

文章编号: 0253-2239(2005)01-83-5

石英玻璃低能质子辐照损伤动力学研究

魏 强 何世禹 刘 海 杨德庄

(哈尔滨工业大学空间材料与环境工程实验室, 哈尔滨 150001)

摘要: 地面模拟研究了 JGS3 光学石英玻璃在真空、热沉和能量低于 200 keV 的低能质子辐照下表面光学性能变化的基本规律, 并建立了辐照损伤色心演化的动力学唯象模型。试验结果表明, 大剂量低能质子辐照对石英玻璃表层具有明显的表面损伤效应。随着辐照吸收剂量的增加, 光密度变化先以线性规律迅速增加, 加进一步增加时逐渐呈现饱和趋势; 采用较高能量辐照作用后光密度变化出现饱和趋势的拐点提前, 且饱和数值降低。根据对试验结果的分析, 建立了低能质子辐照下石英玻璃色心演化的动力学模型, 并给出了光密度变化的表达式。采用模型结果进行数学模拟, 模拟曲线与试验结果曲线相似。因此所建立的动力学模型可以用来定量描述低能质子辐照下石英玻璃光学性能随辐照吸收剂量的变化规律。

关键词: 光学材料; 辐照损伤动力学; 质子辐照; 石英玻璃; 光密度

中图分类号: TQ171.73⁺1 文献标识码: A

Damage Kinetics of Quartz Glass under Proton Radiation with Low Energy

Wei Qiang He Shiyu Liu Hai Yang Dezhuang

(Space Materials and Environment Engineering Laboratory, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: Under ground simulation for the space environment of high vacuum, heat sink and low energy protons with less than 200 keV, the change in optical transmittance of JGS3 optical quartz glass was studied, and the kinetic model for the evolution of color centers in the process of radiation damage was set up. The experimental results show that radiation damage effects obviously occur on the surface layer of quartz glass under large flux and low energy proton radiation. The optical density change increases rapidly and then a saturation trend appears with further increasing absorption dose; and the appearance of saturation inflexion is advanced and its value decreases using higher radiation energy. By analyzing experimental results, a kinetic model for the evolution of color centers in quartz glass irradiated with protons is proposed, and the change in optical density can be given. The experimental results are mathematically fitting with the function deduced from the model. The mathematical fitted curve is similar to experimental ones. It is believed that the proposed kinetic model can be used in the quantitative description for the change in optical property of quartz glass with increasing absorption dose under proton radiation with low energy.

Key words: optical materials; radiation damage kinetics; proton radiation; quartz glass; optical density

1 引 言

石英玻璃具有一系列优异性能而成为空间高稳定光学系统最为合适的光学材料之一, 广泛应用于光学窗口和光学镜片材料等^[1~3]。然而, 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服役会导致性能退化^[4~7]。无论在空间领域还是其他领域, 在低能范围内容易产生核

反应、位移效应等明显的损伤作用, 而在低能范围内由于产生的电离效应等损伤在短期内并不明显, 因此长期以来人们研究带电粒子对光学玻璃的损伤效应都更多地关注高能粒子的作用, 而对低能质子的辐照着色报道甚少。实际上在地球同步轨道, 随着轨道空间中质子能量的减少通量呈增加趋势, 能量在 30 ~ 200 keV 范围内的质子通量最高可达 $10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 比 1 MeV 以上的高能质子剂量大几个数量级^[8]。由于其能量相对较低, 在材料中射

作者简介: 魏强(1978~), 男, 河北邢台人, 哈尔滨工业大学博士研究生, 主要从事空间环境地面模拟技术及光学材料在空间环境下行为的研究。E-mail: weiqiang@hit.edu.cn.

