

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170226003

低能氢负离子激发石英玻璃发光

褚莹洁¹, 仇猛淋¹, 胥密¹, 郑力¹, 王广甫^{1,2}, 殷鹏¹

(1. 北京师范大学核科学与技术学院, 北京 100875; 2. 北京市辐射中心, 北京 100875)

摘要: 为研究材料辐照损伤的产生机制和缺陷的实时演变过程, 在 GIC4117 串列加速器原有的低能负离子注入平台基础上加装光谱测量系统, 实现具有“charge-up free”优点的负离子激发发光在线测量。利用 20 keV H^- 轰击羟基含量为 20 $\mu\text{g/g}$, 1 100 $\mu\text{g/g}$ 的石英玻璃测量其发射光谱, 研究离子束辐照前后样品的吸收光谱。离子轰击过程中, 发光中心数目随剂量先增加后缓慢衰减至平衡状态; 蓝色和红色波段发光峰发光产额比可能受表面结构的影响稳定在 3~4 之间, 低于 MeV H^+ 激发产额比。辐照前后吸收光谱反映的缺陷浓度变化与离子激发石英玻璃光谱强度变化一致。羟基含量较高的石英玻璃, 发射光谱强度较低, 吸收光谱强度辐照前后相对变化较小, 对应产生的弗伦克尔缺陷数目较少。

关键词: 负离子; 石英玻璃; 发光; 羟基; 缺陷

中图分类号: O482.3

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)04-0014-05

Negative Hydrogen Ions Induced Luminescence from Silica Glass

CHU Ying-jie¹, QIU Meng-lin¹, XU Mi¹, ZHENG Li¹, WANG Guang-fu^{1,2}, YIN Peng¹

(1. College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875; 2. Beijing Radiation Center, Beijing 100875)

Abstract: A new in-situ luminescence measurements set-up was recently developed at the injector of the GIC4117 Tandem accelerator based on the original ion implantation system, to study the radiation damage mechanism and defects evolution of materials during irradiation. The new set-up can perform the negative-ion induced luminescence measurements with the advantage of "charge-up free". Irradiations were carried out by 20 keV H^- on silica glasses with silanol group content of 20 $\mu\text{g/g}$ and 1 100 $\mu\text{g/g}$. After irradiation, a comparative analysis of optical absorption spectra from samples had been performed. The corresponding luminescent centers increase with ion fluence initially, following a gradual decrease and then reach a roughly steady value during irradiation. Due to the surface effects, the area ratio between of blue and red bands is between 3 and 4, much lower than that under H^+ irradiation at MeV. Ultraviolet-visible absorption spectra of virgin and irradiated samples reveal that the concentration of defects is in agreement with ion beam induced luminescence intensity. The silica glass with high silanol group content shows lower emission band intensity and the smaller absorption spectra increase indicating the corresponding lower Frenkel defects concentration.

Keywords: negative ions; silica glass; luminescence; silanol group; defects

0 引言

离子激发发光(Ion beam induced luminescence, IBIL)是探测离子辐照过程中材料原子外层电子激

发跃迁产生的发射光谱, 反映了材料中的化学键信息, 可实时研究材料本身及辐照过程中产生的缺陷种类、结构及其随辐照剂量的演变情况, 在

收稿日期: 2017-02-26; 修回日期: 2017-06-05

网络出版日期: 2017-06-14 12:04; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170614.1204.012.html>

通讯作者: 王广甫(1964—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 离子束分析及应用; E-mail: 88088@bnu.edu.cn

基金项目: 北京市自然科学基金(1142006)

Fund: Supported by Natural Science Foundation of Beijing (1142006)

引文格式: 褚莹洁, 仇猛淋, 胥密, 等. 低能氢负离子激发石英玻璃发光[J]. 中国表面工程, 2017, 30(4): 14-18.

CHU Y J, QIU M L, XU M, et al. Negative hydrogen ions induced luminescence from silica glass[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(4): 14-18.

