

文章编号: 0253-2239(2003)03-0366-04

140 keV 质子辐照对石英玻璃光谱性能影响的研究

刘 海 何世禹 魏 强 杨德庄

(哈尔滨工业大学空间材料与环境工程试验室, 哈尔滨 150001)

王怀义

(中国空间技术研究院第 508 研究所, 北京 100076)

摘要: 研究了 JGS₃ 光学石英玻璃在真空、冷黑和能量为 140 keV 的质子辐照下光学透过率变化的基本规律。在辐照剂量大于 5×10^{14} proton/cm² 后, 主要引起 230~250 nm 的吸收带, 其吸收峰值随辐照剂量的增加而单调增加。在较大辐照剂量下, 近紫外和可见区域也存在某些弱的吸收带。230~250 nm 的吸收带由 E' 心引起。质子辐照下在 JGS₃ 光学石英玻璃中形成的 E' 心是受氢扰动的, 即辐照过程中不仅发生 Si-O 键的断裂, 而且发生 $[=Si-]$ 和 $[=Si-O]$ 向 $[=Si-H]$ 和 $[=Si-OH]$ 的转变。

关键词: 石英玻璃; 光谱性质; 质子辐照; 色心

中图分类号: TQ171.73⁻¹ 文献标识码: A

1 引 言

在地球同步轨道上运行的航天器要受到地球辐射带能量范围极宽的质子和电子的辐照作用, 光学元件或材料长期在这种环境下使用会导致性能退化^[1~4]。石英玻璃由于具有一系列优越的光学、机械、热物理等性能, 以及较高的抗辐照稳定性, 是航天器最重要的大型窗口材料之一。在带电粒子和高能射线辐照作用下, 石英玻璃会着色, 即引起某些波段光学透过性能的降低。石英玻璃的着色规律既与其成分和加工方法有关, 也和辐照源的种类及能量有关^[5~7]。

长期以来有关空间质子环境对光学材料的研究主要集中在能量在 1 MeV 以上的高能质子上。而在地球辐射带中带电粒子的通量是随能量的降低而增加的, 能量小于 200 keV 的质子和电子的最大通量可达 10^8 part/(cm² · s)。尽管低能量的质子在材料中的射程较小, 但因能量相对集中和粒子数量巨大, 导致材料表面吸收剂量很大, 对光学材料长期辐照效应不可忽视。

本文旨在真空和冷黑背景条件下研究能量 140 keV 质子辐照对石英玻璃光谱性能的影响规律和内在机理。

2 试验材料和方法

试验材料为国产 JGS₃ 光学石英玻璃, 杂质含量小于 5×10^{-3} %, 作过除 OH 团处理。试样尺寸为 20 mm × 20 mm × 2 mm, 其在 200~3200 nm 波长范围内的平均透过率为 93 %。

辐照是在专门的高层大气离子环境模拟器上进行的, 它由正离子加速器、样品室以及真空、控制和测量系统组成, 整个试验装置如图 1 所示。该设备允许在 10^{-4} Pa 真空和 77 K 热沉两种基本背景环境下进行能量范围为 30~200 keV 各种气体离子辐照试验。

本文所选用的辐照源为质子, 能量为 140 keV, 束流密度 $J = 0.1 \mu A/cm^2$, 辐照剂量范围最高达 $\phi = 2 \times 10^{16}$ proton/cm², 这相当于地球辐射带内约 7 年的辐照剂量。

用分光光度、电子自旋共振和红外反射光谱等方法对辐照试样的性能及微观结构进行了分析。材料对光线的吸收是由原子能级跃迁决定的, 分光光度法是通过测量谱透过率的变化得到吸收谱, 并根据吸收峰的位置和强度来分析原子结构的变化; 电子自旋共振是利用原子中未偶电子在外加磁场中的能级分裂及跃迁导致的对磁场能量的共振吸收信号来判断材料中的原子级缺陷结构; 红外反射光谱反映的是材料表面分子结构及价态信息。所利用的分析仪器分别为日本 SHIMADZU 公司的 UV-3101PC 型

