构建一个 $4 \times 2 \times 4$ 的石英晶体超胞模型，成功地扩展了单一晶胞的规模，为后续模拟提供了足够的原子数量和计算精度。

2.1.1. 构造石英超胞模型

在利用 Material Studio (MS) 软件构建了石英(SiO_2)的晶体模型。首先，选取了软件自带的 SiO_2 晶体单胞模型(如图 1 所示)，并基于该单胞模型，进一步构造了一个 $4 \times 2 \times 4$ 的石英晶体超胞(如图 2 所示)。

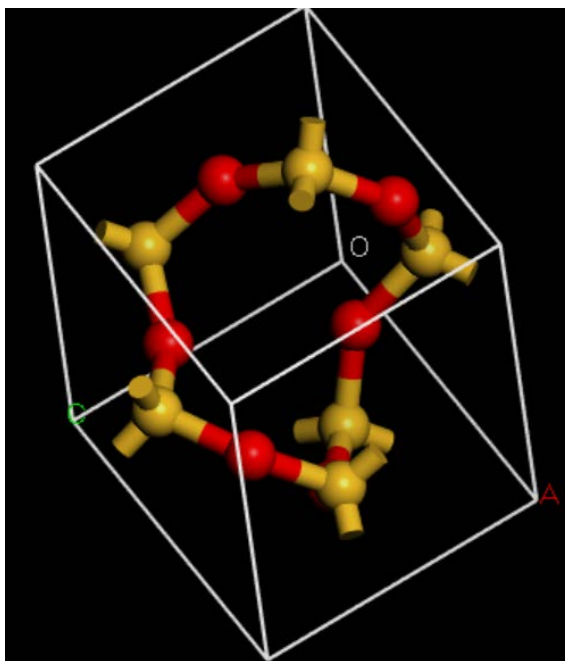


Figure 1. Model of a quartz crystal unit cell

图 1. 石英晶体单胞模型

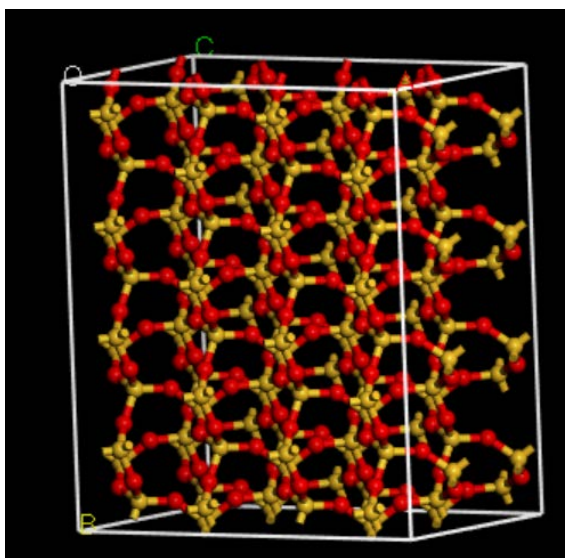


Figure 2. Silicon crystal supercell model

图 2. 石英晶体超胞模型

2.1.2. 构建非晶态纯熔石英模型

在构建纯熔石英的非晶态模型时, 分子动力学(MD)模拟方法起到了核心作用。分子动力学模拟可以通过直接模拟原子之间的运动来预测材料的微观结构演化过程。在本研究中, 使用了 Forcite 模块和 Compass 力场来模拟熔石英的熔融过程。此力场被广泛应用于硅酸盐和氧化物体系, 能够精确地描述 Si-O 和 O-Si-O 的相互作用力。

模拟的过程从将系统加热到 2000 K 开始, 通过加热能够让石英晶体中的原子获得足够的能量, 从而打破原有的晶体结构。快速冷却的步骤模仿了真实的熔融和凝固过程, 能够促使系统转变为非晶态结构。该过程类似于实际熔石英从熔化到冷却凝固的过程, 通过对熔石英进行瞬时冷却, 生成了一个没有长程有序结构的非晶态模型。

冷却后的模型经过能量最小化处理, 以消除可能存在的内应力, 并在恒温恒压(NPT)条件下进行 10 纳秒的稳定性测试。稳定性分析有助于评估结构是否能够保持热力学平衡, 并且为后续的热力学性质分析提供基础。