材料学、物理学及地质学领域应用广泛^[1]。IBIL 灵敏度较高, 可达到 10^{-9} 量级^[2-3]。目前国际 IBIL 研究大多采用加速器或离子注入机引出不同能量的正离子, 但正离子入射过程中, 样品表面二次电子的逸出使材料表面产生电荷积累。与正离子相比, 辐照过程中负离子所带的负电荷与材料表面逸出的二次电子达到电荷平衡, 减少了绝缘材料表面的电荷积累, 并可抑制表面电压到正负几伏的范围, 具有“charge-up free”的特点, 使得入射离子的剂量和能量比正离子辐照更加准确^[4-5]。

石英玻璃具有耐高温、化学稳定性好、热膨胀系数小等优点, 使其在核技术、激光、天文等尖端技术中得到广泛应用。使用过程中, 石英玻璃常处于高通量的带电粒子、中子、 γ 射线等电离辐射环境中, 由辐照产生的微观损伤主要有 E'心、氧空位(ODCs)、非桥氧空位中心(NBOHC)、过氧基(POR)和间隙原子等点缺陷, 同时辐照到一定程度后会引发材料密度增加, 径迹产生和透过率降低等宏观损伤, 影响光学传输性能, 因此研究石英玻璃的辐照损伤机制对监测其使用性能十分重要。此外, 微量的杂质将影响石英玻璃的使用性能, 而羟基是石英玻璃中的主要杂质, 其含量将影响光纤、透镜、观察窗等的使用寿命^[6]。石英玻璃的 IBIL 光谱能够提供发光中心对应缺陷的原位信息^[7-8], 因此 IBIL 可用于模拟研究石英玻璃受辐照过程中缺陷的实时变化过程。文中通过建立在线的低能负离子激发发光系统, 利用 20 keV H^- 激发不同羟基含量的石英玻璃, 无需中断辐照过程获得原位的 IBIL 光谱, 结合辐照前后紫外可见吸收光谱的变化研究羟基对辐照过程中石英玻璃发射光谱的影响。

1 试验与方法

对北京师范大学核科学与技术学院 GIC41172 $\times$ 1.7 MV 串联加速器前注入器部分原有的低能负离子注入系统^[9-10]改装, 建立了低能负离子激发发光测量系统, 文献[11]对此装置进行了具体介绍。

试验样品选用尺寸 12 mm $\times$ 12 mm $\times$ 1 mm 双面抛光的石英玻璃片, 样品名称和对应的杂质含量见表 1。JC-H02 以天然水晶粉为原料, 在石墨坩埚中真空电熔 4 h 后氮气加压; JC-Z02 采用 SiCl₄ 水解的二氧化硅化学气相沉积生成。现有的金属杂质含量对发光的影响可以忽略。

表 1 石英玻璃工艺及杂质含量

Table 1 Manufacturing methods and impurities content of silica glass

Sample	Content of OH /($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Content of metals /($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Method
JC-H02	20	5	Vacuum electrofusion
JC-Z02	1 100	1	CVD soot

文中研究室温下 20 keV H^- 以约 45°方向入射到样品表面的 IBIL 光谱。束流强度约为 780 nA, 束斑大小 8 mm。光谱仪(Ocean Optics(QEPRO))的采谱积分时间设为 1 s, 通过测量束流积分确定注入剂量, 剂量范围约 $1.5\times10^{13}\sim1\times10^{16}$ ions/cm²。离子辐照过程中, 系统真空保持在 4×10^{-4} Pa 以下。

紫外吸收光谱采用日本岛津公司生产的 UV-365 紫外-可见分光光度计光谱仪测量, 扫描波长范围为 200~1 000 nm, 波长分辨率为 0.1 nm。

2 结果及讨论

2.1 发射光谱

图 1 为石英玻璃的发射光谱。如图所示: 20 keV H^- 激发不同羟基石英玻璃发射光谱强度随剂量变化, 光谱出现中心分别位于 460 nm 和 650 nm 的蓝色波段发光峰和红色波段发光峰, 且蓝色波段光谱强度远大于红色波段。样品 JC-H02 在 460 nm 处的光谱强度大于 JC-Z02 的, 而在 650 nm 的光谱强度相近。对于样品 JC-H02, 其光谱强度随剂量很快达到最大后减小至某一平衡状态波动。样品 JC-Z02 460 nm 对应的发射峰强度先增大后变化平稳。利用 SRIM 模拟 20 keV 质子在石英玻璃中的损伤过程, 入射射程约为 183 nm, 电子阻止本领最大时约为 9×10^{-2} keV/nm, 低于离子在石英玻璃中产生径迹的阈值^[12], 核阻止本领约为 7×10^{-4} keV/nm, 电子能损和核能损同时作用在石英玻璃中造成损伤。