E-mail: lixc@mail.hl.cn

收稿日期: 2002-04-17; 收到修改稿日期: 2002-05-27

分光光度计,日本 JEOL 公司 JES-FE3AX 电子自旋 共振谱仪和美国 5DXC FTIR 傅里叶变换红外谱仪。

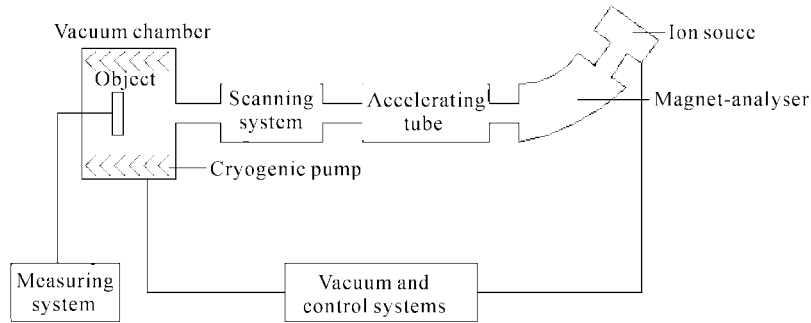


Fig. 1 Schematic diagram of experimental instrument

3 试验结果

图 2 给出了 JGS₃ 光学石英玻璃质子辐照前后的光谱透过率,其中曲线 1 是辐照前的透过率,曲线 2~曲线 5 为不同辐照剂量辐照后的透过率。在辐照剂量达到 5×10^{14} proton/cm² 后,该石英玻璃的光谱开始发生明显变化,而在此之前基本没有变化。光谱的变化首先是在 200~300 nm 区域开始,而且在 2×10^{16} proton/cm² 辐照剂量以内,透过率随着辐照剂量的增加单调下降。随着辐照剂量的增大,透过率的变化逐渐波及到近紫外和可见区。140 keV 的质子辐照对 JGS₃ 光学石英玻璃红外谱段的透过率影响较小。

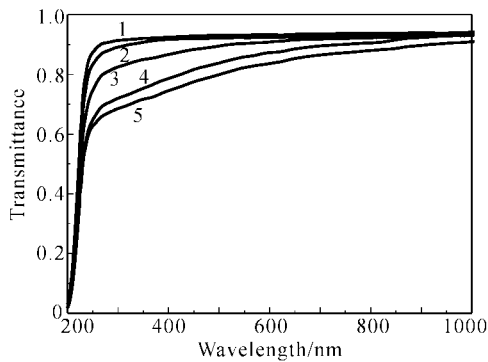


Fig. 2 Spectral transmittance in JGS₃ quartz glass. Curve 1: before radiation; curves 2~5: after radiation, $E_p = 140$ keV, 2: $\phi = 10^{15}$ protons/cm²; 3: $\phi = 2 \times 10^{15}$ protons/cm²; 4: $\phi = 10^{16}$ protons/cm²; 5: $\phi = 2 \times 10^{16}$ protons/cm²;

图 3 是不同辐照剂量下透过率相对于原始透过率的变化量与波长的关系曲线。可见,所有辐照剂量下都存在明显吸收峰。在 $\phi = 10^{15}$ proton/cm² 时,吸收峰值在 230 nm 附近,随着辐照剂量的增加,峰值不断增大,并且略向长波方向移动,在 $\phi =$

2×10^{16} proton/cm² 时,吸收峰的位置在 250 nm。在较大辐照剂量下,吸收峰呈非对称分布,长波一侧较平缓,说明在这一侧有某些弱吸收带存在。

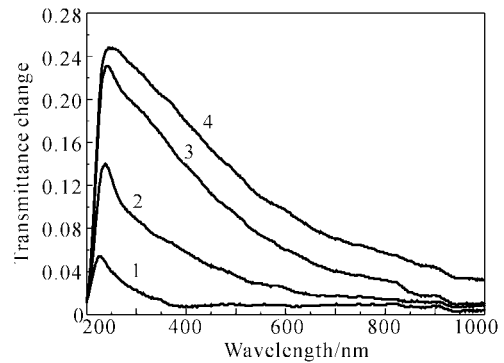


Fig. 3 Relations between transmission change and wavelength in JGS₃ quartz glass with different irradiation fluences. $E_p = 140$ keV, 1: $\phi = 10^{15}$ proton/cm²; 2: $\phi = 2 \times 10^{15}$ proton/cm²; 3: $\phi = 10^{16}$ protons/cm²; 4: $\phi = 2 \times 10^{16}$ protons/cm²

4 试验结果分析

透过率的下降是因为辐照缺陷在石英玻璃中累积导致了额外吸收,该过程取决于石英玻璃的吸收剂量。吸收剂量和辐照剂量可通过如下公式换算:

$$D = 1.6 \times 10^8 E\phi / R\rho, \tag{1}$$

式中 D 为材料吸收剂量,单位为 rad; E 为粒子能量,单位为 MeV; ϕ 为辐照剂量,单位为 proton/cm²; R 为粒子在材料中的射程,单位为 cm; ρ 为材料密度,单位为 g/cm³。

图 4 给出了 220~240 nm 吸收带内透过率变化量与石英玻璃吸收剂量的关系曲线,它反映了辐照缺陷累积的动力学过程。曲线的起始阶段透过率呈线性变化。在吸收剂量达到 2×10^{10} rad 附近后透过率的变化率开始降低,最后趋于平缓。 $\phi = 5 \times$