2.2. 熔石英模型合理性的统计分析

在熔石英的结构优化后, 确保其合理性和精确性是研究中的重要一环。为了验证纯熔石英非晶模型的合理性, 进行了键长和键角的统计分析。通过这些分析, 可以直接比较模型的结果与实验值之间的吻合程度, 进而评估模型的准确性。

图 3 展示了 O-Si-O 键角的分布情况。模拟结果表明, O-Si-O 的键角大多数集中在约 110° , 这一值与实验中观测到的石英晶体的典型键角(108°)十分接近, 验证了模拟结构的合理性。此外, 图 3 展示了 Si-O-Si 键角分布, 其大多数值集中在 140° 左右, 接近实验值 141° , 进一步支持了模型的准确性[6]。

图 4 显示了 Si-O 键长的分布, 主要集中在 $1.62 \text{ \AA}$ 到 $1.63 \text{ \AA}$ 间, 这一结果与文献中实验值($1.61 \text{ \AA}$) [7] 相符, 表明模型中的硅氧键长度在合理范围内。这些结果进一步证实了模型的结构合理性, 为后续的模拟研究打下了坚实的基础。

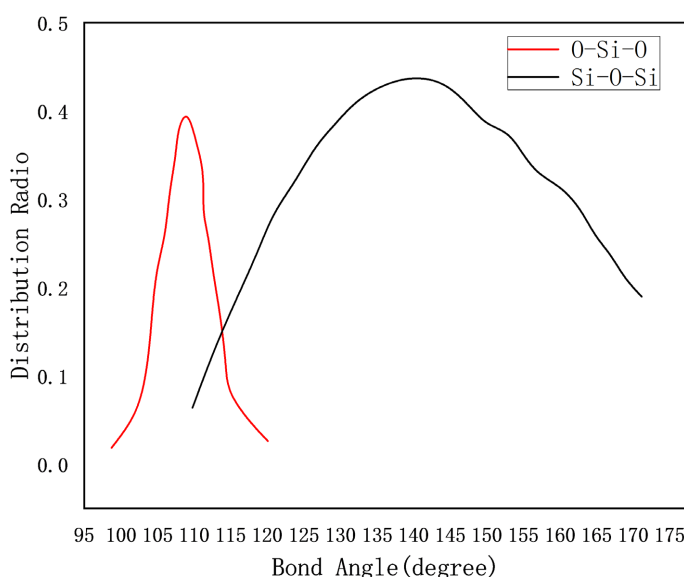


Figure 3. The distribution of O-Si-O, Si-O-Si bond angles in the fused quartz model

图 3. 熔石英模型 O-Si-O, Si-O-Si 键角分布

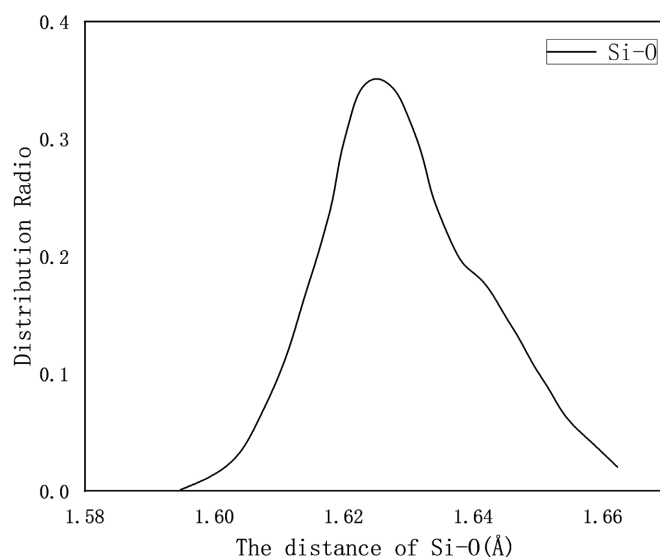


Figure 4. The distribution of O-Si bond lengths in the fused quartz model

图 4. 熔石英模型 O-Si 键长分布

2.3. 含铁杂质熔石英模型构造

在结构优化过程中，熔石英模型中出现了不同硅环结构，其中硅原子的数量通常为 3、4 或 5 个。研究表明，硅环中原子数量较少时，受力较大；而硅原子数量较多时，受力较小，易导致 Si-O 键的断裂[8]。基于这一原理，我们采用间隙掺杂的方法，将一个铁原子置于五原子硅环的中心。随后，对该结构进行进一步的优化，即在 0K 下进行弛豫计算，直至收敛。最终得到的结构为含铁杂质的熔石英模型，如图 5 所示。

