

质子辐照硼硅酸盐玻璃盖片的物理效应分析*

李欣^{1,2}, 赵强², 郝建红¹, 董志伟², 薛碧曦¹

(1. 华北电力大学电气与电子工程学院, 北京 102206; 2. 北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100094)

摘要: 作为航天器电源系统的重要组成部分, 太阳能电池需要更高的转换效率和可靠性以及更长的使用寿命。通过在太阳能电池表面覆盖抗辐照玻璃盖片, 可以增强太阳能电池对粒子辐射的防护, 延长太阳能电池的服役寿命, 使航天器获得可靠的能源供应。硼硅酸盐玻璃就是一种理想的太阳能电池玻璃盖片材料。采用蒙特卡罗方法, 结合 SRIM 软件模拟研究质子辐照硼硅酸盐玻璃的损伤物理机理。基于粒子与物质相互作用的理论以及基本公式, 通过分析不同入射能量的质子在硼硅酸盐玻璃中的阻止本领、电离能损、位移能损、空位的产生情况, 对辐照损伤的物理机制进行研究。结果表明: 能量为 30~120 keV 的质子辐照损伤主要发生在硼硅酸盐玻璃表面; 质子沉积、空位分布等均为 Bragg 峰型分布; 电离能损是能量损失的主要部分, 随入射能量的增加而增大, 导致电子的电离和激发; 位移能损在玻璃内部随能量降低而增大, 导致硼、氧和硅等空位缺陷的产生; 电离效应和缺陷的产生是硼硅酸盐玻璃色心形成的重要原因。

关键词: 辐照效应; 质子束; 太阳能电池盖片; 硼硅酸盐玻璃; 蒙特卡罗方法

中图分类号: O46

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202032.190325

Analysis of physical effects of borosilicate glass coverslips irradiated by protons

Li Xin^{1,2}, Zhao Qiang², Hao Jianhong¹, Dong Zhiwei², Xue Bixi¹

(1. School of Electrical and Electronic Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

2. Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100094, China)

Abstract: As an important part of the spacecraft power system, solar cells require high conversion efficiency and reliability and a longer service life. By using an anti-irradiation glass coverslip, the protection of the solar cell against particle radiation can be enhanced, the service life of the solar cell can be prolonged, and the spacecraft can obtain a reliable energy supply. Borosilicate glass is an ideal glass cover material for solar cells. In this paper, Monte Carlo method is combined with SRIM software to study the physical mechanism of damage of proton irradiated borosilicate glass. Combining the theory of particles-matters interaction with the basic formula, based on analyzing the stopping power, ionization energy loss and displacement energy loss of protons in different borosilicate glass, and the generation of vacancies, the physical mechanism of the damage was analyzed. The results show that the proton irradiation damage with energy of 30–120 keV mainly occurs on the surface of borosilicate glass; proton deposition and vacancies distribution follow the Bragg curve; ionization energy loss is the main part of energy loss, which increases with the increase of incident energy, leading to ionization and excitation of electrons; displacement energy loss increases with the decrease of energy in the glass, which leads to the vacancy defects of boron, oxygen and silicon. Ionization effect and defects are important reasons for the formation of color center in borosilicate glass.

Key words: radiation effects; proton beam; solar cell coverslip; borosilicate glass; Monte Carlo method

太阳能电池作为卫星和航天器运行不可或缺的能源系统, 由于直接暴露在复杂空间环境中, 不可避免要遭受宇宙空间射线的作用。对于地球轨道空间来说, Van Allen 辐射带是主要辐射源^[1], 它由地磁场捕获的宇宙射线中的带电粒子(主要是质子和电子)形成。高能量的粒子一般可以穿透电池, 造成均匀损伤, 辐射能量越高, 电池损伤越小。而低能粒子往往不可穿透材料^[2], 因而会对材料表面结构造成很大损伤, 导致太阳能电池性能退化, 直接影响