10^{14} proton/cm² 的质子辐照剂量对应着石英玻璃 4.4×10^9 rad 吸收剂量, 此时 JGS₃ 石英玻璃透过率的变化约 1%。

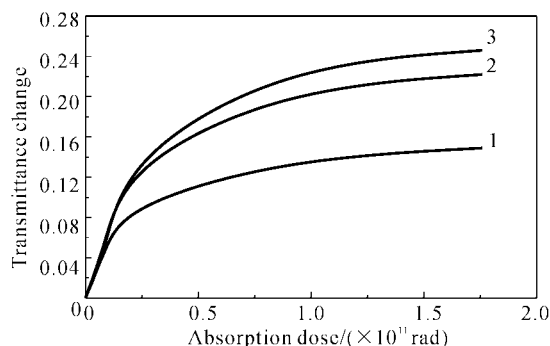


Fig. 4 Transmittance changes as a function of proton absorption doses at 220~240 nm in JGS₃ quartz glass; 1: 220 nm; 2: 229 nm; 3: 240 nm

一般认为, 辐照在石英玻璃和晶体中产生的 220~250 nm 的吸收带是 E' 色心引起的^[7,8]。从图 4 透过率变化的动力学过程可见, E' 心在石英玻璃中的累积过程可分为两个阶段。第一阶段是色心的快速累积, 它对应着曲线的直线部分。该阶段色心形成主要依靠石英玻璃中固有的势阱缺陷俘获辐照过程中产生的二次电子和空穴, 因此透过率的变化与吸收剂量呈严格的正比关系。在吸收剂量达到 2×10^{10} rad 后, 石英玻璃固有势阱缺陷已经饱和, 第一阶段结束, 后续色心的形成需要依靠辐照过程中新产生的缺陷, 该阶段透过率变化偏离线性规律, 并且存在极限。

E' 心结构目前已研究得比较清楚, 但在很多实际问题中情况往往比较复杂, 这与试验条件以及材料种类和成分有关。在我们的试验中, 入射粒子能量为 140 keV, 它们在石英玻璃内部的能量损失主要通过与外层电子的交互作用实现, 与原子核发生级联碰撞的几率很小, 因而产生新空位缺陷的数量也就非常少。因此, 这种情况下石英玻璃中 E' 心的结构应该是: 质子辐照导致了大量 Si-O 键的断裂, 带一个未偶电子的硅原子束缚一个电子形成 E' 心, 与此同时在非桥氧原子上形成空穴缺陷。这一反应过程可用下式来描述:

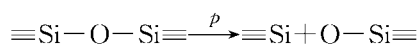


图 5 红外反射光谱分析为上述推断提供了佐证。1100 cm⁻¹ 附近的红外反射是由 Si-O 键的振动引起的, 这一区域反射率随着辐照剂量的增加而降低说明质子辐照导致了 Si-O 键的破坏, 并且断

键数量与吸收剂量成正比。在高辐照剂量下峰值向低波数方向的移动, 是因为大量质子的注入导致 Si-O 键强度的减弱。

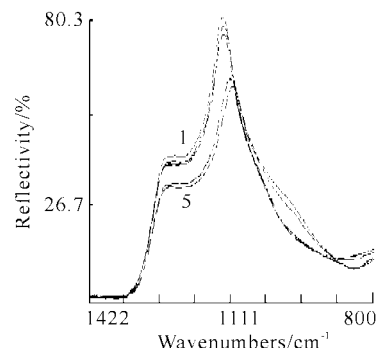


Fig. 5 Infrared reflectance spectrum of JGS₃ quartz glass before and after radiation. 1: before radiation; 2: $\phi = 10^{15}$ part/cm²; 3: $\phi = 2 \times 10^{15}$ part/cm²; 4: $\phi = 10^{16}$ part/cm²; 5: $\phi = 2 \times 10^{16}$ part/cm²

图 3 中吸收峰位置随辐照剂量增加而产生位移的现象, 表明实际情况比上面描述的复杂。随着吸收剂量的增加, 色心结构可能会发生变化。图 6 是 JGS₃ 石英玻璃辐照前后的电子自旋共振谱, g 为 g 因子, ΔH_{pp} 为共振吸收峰的线宽。未辐照的石英玻璃顺磁信号很弱[图 6(a)], 辐照后的顺磁信号很强[图 6(b)], 说明辐照作用在石英玻璃内部产生了大量顺磁缺陷。辐照后 $g = 2.001663$ 证实了该石英玻璃中主要色心为 E' 心。进一步分析表明, 质子辐照下在 JGS₃ 石英玻璃产生的 E' 心并不仅仅是一个带有未偶电子的硅原子束缚一个电子, 它是受氢扰