由图 5 可知，铁原子与周围的氧原子成键。然而，铁的存在破坏了原本的 Si-O 键和硅氧环结构。特别是，在铁原子附近，出现了一个三配位的硅原子缺陷，且该缺陷与铁原子距离较近。这种结构变化可能会显著影响熔石英体系的电子性质。

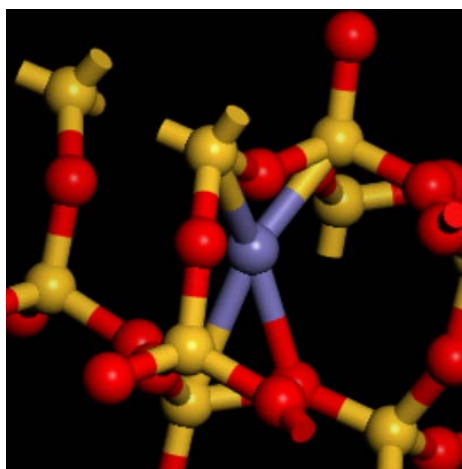


Figure 5. Fused quartz structure model containing the iron impurity

图 5. 含铁杂质熔石英结构模型

2.4. 含铝杂质熔石英模型构造

与含铁杂质的研究类似，要构建一个含铝杂质的熔石英结构模型，同样采用了间隙掺杂的方法，将铝原子放置于五原子硅环中心，并进行了结构优化如图 6 所示。铝的掺入可能引起类似于铁掺入时的局部结构变化，尤其是由于铝和硅的不同配位方式，可能导致 Si-O 键的局部变形，改变熔石英的电子结构和稳定性。

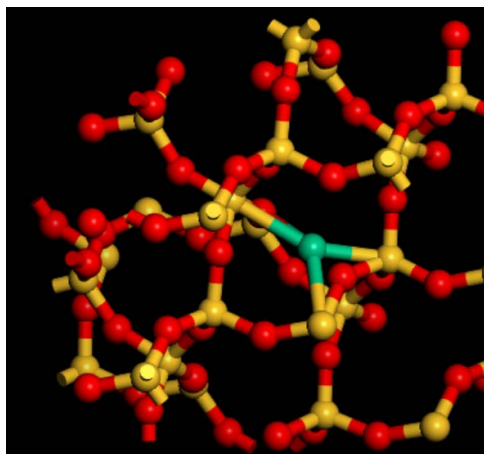


Figure 6. Fused quartz structure model containing the aluminum-contaminated

图 6. 含铝杂质熔石英结构模型

3. 金属杂质对熔石英微观结构的影响

上一章介绍了纯熔石英和掺杂熔石英的结构模型构建方法。本章将进一步分析不同杂质对熔石英微观结构的影响，通过 VASP 软件计算不同杂质掺入后的熔石英结构模型的结合能，以评估掺杂熔石英的稳定性。