* 收稿日期: 2019-08-29; 修订日期: 2019-12-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1730247, 11571047, 61372050)

作者简介: 李欣 (1994—), 女, 硕士研究生, 从事粒子束靶相互作用研究; lx118@ncepu.edu.cn。

通信作者: 赵强 (1975—), 男, 博士, 副研究员, 从事粒子束靶相互作用物理机理及应用研究; zhaq@iapcm.ac.cn。

卫星和航天器在轨服役的可靠性和使用寿命,且 Van Allen 带中低能粒子通量比高能粒子通量大很多,因而有必要研究低能粒子对材料的辐射效应。

目前,多采用在电池表面覆盖防护玻璃来提高太阳电池的抗辐照性能。经研究发现^[3-7],硼硅酸盐玻璃具有相对较小的热膨胀系数,还具有较高的抗热冲击强度和较高的表面硬度,且可以与无定形的硅晶片相匹配,相比普通玻璃在航空抗辐照方面有显著优势,是一种理想的太阳电池玻璃盖片材料。但同时,硼硅酸盐玻璃制备难度大,人们掌握有效的制备方法较晚,因此其生产发展和应用受到了一定限制,近些年来硼硅酸盐玻璃的抗辐照性能才逐渐引起人们的关注与研究,粒子对玻璃的辐照研究目前还多集中于二氧化硅玻璃或掺铈的抗辐照玻璃,对硼硅酸盐玻璃的辐照研究较少且通常只限于对其表观特性变化进行测试对比,而对其微观损伤物理机制少有涉及,如哈尔滨工业大学团队以铷光谱灯为应用背景进行的辐照研究以及兰州大学团队以高放废物玻璃固化为背景对硼硅酸盐玻璃辐照前后硬度、模量等表观性能的变化对比。因此,本文利用 SRIM 软件模拟了 30~120 keV 的低能质子在硼硅酸盐玻璃中的能量损失过程,并对辐照损伤效应及物理机理进行了分析。

1 蒙特卡罗模拟计算

SRIM 是常用的应用蒙特卡罗分析方法模拟粒子在靶材中碰撞过程的程序^[8],应用级联碰撞理论建立模型,将靶材看作无定形结构,跟踪每个入射粒子和反冲原子的运动,直至它们的动能低于一定的值或超过了靶的体积范围,粒子的位置、能量损失、方向等各种参数在整个过程中都被保存下来,只要入射粒子个数足够多,就能得到较高的统计精度。对于各种粒子及单质、化合物和复合多层介质材料都适用。

1.1 粒子与物质的相互作用理论模型

具有一定能量的带电粒子,入射到固体靶材中,主要同靶原子发生弹性碰撞(靶原子的整体平移运动)和非弹性碰撞(激发原子的内部自由度),逐渐损失能量,最终停止在某一位置。通常,能量损失过程的特征可用单位路径上的能量损失来描述,又被称为阻止本领。单位路径上的弹性能量损失和非弹性能量损失分别称为核阻止本领 $(-dE/dx)_n$ 、电子阻止本领 $(-dE/dx)_e$ 。

质子在物质中的能量损失可描述为^[9]

$$(-dE/dx) = (-dE/dx)_e + (-dE/dx)_n \quad (1)$$

电子阻止本领的计算,最初由 H. A. Bethe 使用 Born 近似来处理推导^[10],随后,经过众多学者的不断研究与完善,得到带有多项修正的 Bethe-Bloch 方程,主要用于高能粒子入射的情形;对于低能粒子入射,有早期的 Firsov 半唯象理论及后来的 Lindhard-Scharff(LS)公式,该公式结果与大多数实验符合较好。但在实际应用中,尤其是在蒙特卡罗方法或分子动力学方法模拟中,直接采用理论研究得到的公式极不方便,因此 Ziegler 等人在 Linhard 描述框架内,利用局域密度近似,根据大量理论分析和实验数据,得到了电子阻止本领经验公式。质子的电子阻止本领经验公式为^[11]

$$(-dE/dx)_e = S_p N \quad (2)$$

$$S_p = \begin{cases} S_L S_H / (S_L + S_H), & E > 25 \text{ keV/amu} \\ k(E/25)^{0.45}, & E < 25 \text{ keV/amu}, Z_2 > 6 \\ k(E/25)^{0.45}, & E < 25 \text{ keV/amu}, Z_2 < 6 \end{cases} \quad (3)$$