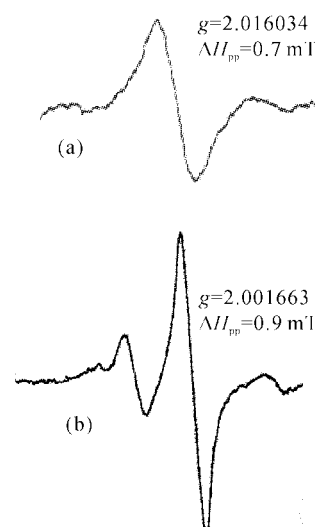
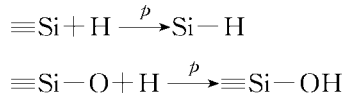


Fig. 6 X-band ESR spectra of quartz glass before and after radiation. (a) Before radiation; (b) After radiation

动的,即氢参与了 E' 心的结构。大量质子注入石英玻璃中后,会获得一个电子以氢原子的形式停留在其中。氢原子并非稳定的形式,在辐照作用下大量断键的形成使氢原子可以参与某些键合反应,其可能发生的反应过程如下:



结论 1) 真空和冷黑背景下 140 keV 的质子辐照在 JGS₃ 光学石英玻璃中主要引起 230~250 nm 的紫外吸收带。在 $\phi = 2 \times 10^{16}$ proton/cm² 辐照剂量以内,吸收峰强度随辐照剂量的增加单调增加。导致出现明显吸收的临界辐照剂量为 $\phi = 5 \times 10^{14}$ proton/cm²。在较大辐照剂量下,近紫外和可见区域也存在某些弱的吸收带。2) JGS₃ 光学石英玻璃中 230~250 nm 的紫外吸收带是由 E' 心引起的,E' 心的基本结构为带一个未偶电子的硅原子束缚一个电子。质子辐照下的 E' 心是受氢扰动的,即在辐照过程中发生了 [$\equiv\text{Si}-$] 和 [$\equiv\text{Si}-\text{O}$] 向 [$\equiv\text{Si}-\text{H}$] 和 [$\equiv\text{Si}-\text{OH}$] 的转变。

参 考 文 献

- 1 Garrett H B. Space Radiation Models. American Institute of Aeronautics and Astronautics (AIAA) 94-0590;1~12
- 2 Blue M D. Degradation of Optical components in Space. National Aeronautics and Space Administration (NASA) N94-31029; 217~225
- 3 Nicolett C A, Eubanks A G. Effect of Simulated Space Radiation on Selected Optical Materials. NASA TN D-6758. N72-24836;1~14
- 4 Jacob Becher, Walter Fowler. The Simulated Space Proton Environment for Radiation Effects on Space Telescope Imaging Spectrograph. NASA-CR-190618, N92-33745;1~43
- 5 Allen J L, Seifert N, Yao Y *et al.*. Point Defect Formation in Optical Materials Exposed to the Space Environment. NASA N95-27646;1131~1132
- 6 Gulamova R R, Gasanov E E, Alimov R. Proton-induced changes of optical properties and defect formation in quartz glasses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (B)*, 1997, **127/128**(5):497~502
- 7 Marshall C D, Speth J A, Payne S A. Induced optical absorption in gamma, neutron and ultraviolet irradiated fused quartz and silica. *J. Non-Crystalline Solids*, 1997, **212**(1):59~73
- 8 Белостоцкий В И. Влияние ионной имплантации при повышенных температурах на оптические спектры кварцевого стекла. *Inorganic Materials (Неорганические Материалы)*, 1998, **34**(6):738~741 (in Russian)

A Study on Effects of Proton Radiation with 140 keV on Spectrum Property of Quartz Glass

Liu Hai He Shiyu Wei Qiang Yang Dezhuang
(Laboratory of Space Materials and Environment Engineering,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Wang Huaiyi

(The 508 Institute, Space Technology Academy of China, Beijing 100076)

(Received 17 April 2002; revised 27 May 2002)

Abstract: Under the environment of vacuum and cold black, the change in optical transmittance of JGS₃ optical quartz glass induced by radiation of protons with 140 keV was studied. When the radiation fluence exceeds 5×10^{14} protons/cm², an absorption band in the wavelength range of 230 ~ 250 nm appeared and its peak increased with increasing the radiation fluences monotonously. Under higher radiation fluences, weaker absorption bands existed in the near ultraviolet and visible region. The color center E' is responsible for the 230 ~ 250 nm absorption band. The E' color center induced by proton radiation in the optical quartz glass is disturbed by hydrogen. During the radiation not only the breaking of Si-O bonds but also the transition from the [$\equiv\text{Si}-$] and [$\equiv\text{Si}-\text{O}$] radicals into the [$\equiv\text{Si}-\text{H}$] and [$\equiv\text{Si}-\text{OH}$] would occur.

Key words: quartz glass; spectrum property; proton radiation; color center