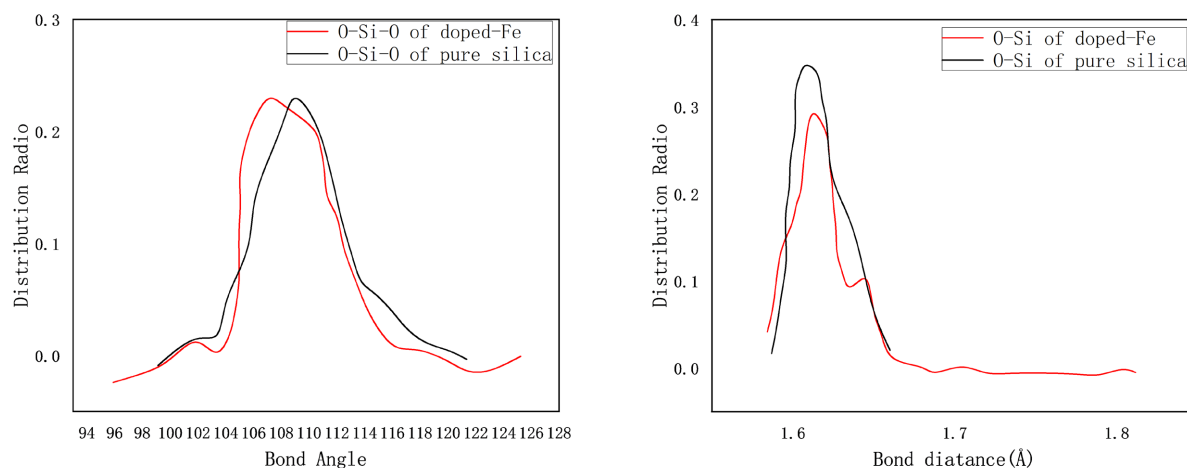


Figure 7. Distribution of O-Si-O bond angles before and after doping with iron; Distribution of O-Si bond length before and after doping with iron. The black line represents the distribution of bond length and bond angle in pure fused quartz structure, while the red line represents the distribution of bond length and bond angle in doped iron fused quartz structure

图 7. 掺杂铁前后 O-Si-O 键角分布；掺杂铁前后 O-Si 键长分布。黑线代表纯熔石英结构键长键角分布，红线代表掺杂铁熔石英结构键长键角分布

3.1. 铁掺杂熔石英模型微观结构分析

由含铁杂质熔石英可得铁原子与周围氧原子之间的键长分别为 2.22 Å、1.89 Å、2.01 Å 和 1.93 Å，平均键长为 2.013 Å，而 Fe 原子周围的氧原子与相邻硅原子之间的 O-Si 键长分别为 1.66 Å、1.68 Å、1.71 Å 和 1.63 Å。为了进一步分析掺杂前后熔石英结构的变化，比较了掺铁前后熔石英的键长和键角分布变化情况，如图 7 所示。

3.2. 铝掺杂熔石英模型微观结构分析

由含铝杂质熔石英可得铝原子与周围氧原子之间的键长分别为 1.683 Å，1.793 Å，1.692 Å，平均键长为 1.72 Å。这一键长值较硅氧键的标准键长略长，表明铝原子也影响了熔石英的局部结构。为了进一步分析掺杂前后熔石英结构的变化，采用同样的方法比较掺铝前后熔石英的键长和键角分布变化情况，如图 8 所示。

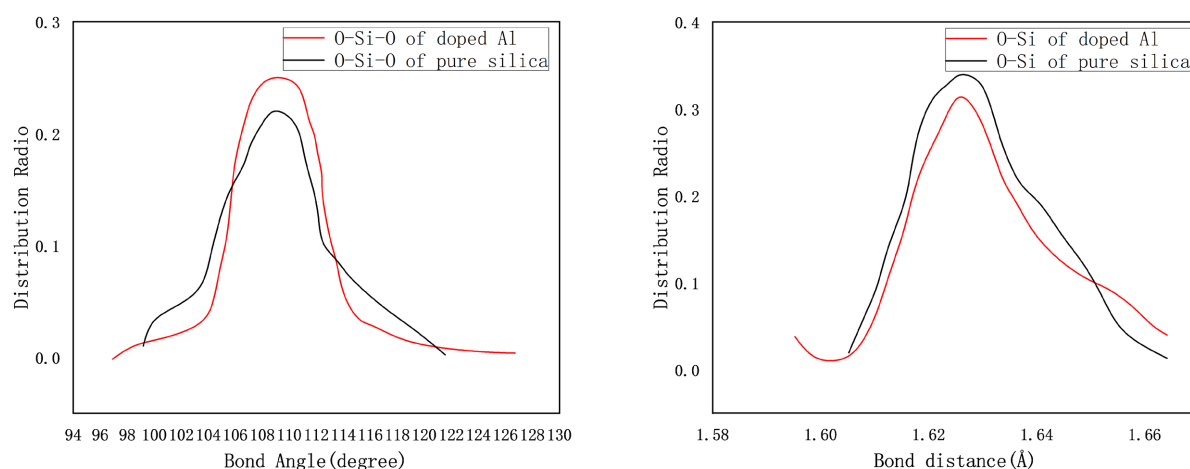


Figure 8. The distribution of O-Si-O bond angles before and after aluminum doping; Distribution of O-Si bond length before and after doping with aluminum. The black line represents the distribution of bond length and bond angle in pure fused quartz structure, while the red line represents the distribution of bond length and bond angle in doped aluminum fused quartz structure