收稿日期: 2003-09-15; 收到修改稿日期: 2004-08-09

程小,导致受辐照材料表面的吸收剂量很大。具有较低能量的带电离子在材料表面产生辐照缺陷,对表面光学性能产生不可忽视的影响。因此,对于长寿命可靠性空间光学元件,开展空间低能量带电粒子对光学材料表面性能及其动力学变化规律影响的地面模拟研究是十分必要的。

本文对能量在 200 keV 以下的低能质子辐照作用下光学石英玻璃表面光学性能的变化进行了研究。并分析了石英玻璃中色心形成变化的动力学规律,为深入理解空间辐照环境对石英玻璃等光学材料的影响机理提供了依据。

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^{-5} , 经过除 OH 团处理。试样尺寸为 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 其在 $200 \sim 3200 \text{ nm}$ 波长范围内的平均透过率为 93%。

空间质子辐照地面模拟试验是在专门的质子加速器上进行的。该设备可在 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 $30 \sim 200 \text{ keV}$ 质子辐照试验。

本文试验中质子辐照能量选用 80 keV、100 keV、140 keV 及 180 keV, 束流密度 $J=0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 辐照剂量范围最高达 $\phi=2 \times 10^{16} \text{ protons}/\text{cm}^2$ 。这相当于地球同步轨道条件下约 7 年的辐照剂量。所利用的分析仪器为日本岛津 (Shimadzu) 公司生产的 UV-3101PC 型分光光度计。

3 试验结果及分析

质子辐照前后 JGS3 石英玻璃透过率光谱如图 1 所示。随着辐照剂量的增加,在近紫外和可见光谱范围内石英玻璃的透过率产生了明显的下降,对于红外光谱区域影响并不显著。