式中: S_p 为质子的电子阻止截面; N 为固体靶的原子密度; S_L 为低速质子的阻止截面; S_H 为高速质子的阻止截面; k 为当 $E = 25 \text{ keV/amu}$ 时, $S_L S_H / (S_L + S_H)$ 的值。且

$$S_L = aE^b + cE^d \quad (4)$$

$$S_H = (e/E^f) \ln(g/E + hE) \quad (5)$$

式中: a, b, c, d, e, f, g, h 均为与靶材料有关的常数。

对于核阻止本领, Ziegler, Biersack 和 Littmark (ZBL) 利用普适势及“散射三角法”,在较大的约化能量范围内,给出了较为准确的拟合公式。

将入射粒子的能量 E 转化为约化形式,约化质量 ε 为

$$\varepsilon = \frac{32.53 M_2 E}{Z_1 Z_2 (M_1 + M_2) (Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})} \quad (6)$$

式中: Z_1, Z_2 分别表示入射粒子和靶材料的原子序数; M_1, M_2 分别表示入射粒子和靶材料的原子质量。

则约化核阻止本领为

$$(-dE/dx)_n = S_n(\varepsilon)N \quad (7)$$

$$S_n(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{0.5 \ln(1 + 1.138 3\varepsilon)}{\varepsilon + 0.013 2\varepsilon^{0.212 26} + 0.195 93\varepsilon^{0.5}}, & \varepsilon < 30 \\ \frac{\ln \varepsilon}{2\varepsilon}, & \varepsilon \geq 30 \end{cases} \quad (8)$$

式中: $S_n(\varepsilon)$ 为核阻止截面。

对于混合物或化合物靶材, 根据 Bragg 求和规则, 阻止本领可由各元素的阻止本领乘以该元素在混合物或化合物中的权重求和得到, 即总阻止本领为

$$dE/dx = \sum_j w_j \overline{(dE/dx)}_j \quad (9)$$

式中: $\overline{(dE/dx)}_j$ 为第 j 种元素的阻止本领; w_j 为第 j 种元素在混合物或化合物中的质量分数权重因子。

1.2 模拟参数设置

本文靶材料为硼硅酸盐玻璃, 组成成分及各元素域能参数如表 1 所示。

表 1 硼硅酸盐玻璃组成元素及参数

Table 1 Borosilicate glass composition elements and parameters

| element | atom stoich/% | displacement energy/eV | binding energy/eV | surface energy/eV |
|---------|---------------|------------------------|-------------------|-------------------|
| B | 7.04 | 25 | 3 | 5.73 |
| O | 64.10 | 28 | 3 | 2.00 |
| Na | 2.33 | 25 | 3 | 1.12 |
| Al | 0.82 | 25 | 3 | 3.36 |
| Si | 25.50 | 15 | 2 | 4.70 |
| K | 0.16 | 25 | 3 | 0.93 |

硼硅酸盐玻璃的密度为 2.23 g/cm^3 , 原子数密度 $N = 7.064 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ 。设辐照源为质子, 入射能量范围为 $30 \sim 120 \text{ keV}$, 入射粒子的数目设置为 10^6 个。