图 8. 掺杂铝前后 O-Si-O 键角分布；掺杂铝前后 O-Si 键长分布。黑线代表纯熔石英结构键长键角分布，红线代表掺杂铝熔石英结构键长键角分布

根据图 8 中的数据分析，我们可以得出掺铝杂质对熔石英结构的影响。首先，从图掺杂铝前后 O-Si-O 键角分布中可见，掺铝后 O-Si-O 键角的分布发生了显著变化。原本在约 109 度处的尖峰变得更加扁平，且分布的最高点向右偏移至 111 度左右。整体上，O-Si-O 键角的分布趋向离散，表现出更大的差异性。类似于掺杂铁杂质的影响，铝的掺入导致了键角分布的宽化，表明局部结构的几何不规则性增加。

在图掺杂铝前后 O-Si 键长分布中，掺铝后的 O-Si 键长分布曲线呈现出与掺铁后类似的变化趋势。具体来说，掺铝后 O-Si 键长的分布峰值发生了一定程度的回落，并且整体分布略微右移，表现出键长的增加。同时，键长分布的离散度也有所增加。尽管如此，掺铝后的键长变化幅度相对较小，变化程度小于掺铁对键长的影响。

3.3. 结合能分析

研究了铝(Al)和铁(Fe)杂质掺杂对熔石英结构的影响后，通过计算杂质与基质的结合能来分析掺杂后熔石英的稳定性。结合能是判断掺杂反应是吸热还是放热的关键指标[9]，其计算公式为：

$$E = E_{\text{dp-atom}} + E_{\text{pure}} - E_{\text{doped}} \quad (1)$$

其中, “ E_{pure} ”为纯熔石英的能量, “ E_{doped} ”为掺杂后的含杂质熔石英的总能, 而 “ $E_{\text{dp-atom}}$ ”为杂质元素单原子的能量, 可通过将其放在 $10 \times 10 \times 10$ 的正方格子中获得。根据公式(1)中可以得出 $E > 0$ 为放热反应, $E < 0$ 则为吸热反应, 若 E 的值越大, 就说明掺杂后的结构越稳定。

通过计算, 铝原子与纯熔石英的结合能为约 3.83 eV, 而铁原子的结合能为 2.68 eV。结合能值均为正值, 表明铝和铁的掺杂反应均为放热反应。在两者之间, 铝的结合能较高, 表明铝原子与熔石英的结合更为紧密, 掺铝后的熔石英结构更加稳定。

4. 金属杂质对熔石英电子性质的影响

电子态密度(Density of Electronic States, DOS)是描述材料中电子能级分布的一个重要物理量, 常用于纳米尺度或原子级别粒子的特性分析。DOS 不仅能够揭示材料的电子结构特征, 还为理解材料的电学、光学等性质提供了有力支持。与能带结构相比, DOS 在表达和分析上更为直观, 因此在许多科研领域中应用更加广泛[10]。

对于非晶结构如熔石英而言, 由于缺乏长期有序的晶体结构, 直接进行能带分析通常较为困难。而通过电子态密度分析, 可以有效地揭示材料的局部电子结构及其能量分布, 弥补了能带分析无法应用的不足。熔石英的非晶特性使得其电子态密度的分析成为理解其电子性质的关键工具, 特别是在高温或不同杂质掺入的情况下, DOS 的变化能直观反映材料的导电性、热稳定性等重要物理性质。

4.1. 纯熔石英电子态密度

计算纯熔石英的总态密度(TDOS), 结果如图 9 所示。使用密度泛函理论(DFT)中的 GGA-PBE 方法得到的带隙约为 5 eV, 低于实验值(约 9 eV)。这一偏差主要源自 DFT 方法本身的固有限制, 尤其是在带隙计算中, GGA 泛函通常会低估带隙的宽度。然而, 由于本研究的核心目标是探讨掺杂和辐照处理对带隙的影响, 因此, GGA 方法中带隙偏差对结果的整体影响可以忽略不计。在需要更高精度带隙的研究中, 研究人员通常采用准粒子近似(QP)来修正 GGA 的误差, 从而获得更为准确的带隙值[11]。