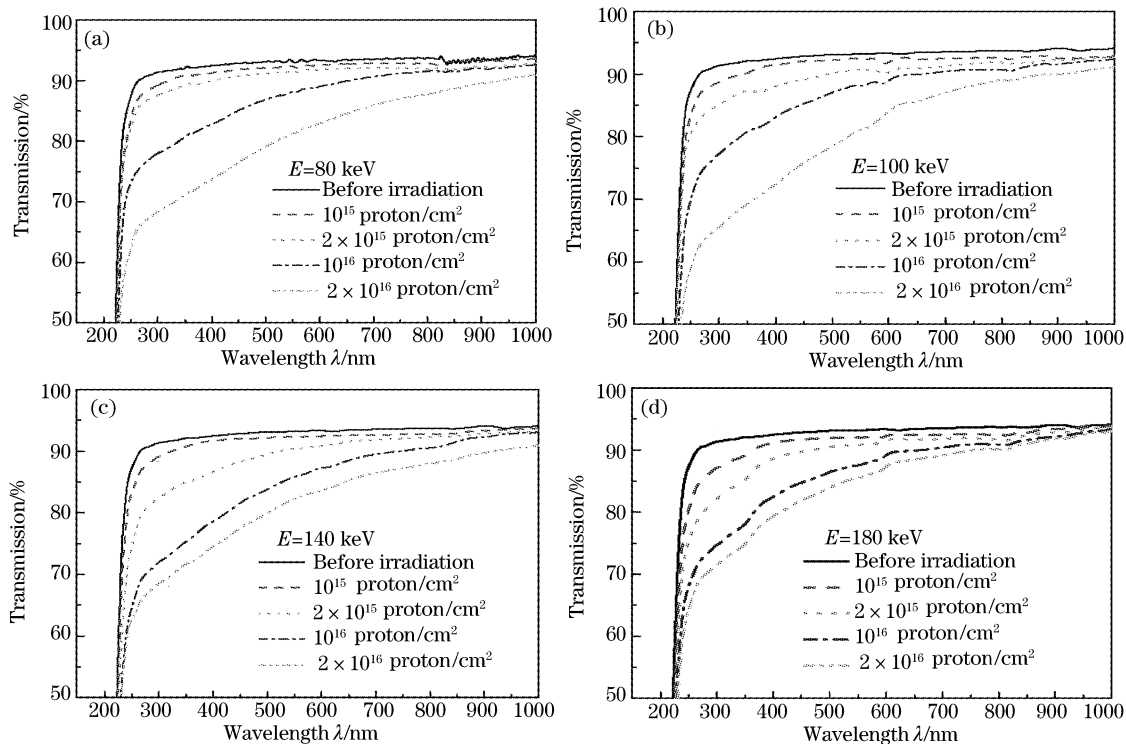


图 1 80 keV, 100 keV, 140 keV 和 180 keV 质子辐照前后 JGS3 石英玻璃透过率

Fig. 1 The spectral transmittance of JGS3 quartz glass before and after protons radiation with 80 keV, 100 keV, 140 keV and 180 keV

已有工作^[9~14]表明,色心(E')是石英玻璃中最为重要也是最广为人知的辐照缺陷,也是目前研究较为清晰的一种缺陷结构形式。石英玻璃受辐照作用后吸收峰位于 $220 \sim 250 \text{ nm}$ 紫外区,通常被认为是色心及其变体结构所导致的结果。本文对 230 nm 处

石英玻璃光密度变化进行了研究。光密度通常用来对材料的光吸收程度进行表征,定义为透射光强度 T 与入射光强度 T_0 二者比的对数值,即

$$A = \lg(T/T_0). \quad (1)$$

辐照剂量反映的是一种环境特性。辐照导致光学

性能的变化取决于靶材的吸收剂量 Φ , 其定义为单位质量材料所吸收的能量, 它与辐照剂量 Ψ 的关系为

$$\Phi = 1.6 \times 10^{-8} E \Psi / (R \rho), \quad (2)$$

式中 Φ 为材料吸收剂量 (rad), E 为粒子能量 (MeV), Ψ 为辐照剂量 (part/cm^2), R 为粒子在材料中的射程 (cm), ρ 为材料密度 (g/cm^3)。

图 2 给出了 JGS3 光学石英玻璃经质子辐照作用后光密度变化与吸收剂量、辐照能量之间的关系曲线。随着辐照吸收剂量的增加, 光密度变化不断增大当达到一定的吸收剂量时光密度增加的趋势逐渐减慢, 最后有趋于饱和的趋势。图中对于 140 keV 和 180 keV 质子辐照, 在所采用剂量范围内, 石英玻璃光密度变化已逐渐呈现出饱和趋势。

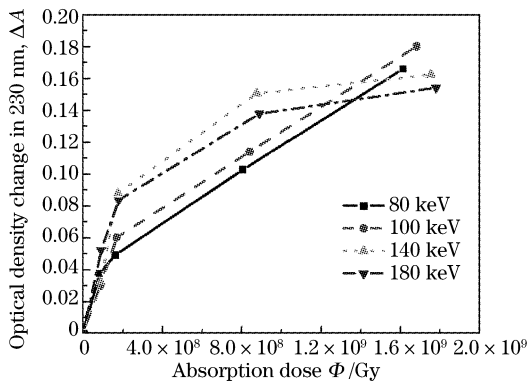


图 2 不同能量质子辐照后 230 nm 波长处石英玻璃光密度动力学变化曲线

Fig. 2 Optical density dynamic change curves of quartz glass at 230 nm after proton radiation with different energy

辐照能量不同对石英玻璃光密度变化也具有一定影响。随着辐照能量的增加光密度饱和趋势相对越早出现。图 2 表明 140 keV 和 180 keV 质子辐照作用较 80 keV 和 100 keV 质子辐照后, 出现光密度饱和趋势的拐点明显提前。同时发现随着辐照能量的增加光密度的饱和值先增加, 但当辐照能量达到 180 keV 时光密度饱和值反而较辐照能量为 140 keV 时光密度饱和值降低。

一般认为, 辐照在石英玻璃中产生的 220~250 nm 处吸收带是 E' (色心) 引起的^[15,16]。从图 2 光密度变化的动力学过程可见, 色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电子和空穴, 因此透过率的变化与吸收剂量呈线性关系。在吸收剂量达到一定值后, 石英玻璃固有的先驱缺陷已经饱和, 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,