2 结果与分析

2.1 硼硅酸盐玻璃对质子的阻止本领

硼硅酸盐玻璃靶阻止本领随质子入射能量的变化情况如图 1 所示。从图 1 可以看出, 硼硅酸盐玻璃的电子阻止本领远大于核阻止本领; 随着入射质子能量逐渐增大, 硼硅酸盐玻璃的电子阻止本领逐渐增大, 核阻止本领逐渐减小; 当入射质子能量增加到 80 keV 左右时, 硼硅酸盐玻璃的电子阻止本领达到最大, 而后随着入射质子能量的增大, 硼硅酸盐玻璃的电子阻止本领逐渐减小并趋于平缓, 核阻止本领也逐渐减小并趋于稳定; 80 keV 左右时能量损失最大, 质子对硼硅酸盐玻璃的辐照效应最强。

图 2 为不同能量质子在硼硅酸盐玻璃中的主要能量损失占比情况。从图 2 可看出, 电离能损占比随质子入射能量的增大而增大, 且始终占总能量损失的 96% 以上; 而位移能损所占比例则随入射能量的增大而降低, 只占总能量损失的 0.1% 左右, 远低于电离能损。这也进一步说明质子入射硼硅酸盐玻璃的过程中, 核外电子的激发电离消耗了相当大一部分能量, 而原子位移消耗的能量较少, 与图 1 中电子阻止本领远大于核阻止本领的结果吻合。

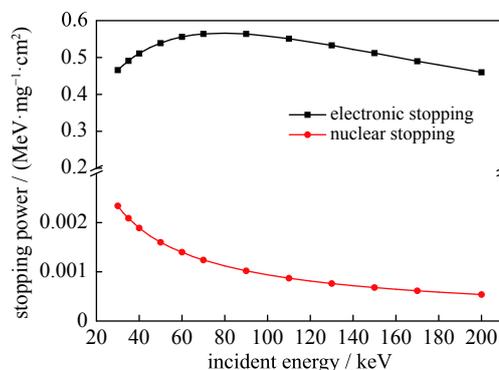


Fig. 1 Stopping power of the borosilicate glass at different energy of protons

图 1 不同能量质子下, 硼硅酸盐玻璃的阻止本领

2.2 射程及射程偏移情况

粒子在入射到固体靶材中后发生一系列的级联碰撞,最后在某一深度处停止。由于每个粒子都会经过多次的碰撞,且每次碰撞粒子穿过的距离以及使带电粒子失去的能量不完全相同,因而相同能量的入射粒子在同一物质中的沉积位置并不完全相同,但差别并不大,具有一定的空间分布——Bragg 峰型分布,如图 3 所示,可以看出,曲线峰值处沉积的质子最多,对应路程即为此种能量下质子的平均射程。随着质子能量增加,质子穿透能力增强,向硼硅酸盐玻璃的更深处运动,峰宽变大,即射程增大,射程分散程度增大。