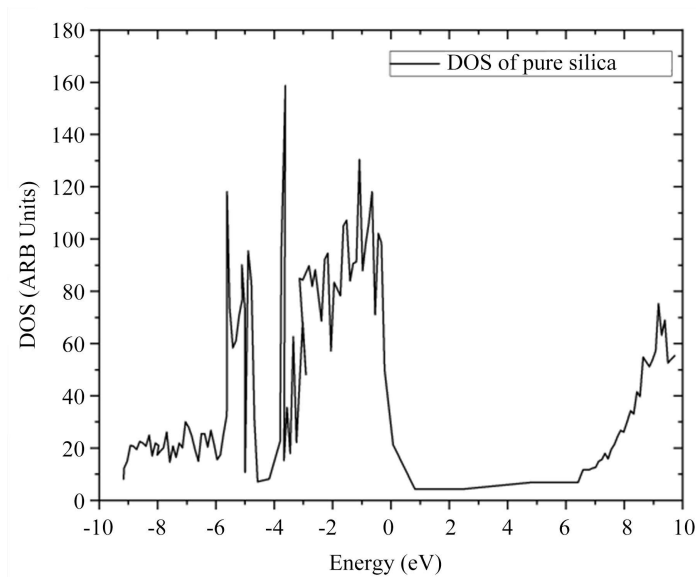


Figure 9. Density of states of pure fused quartz

图 9. 纯熔石英态密度

4.2. 掺杂铝杂质熔石英电子态密度

图 10 显示的是掺杂一个 Al 原子后的熔石英的 DOS 图。掺入铝(Al)原子后, 熔石英的电子结构发生了变化。由于铝的价电子数少于硅(Si)和氧(O), 铝作为受主杂质, 能够从周围原子夺取电子, 形成空穴和负电中心[12]。调整费米能级后(0 eV)我们可以从图 10 中看到掺杂铝后态密度图带隙整体左移了约 2.5 eV, 且带隙内出现了一个吸收峰。表明铝掺杂使得带隙缩小, 并引入了新的电子态。

通过放大图 10 中带隙部分得到图 11, 结果显示, 掺铝杂质导致熔石英电子态密度图中带隙内出现了一个空穴能级吸收峰。该吸收峰使得电子从价带跃迁到导带所需的能量显著降低, 从约 5.5 eV 降至约 2.52 eV。在激光辐照下, 这一变化降低了激光损伤阈值, 进而增加了光损伤的风险。