然而低能质子辐照主要产生电离效应, 产生其它缺陷的几率极小。因此, 主要呈现辐照色心的生成与湮灭这样一个动态平衡过程, 最终表现为光密度增加趋于一个饱和极限。

石英玻璃在制造、加工过程中不可避免的将会产生缺陷。作为一种特殊的缺陷形式, 材料表面本身存在大量的先驱缺陷, 而且其数量较材料内部要多得多。质子辐照能量不同, 在石英玻璃中的射程也不同。本文采用通用的 TRIM 程序进行模拟得到了质子辐照能量与其在石英玻璃中射程的关系曲线, 如图 3 所示。该图表明随着辐照能量的增大质子在石英玻璃中的射程增大。当质子辐照能量较小时, 随着辐照能量的增大, 辐照作用在表层区域扩大, 由于先驱缺陷数量增多, 捕获电荷后形成色心的数量也相应增加。然而, 当质子辐照能量较大时随着辐照作用集中区域距表层距离的明显增大, 材料内部先驱缺陷数量迅速减少。这就导致在质子辐照作用下虽然产生了较多的电离电子, 但材料内部数量不多的先驱缺陷在较小辐照剂量作用时对电离电子的捕获就已达到饱和, 因此最终形成的色心数量减少。另一方面, 由于试样各截面积相同, 随着射程的增加辐照影响的体积也相应增大。因此结合这两方面因素可知, 色心浓度变小。这在宏观性能上表现为石英玻璃光密度变化值提前达到饱和拐点, 并且光密度变化饱和值也相应降低。因此, 光学石英玻璃光密度变化饱和值不仅取决于辐照能量和辐照 (吸收) 剂量, 还与材料本身缺陷结构有关。

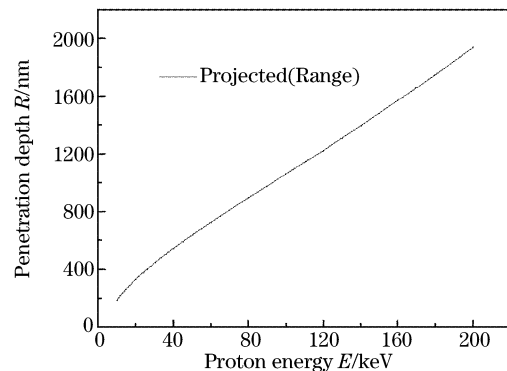


图 3 质子辐照能量与其在石英玻璃中的射程关系

Fig. 3 The relation between proton energy and penetration range in quartz glass

4 辐照损伤色心形成动力学

4.1 动力学模型假设

通过上述试验分析可知, 色心是热力学饱和缺

陷。在一定条件下存在色心浓度极值,光吸收表现为经一定辐照剂量辐照后趋于饱和。辐照是一个复杂的物理化学过程,不仅涉及吸收剂量 Φ 和辐照中采用的剂量率 J ,还涉及辐照能量 E 和与材料种类和缺陷分布有关的因子。在上述分析及前人工作^[10,17]的基础上,可提出如下近似理论假设:

1) 先驱缺陷体浓度为 $N_i(x)$,在低能质子辐照过程中沿入射方向的分布与取值不变。

2) dn_i 是时间 dt 内由先驱缺陷捕获电荷后转变为色心的数量。 f_i 是单位时间内未捕获电荷的先驱缺陷转化为色心的组分数。辐照中存在的色心湮没组分数为 q_i 。

3) n_i 为 t 时刻色心浓度,辐照前石英玻璃中存在第 i 种色心浓度 $n_{i0} = 0$ 。未辐照石英玻璃在相应谱段存在的吸收认为是玻璃的本征吸收或背底吸收。