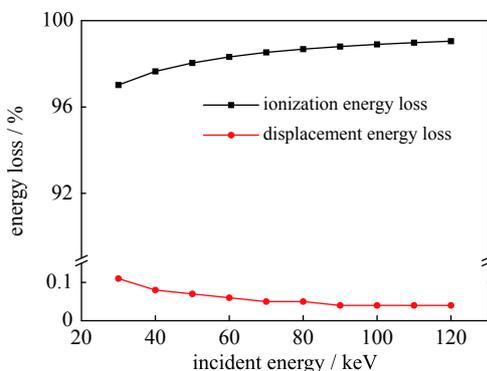


Fig. 2 Energy loss of the borosilicate glass at different energy of protons

图 2 不同能量质子下,硼硅酸盐玻璃的主要能损占比情况

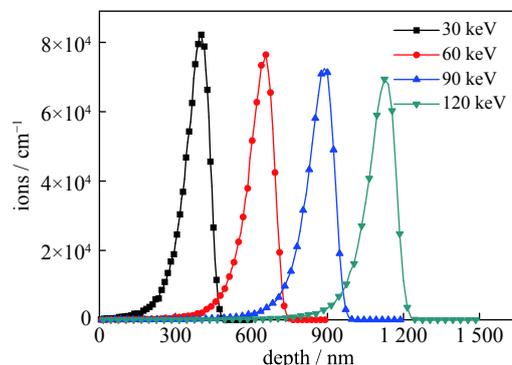


Fig. 3 Deposition of different energy protons in borosilicate glass

图 3 不同能量质子在硼硅酸盐玻璃中的沉积情况

表 2 为质子在硼硅酸盐玻璃中的射程及射程分散情况,随入射能量变化的情况与图 3 中的一致。且从表 2 可以看出,30~120 keV 的质子在硼硅酸盐玻璃中的入射深度小于 1.2 μm ,可见低能质子射程小,从而会对靶材料表面处的微观结构造成损伤。

表 2 不同能量质子在硼硅酸盐玻璃中的射程及射程分散

Table 2 Range and straggling of protons in borosilicate glass at different energy

| energy of protons/keV | range/ μm | longitudinal straggling/nm |
|-----------------------|----------------------|----------------------------|
| 30 | 0.366 | 77.9 |
| 40 | 0.452 | 82.9 |
| 50 | 0.533 | 87.0 |
| 60 | 0.613 | 90.3 |
| 70 | 0.690 | 93.2 |
| 80 | 0.767 | 96.1 |
| 90 | 0.845 | 98.8 |
| 100 | 0.923 | 101.4 |
| 110 | 1.000 | 103.9 |
| 120 | 1.080 | 106.3 |

2.3 电离能损分布

不同入射能量下,电离能损随入射深度的分布如图 4 所示,可以看出,入射质子直接引起的电离能损比反冲原子引起的电离能损大很多,二者随入射深度的分布也不相同。入射质子引起的电离能损主要发生在质子运输的过程中,在质子路径的末端快速下降;反冲原子引起的电离能损主要发生在靶内质子的沉积位置处,也呈 Bragg 峰型分布,峰值所在深度与对应入射能量质子的射程一致。

2.4 空位分布

位移能损所占能量损失比电离能损小得多,但其影响不能忽略,因位移能损会导致晶格原子位移,产生空位和间隙原子,造成靶材料内部结构缺陷。

质子不同能量入射下,硼硅酸盐玻璃产生的空位分布如图 5 所示,可以看出,二者都满足 Bragg 峰型分布,在质子沉积位置产生的空位最多。这主要是因为随着入射质子在材料中的穿透,能量不断降低,在能量很低时,核阻止占主要地位,因此在质子射程深度附近,经过一系列质子与原子碰撞、级联和反冲碰撞,产生了大量空位。

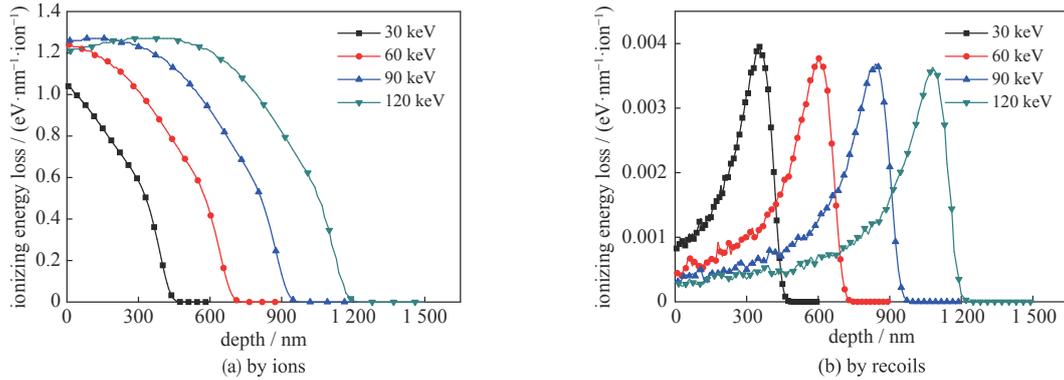


Fig. 4 Distributions of ionization losses with incident depth at different energy of protons