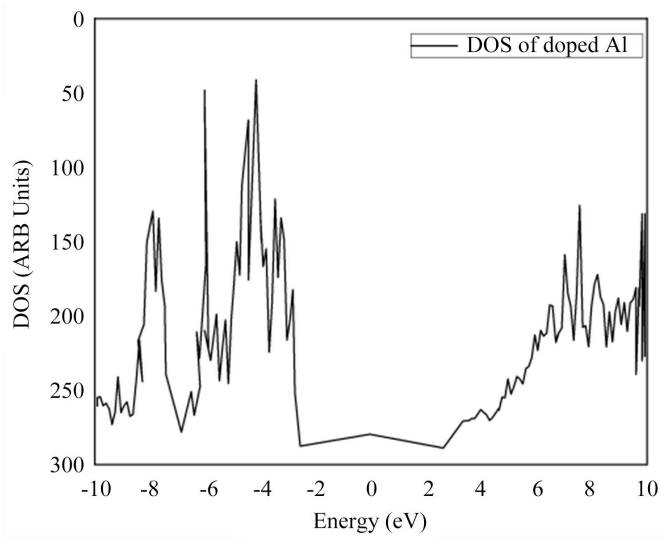


Figure 10. Density of states of doped aluminum fused quartz
图 10. 掺杂铝熔石英态密度

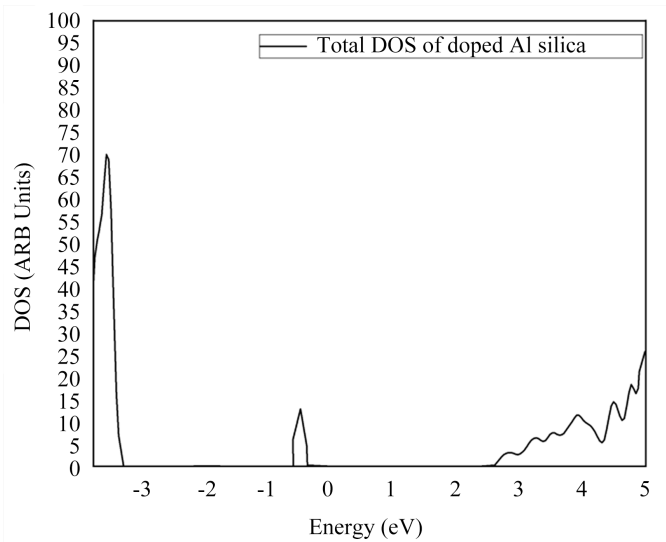


Figure 11. The LDOS of iron atoms (green line) and the LDOS of 3-coordinate silicon atoms (red line); The Fermi level is 0 eV
图 11. 铁原子的 LDOS (绿线)和 3 配位数硅原子的 LDOS (红线); 费米能级为 0 eV

4.3. 掺杂铁杂质熔石英电子态密度

对掺杂铁(Fe)原子的熔石英(SiO_2)进行了电子态密度(DOS)分析,以探讨 Fe 掺杂对熔石英电子结构的影响,如图 12 所示。作为一种常见的过渡金属,Fe 具有较高的电子亲和力,其基态电子配置为 $3d^6 4s^2$,具有 8 个价电子。在熔石英中,Fe 原子作为施主掺杂元素,会形成深杂质能级,这些能级远离价带顶和导带底,从而影响材料的电子结构[13]。通过 DOS 图谱的分析如图 12 所示,我们发现掺入 Fe 后的熔石英的带隙整体左移,且在禁带中出现了三个显著的缺陷能级:两个位于费米能级以下,分别为 -2.01 eV 和 -0.71 eV ,另一个位于费米能级以上,为 1.01 eV 。这些缺陷能级的形成与 Fe 原子及其周围 3 配位硅(Si)原子的缺陷相互作用密切相关,表明 Fe 掺杂能够有效地引入新的电子态,并影响材料的电学和光学性质。这些发现为掺杂设计和调控熔石英及其类似材料的电子性能提供了重要的理论依据。

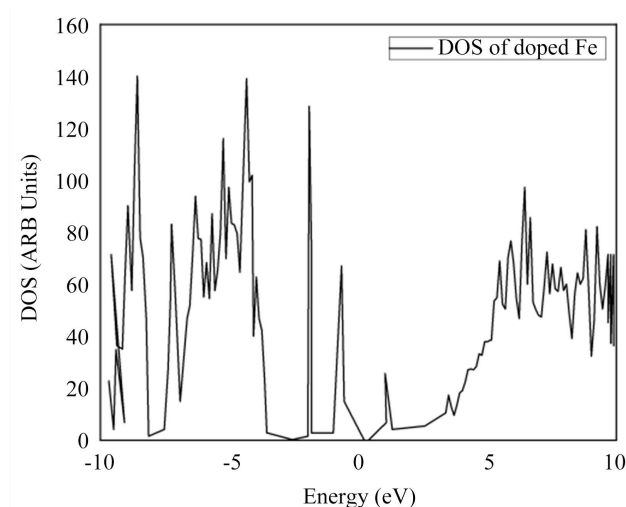


Figure 12. Density of states of doped iron fused quartz

图 12. 掺杂铁熔石英态密度

5. 结论

通过对掺铁和掺铝杂质对熔石英影响的系统研究,本研究得出以下结论:

(1) 微观结构变化:铁和铝的掺入均导致熔石英的局部几何结构发生变化,特别是在 O-Si-O 键角和 O-Si 键长的分布上,表现为偏移和离散化。这表明掺杂引起了熔石英结构的异质性,可能影响其力学和热学性能。

(2) 结合能分析:铝掺杂提高了熔石英的稳定性,结合能为 3.83 eV ;而铁的结合能较低(2.68 eV),表明铁掺杂可能导致熔石英的结构稳定性降低,进而影响其高温和高压下的性能。