4) 在低能辐照时以非弹性电离效应为主,粒子与固体中的电子之间非弹性相互作用使固体原子电离。假定由于电离效应产生的电子或空穴均被先驱缺陷捕获,可认为对辐照粒子的电子阻止截面与对电子或空穴的捕获截面相同并设为 σ 。

4.2 色心动力学模型的推导

根据以上假设,色心增加速率可由(3)式给出:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sigma J \{f_i [N_i(x) - n_i] - n_i q_i\}, \quad (3)$$

根据假设,先驱缺陷浓度 $N_i(x)$ 为定值,则由上式可得

$$n_i = n_{i0} + \left[\frac{f_i N_i(x)}{f_i + q_i} - n_{i0} \right] \times \{1 - \exp[-(f_i + q_i)\sigma J t]\}, \quad (4)$$

由 Lindhard-Scharff 公式^[18],在低能辐照情况下,电子阻止截面为

$$S_L = N^{-1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_e = kE^p, \quad (5)$$

式中 E 为粒子能量; $p = 1/2$; N 为靶原子数密度; k 是与辐照粒子与靶材料原子相关的材料系数。根据假定(4)式有

$$\sigma = S_L = N^{-1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_e = kE^p = kE^{1/2}, \quad (6)$$

当 $t = 0$ 时色心的初始浓度 $n_{i0} = 0$,将(6)式代入(4)式可得色心浓度变化下式所示:

$$n_i = \frac{f_i N_i(x)}{f_i + q_i} \{1 - \exp[-(f_i + q_i)kE^{1/2} J t]\} = \frac{f_i N_i(x)}{f_i + q_i} \{1 - \exp[-(f_i + q_i)kE^{1/2} \Phi]\}. \quad (7)$$

(7) 式给出了石英玻璃中第 i 种色心的浓度与

辐照能量、吸收剂量或辐照时间的关系,反映了色心累积的动力学过程。

4.3 光学性能表达形式

Smakula 根据经典色散理论得到了吸收曲线积分面积与色心振子强度和色心浓度 n 之间的关系,Smakula 公式可表达为^[19]

$$nf = \frac{9m^* c}{2e^2 h} \frac{n_Z}{(n_Z^2 + 2)^2} \alpha_m W = c \times \frac{10^{17} n_Z}{(n_Z^2 + 2)^2} \alpha_m W, \quad (8)$$

式中 n 为色心的体浓度; e 为单位电荷; f 为振子强度; n_Z 为介质折射率; m^* 为色心电子的约化质量; $\alpha(E)$ 为吸收系数; E 为光子能量; α_{\max} 为吸收曲线峰值吸收系数; W 为吸收带半峰全宽, c 为常量。

由(8)式可以得到,当吸收峰的半峰全宽 W 为常量时,色心浓度与吸收峰值的吸收系数成正比,即 $n = \xi \alpha$ 。同时吸收系数与光密度的关系为 $\alpha = \frac{2.303}{d} A$,则有

$$A = 0.434 d \alpha = \frac{0.434}{\xi} dn = gdn, \quad (9)$$

式中 ξ, g 为比例系数, d 为色心集中区域的厚度。由于低能电子辐照效应只集中于材料表面,所形成的色心也集中于表面很薄的一层中。

根据假定(3)式有 $n_{i0} = 0$,则可得出辐照引起的光密度的变化与色心浓度成正比关系,即

$$\Delta A_i = A_i - A_{i0} = dg(n_i - n_{i0}) = dgn_i = A_i, \quad (10)$$

于是,由(7)式、(9)式和(10)式,光密度可表达为

$$\begin{aligned} \Delta A_i &= dg \frac{f_i N_i(x)}{f_i + q_i} \{1 - \exp[-(f_i + q_i)kE^{1/2} J t]\} = \\ & dg \frac{f_i N_i(x)}{f_i + q_i} \{1 - \exp[-(f_i + q_i)kE^{1/2} \Phi]\} = \\ & \Delta A_{is} [1 - \exp(-\beta \Phi)], \end{aligned} \quad (11)$$