图4 不同质子能量下电离能损随入射深度的分布

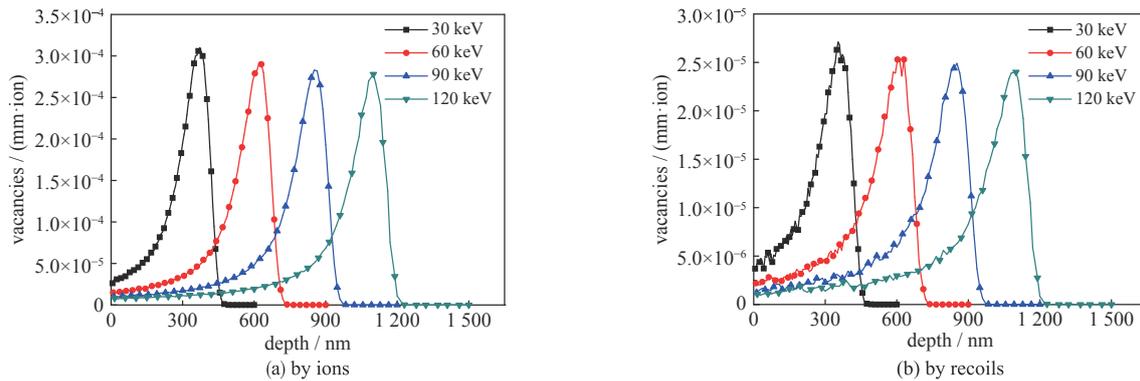


Fig. 5 Distributions of vacancies with incident depth at different energy of protons

图5 不同质子能量下空位随入射深度的分布

每个质子入射后产生的总空位数随质子入射能量的变化情况如图6所示。从图6可以看出,质子入射能量增大,空位数增加,但空位数增加的速率逐渐降低。这是因为入射能量增大使得质子在靶内运输的路程增大,与靶原子的碰撞机会增多,从而产生的空位数也会增多;但同时,随着入射能量的增大,位移能损占总能量损失的比例逐渐降低,因此空位数增加率会逐渐降低。

对于硼硅酸盐玻璃而言,光学性能发生较大的变化主要是因为电离损伤和位移损伤会引起玻璃产生色心结构而诱发光学吸收。色心是由透明晶体中由点缺陷、点缺陷对或点缺陷群捕获电子或空穴而构成的一种可导致可见光吸收的缺陷。其中,玻璃内部的点缺陷等来源有两个方面,一是玻璃本身固有的,二是质子辐照引发的。质子辐照硼硅酸盐玻璃一方面会引发束缚电子的激发和电离,从而产生自由电子,另一方面会产生间隙原子和空位,形成缺陷、缺陷群等。自由电子处于较高能态不稳定,很容易与玻璃内部空位等缺陷结合而进入较稳定的低能态结构,在这些结构中的电子因不受原子核的静电作用,受到的束缚较小,基态与激发态之间的势垒不大,电子跃迁所需能量减小到与可见光相当的程度,在这些地方,就会产生对可见光的选择性吸收使晶体呈色,即色心吸收,这就是常见的一种色心结构形成过程。