(3) 电子态密度变化:铝掺杂使熔石英带隙缩小,并在带隙内引入新的电子态,特别是空穴能级的出现,可能降低熔石英的光学损伤阈值,增加光损伤的风险。铁掺杂则引入多个缺陷能级,尤其是在费米能级附近,改变了熔石英的电子结构,这可能对其电学和光学特性产生复杂影响。

综上所述,铁和铝的掺入不仅改变了熔石英的微观结构,还显著影响了其稳定性和电子性质。这些研究为进一步优化熔石英材料的性能、提高其在光学和电子领域的应用提供了有价值的理论支持。

致 谢

在这篇论文完成之际,我衷心感谢实验室的同学们,我们一起探讨学术问题,互相鼓励支持,共同

度过了这段难忘的时光。在此，我还要特别感谢我的家人和朋友，他们的关心和支持，是我坚持不懈的动力。此外，我要感谢学校提供的优良学术环境和资源，让我能够顺利完成这篇论文。这段经历将永远铭刻在我的心中，激励我继续前行。

参考文献

- [1] Xiong, Z. and Cao, L. (2019) Nanostructure and Optical Property Tuning between the Graphitic-Like CN_x and Fullerene-Like $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ via Fe Doping and Substrate Temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, **775**, 100-108. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.077>
- [2] Pan, X., Li, S., Li, Y., Guo, P., Zhao, X. and Cai, Y. (2022) Resource, Characteristic, Purification and Application of Quartz: A Review. *Minerals Engineering*, **183**, Article ID: 107600. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107600>
- [3] Long, H., Zhu, D., Pan, J., Li, S., Yang, C. and Guo, Z. (2024) Advanced Processing Techniques and Impurity Management for High-Purity Quartz in Diverse Industrial Applications. *Minerals*, **14**, Article 571. <https://doi.org/10.3390/min14060571>
- [4] Li, H.X., Li, C.Q., Cao, D., Yang, W.M., Li, Q. and Lu, Z.P. (2017) Influences of Oxygen on Plastic Deformation of a Fe-Based Bulk Metallic Glass. *Scripta Materialia*, **135**, 24-28. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.03.018>
- [5] Farzaneh, A., Javidani, M., Esrafil, M.D. and Mermer, O. (2022) Optical and Photocatalytic Characteristics of Al and Cu Doped TiO_2 : Experimental Assessments and DFT Calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **161**, Article ID: 110404. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110404>
- [6] 戴晓茹, 赵君婕, 徐秀瑕, 等. 利用分子动力学模拟玻璃结构与计算玻璃性能研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(12): 2691-2709.
- [7] Zheng, L., Lambropoulos, J.C. and Schmid, A.W. (2004) UV-Laser-Induced Densification of Fused Silica: A Molecular Dynamics Study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **347**, 144-152. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.062>
- [8] Wang, W., Lu, P., Han, L., Zhang, C., Wu, L., Guan, P., et al. (2016) Structural and Electronic Properties of Peroxy Linkage Defect and Its Interconversion in Fused Silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **434**, 96-101. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.12.018>
- [9] 赵哲臻. 含杂质熔石英的激光辐照效应第一性原理计算[D]: [硕士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2021.
- [10] Toriyama, M.Y., Ganose, A.M., Dylla, M., Anand, S., Park, J., Brod, M.K., et al. (2022) How to Analyse a Density of States. *Materials Today Electronics*, **1**, Article ID: 100002. <https://doi.org/10.1016/j.mtelec.2022.100002>
- [11] Guilhon, I., Koda, D.S., Ferreira, L.G., Marques, M. and Teles, L.K. (2018) Approximate Quasiparticle Correction for Calculations of the Energy Gap in Two-Dimensional Materials. *Physical Review B*, **97**, Article ID: 045426. <https://doi.org/10.1103/physrevb.97.045426>
- [12] 马云峰, 徐家跃, 蒋毅坚. 面向集装箱安检应用的 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 闪烁晶体及其掺杂改性[J]. 人工晶体学报, 2021, 50(10): 1870-1878.
- [13] Ribeiro, M. (2019) Electronic Band Gaps Corrections Using Total Energy with DFT/LDA- $\frac{1}{2}$ Quasi-Particle Approximation. *Computational Materials Science*, **167**, 228-236. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.05.048>