式中 $\Delta A_{is} = dg \frac{f_i N_i}{f_i + q_i}$, $\beta = (f_i + q_i)kE^{1/2}$,式中 d 为辐照作用范围内色心集中区域的厚度。该式反应了试样表面单位面积上平均光密度变化。

根据以上分析,可以得到低能质子辐照作用下石英玻璃光密度变化满足的函数关系式:

$$\Delta A = a[1 - \exp(-bx)]. \quad (12)$$

图 4 是对试验曲线的数学拟合,拟合参量列于表 1 中。对比试验曲线(图 2)和拟合曲线(图 4)表明,色心动力学模型所得拟合函数关系可以近似描述低能质子辐照下石英玻璃光学性能的变化。

表 1 质子辐照后 230 nm 波长处石英玻璃光密度动力学变化拟合参量

Table 1 Parameter fitted of optical density change kinetics of quartz glass at 230 nm with proton radiation

Proton energy E /keV	a	b
80	0.1787	1.3061×10^{-9}
100	0.20572	1.1337×10^{-9}
140	0.16031	3.9385×10^{-9}
180	0.14262	4.9863×10^{-9}

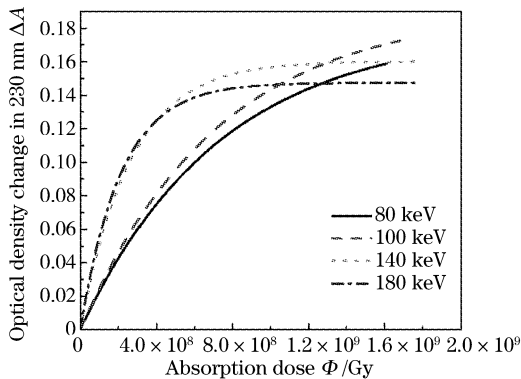


图 4 质子辐照后 230 nm 处石英玻璃光密度动力学变化拟合曲线

Fig. 4 The fitted curves of optical density dynamic change of quartz glass at 230 nm with proton radiation

5 结 论

空间低能质子辐照具有通量大的特点,对石英玻璃等光学材料表层具有明显的表面损伤效应。随着辐照吸收剂量的增加光密度变化先以线性规律迅速增大,当辐照吸收剂量的进一步增大时光密度变化逐渐呈现饱和趋势;采用较高能量辐照作用后光密度变化出现饱和趋势的拐点提前且饱和数值降低。

在试验结果分析的基础上,提出了质子辐照下石英玻璃中色心演化动力学模型,并给出了光学性能的表达式为 $\Delta A_i = \Delta A_{i0} [1 - \exp(-\beta\Phi)]$ 。采用模型结果进行数学模拟,模拟曲线与试验结果曲线相似。因此所建立的动力学模型,可以用来定量描述低能质子辐照下石英玻璃光学性能随辐照吸收剂量的变化规律。

参 考 文 献

- 1 W. English. Quartzglass for space optical applications[C]. *Proc. SPIE*, 1989, **1118**: 42~48
- 2 Wen Guangwu, Lei Tingquan, Zhou Yu. Crystallization kinetics of different morphologies of fused silica glass[J]. *Materials Science and Technology*, 2001, **9**(1): 1~5 (in Chinese)
- 温广武,雷廷权,周玉. 不同形态石英玻璃的析晶动力学研究[J]. *材料科学与工艺*, 2001, **9**(1): 1~5