3 结论

入射能量为30~120 keV的质子射程短,沉积在硼硅酸盐玻璃盖片表面附近,因此,地面质子辐照模拟实验可

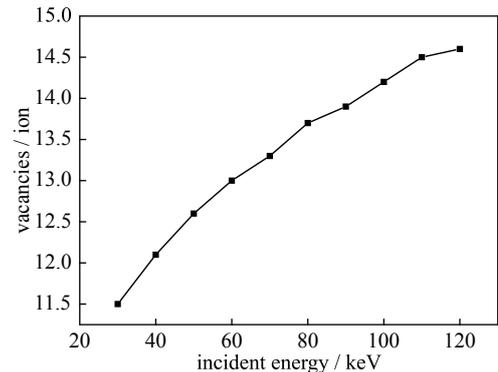


Fig. 6 Total vacancies in borosilicate glass at different energy of protons

图6 不同质子能量下硼硅酸盐玻璃中每入射质子产生的总空位数

利用一些表面分析方法来更直观地观察硼硅酸盐玻璃盖片的微观结构变化;硼硅酸盐玻璃盖片对入射质子的阻止本领主要是电子阻止,且在入射能量约为 80 keV 时电子阻止本领最大,即电离能损最大;核阻止本领随能量的增加而降低,位移能损会导致靶材料中空位缺陷;反冲原子引起的电离能损、空位分布均与质子沉积位置有关,满足 Bragg 峰型分布;电离辐射和缺陷的产生会导致色心吸收,影响硼硅酸盐玻璃的光学性能,地面质子辐照模拟实验可利用一些光谱分析方法来研究硼硅酸盐玻璃盖片具体光学性能的变化。

参考文献:

- [1] 孙承月. 太阳能电池板玻璃盖片的空间带电粒子环境损伤效应研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007. (Sun Chengyue. An investigation on the space charged particale environmental effects of the cover-glass for solar cell[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007)
- [2] 高剑锋, 张恒. 空间太阳能电池抗辐照研究[J]. 电源技术, 2017, 41(7): 1100-1103. (Gao Jianfeng, Zhang Heng. Anti-irradiation research of space solar cells[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2017, 41(7): 1100-1103)
- [3] 邓力. 国内外特种玻璃研发与应用新动态[J]. 玻璃与搪瓷, 2018, 46(1): 38-48. (Dengli. The recent tendency of development and application of special glasses at home and abroad[J]. Glass & Enamel, 2018, 46(1): 38-48)
- [4] 万军鹏, 程金树, 汤李缨, 等. 浅谈硼硅酸盐玻璃的应用现状和发展趋势[J]. 玻璃, 2004, 31(5): 21-25. (Wan Junpeng, Cheng Jinshu, Tang Liying, et al. The application state and development trend of borosilicate glass[J]. Glass, 2004, 31(5): 21-25)
- [5] 彭海波, 刘枫飞, 张冰焱, 等. Xe离子束辐照硼硅酸盐玻璃和石英玻璃效应对比研究[J]. 物理学报, 2018, 67(3): 252-260. (Peng Haibo, Liu Fengfei, Zhang Bingtao, et al. Comparative studies of irradiation effects in borosilicate glass and fused silica irradiated by energetic Xe ions[J]. Acta Physica Sinica, 2018, 67(3): 252-260)
- [6] 王铁山, 张多飞, 陈亮, 等. 辐照导致硼硅酸盐玻璃机械性能变化[J]. 物理学报, 2017, 66(2): 269-276. (Wang Tieshan, Zhang Duofei, Chen Liang, et al. Irradiation-induced modifications in the mechanical properties of borosilicate glass[J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(2): 269-276)
- [7] 王庆艳, 耿洪滨, 李兴冀, 等. 低能质子辐射硬质硼硅玻璃的模拟计算[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2011, 43(1): 7-11. (Wang Qingyan, Geng Hongbin, Li Xingji, et al. Simulation of radiation effects on hard borosilicate glass by low-energy protons[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2011, 43(1): 7-11)
- [8] Ziegler J F, Biersack J P, Ziegler M D. SRIM—The stopping and range of ions in matter[M]. North Carolina: Lulu Press Co, 2008.
- [9] 汤家镛, 张祖华. 离子在固体中的阻止本领、射程和沟道效应[M]. 北京: 原子能出版社, 1988. (Tang Jiayong, Zhang Zuhua. The stopping power, range and channel effect of ions in solids[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1988)
- [10] 王同权. 高能质子辐射效应研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2003. (Wang Tongquan. The research on the radiation effects induced by high-energy proton[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2007)
- [11] 乔松林. α 粒子输运的数值模拟[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2005. (Qiao Songlin. Numerical simulation of α particle transport[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2005)