- 3 Xia Jinjun, Gong Hui, Cheng Lei. CW laser induced thermal and mechanical damage in optical window materials [J]. *Acta Optica Sinica*, 1997, **17**(1): 20~23 (in Chinese)
- 夏晋军,龚辉,程雷等. 光学材料连续波激光热-力破坏效应[J]. *光学学报*, 1997, **17**(1): 20~23
- 4 Liu Hai, He Shiyu, Wei Qiang. A study on effects of proton radiation with 140 keV on spectrum property of quartz glass[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(3): 366~369 (in Chinese)
- 刘海,何世禹,魏强等. 140 keV 质子辐照对石英玻璃光谱性能影响的研究[J]. *光学学报*, 2003, **23**(3): 366~369
- 5 H. B. Garrett. *Space Radiation Models* [R]. American Institute of Aeronautics and Astronautics (AIAA)94-0590, 1994. 1~12
- 6 Linda L. Dehainaut, John R. Kenemuth, Cynthia E. Tidler. *Degradation of Optical Components in a Space Environment* [R]. National Aeronautics and Space Administration (NASA) N93-29692, 1993. 1361~1372
- 7 Jacob Becher, Walter Fowler. *The Simulated Space Proton Environment for Radiation Effects on Space Telescope Imaging Spectrograph* [R]. NASA-CR-190618, N92-33745, 1992. 1~43
- 8 John W. Wilson. *Space Radiation Interaction Mechanisms in Materials* [R]. American Institute of Aeronautics and Astronautics (AIAA), 83-0588, 1983. 1~7
- 9 Christopher D. Marshall, Joel A. Speth, Stephen A. Payne. Induced optical absorption in gamma, neutron and ultraviolet irradiated fused quartz and silica [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 1997, **212**: 59~73
- 10 Paul W. Levy. Overview of Nuclear Radiation Damage Processes: Phenomenological Features of Radiation Damage in Crystals and Glasses [C]. *Proc. SPIE*, 1985, **541**: 1~13
- 11 R. R. Gulamova, E. M. Gasanov, R. Alimov. Proton-induced change of optical properties and defect formation in quartz glasses [J]. *Nuclear Instruments and Methods*, 1997, **127/128**: 497~502
- 12 D. L. Griscom, E. J. Friebele. Fundamental defect centers in glass; Si hyperfine structure of the nonbridging oxygen hole center and the peroxy radical in α -SiO₂ [J]. *Phys. Rev. (B)*, 1981, **24**(8): 4896~4898
- 13 D. L. Griscom, E. J. Friebele. Effects of ionizing radiation on amorphous insulators [J]. *Radiation Effects*, 1982, **65**: 63~72 (303~312)
- 14 D. L. Griscom. E' center in glassy SiO₂:17O, 1H, and "very weak" 29Si superhyperfine structure [J]. *Phys. Rev. (B)*, 1980, **22**(9): 4192~4202
- 15 Jia Tianqing, Chen Hong, Wu Xiang. Defect precursors 5.0 eV absorption band in fused silica [J]. *Acta Optica Sinica*, 2000, **20**(3): 423~427 (in Chinese)
- 贾天卿,陈鸿,吴翔. 石英玻璃中 5.0 eV 吸收带的起源[J]. *光学学报*, 2000, **20**(3): 423~427
- 16 Eoin P. O'Reilly, John Robertson. Theory of defects in vitreous silicon dioxide [J]. *Phys. Rev. (B)*, 1983, **27**(6): 3780~3795
- 17 S. M. Brekhovskikh. *Irradiation Material Science Theory of Glass and Ceramic* [M]. Moscow: Construction Press, 1971. 66~79 (in Russian)
- 18 Wang Tong-quan, Shen Yong-ping, Zhang Ruo-qi. Monte Carlo simulation of radiation effects in space [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2000, **12**(3): 339~342 (in Chinese)
- 王同权,沈永平,张若棋等. 空间辐射效应的蒙特-卡罗模拟[J]. *强激光与粒子束*, 2000, **12**(3): 339~342
- 19 B. Benderson. *The Structures and Properties of Solids 1-Defects in Crystalline Solids* [M]. Fan Yinzhe Transl. Beijing: Higher Education Press, 1984. 48~49 (in Chinese)
- B. 亨德森. 固体的结构与性质丛书 I——晶体的缺陷[M]. 范印哲译. 北京: 高等教育出版社, 1984. 48~49