为得到准确的峰位和峰强, 将光谱波长坐标轴 $I(\lambda)d\lambda$ 转换为能量坐标轴 $I(E)dE$, 对能量谱图高斯拟合^[6]。图 2 为羟基含量 20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的石英玻璃 IBIL 发射光谱高斯分峰, 注入 H^- 剂量为 2×10^{14} ions/cm², 发射峰参数见表 2。已有研究^[13]表明: 2.67 eV 来源于自陷态激子(STEs)在 ODC- II 的辐射复合, 在 E'心辐射复合发出约 2.3 eV 的光子, 1.9 eV 的光子归因于 NBOHCs。随剂量增加, 1.9 eV 峰位明显向高能方向偏移, 可能与 NBOHCs 来源不同

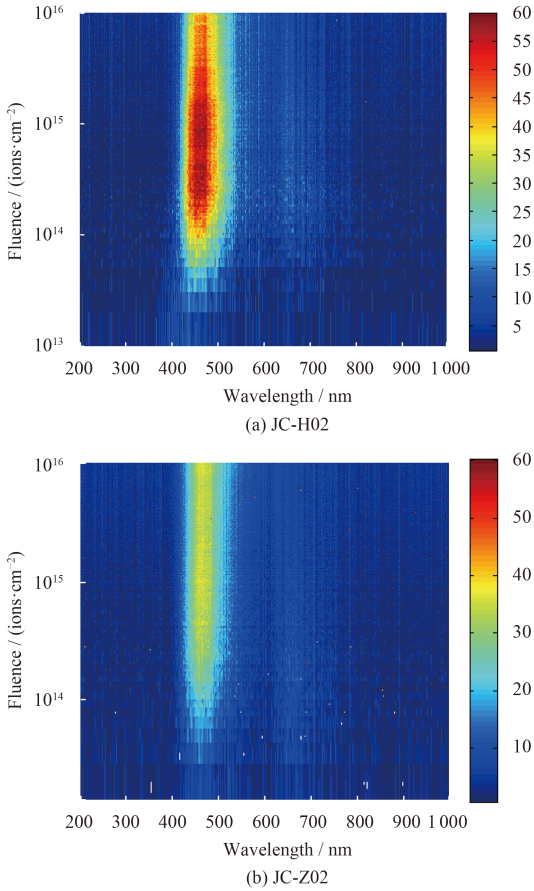


图 1 石英玻璃的发射光谱
Fig.1 Emission spectra of silica glass

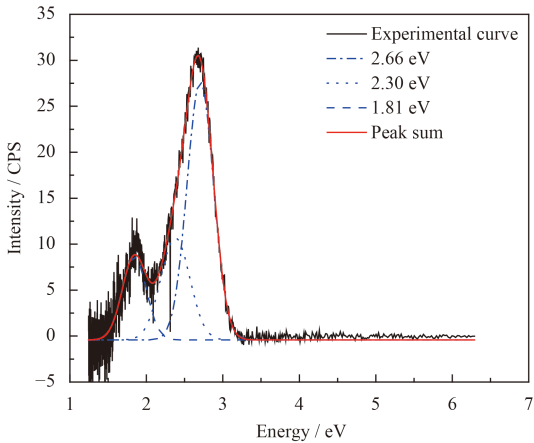


图 2 发光光谱高斯拟合结果(JC-H02, 剂量为 2×10^{14} ions/cm²)
Fig.2 Gaussian fitting results of the spectrum induced by 20 keV H⁺ at a fluence of 2×10^{14} ions/cm²

表 2 高斯拟合后发射峰参数

Table 2 Parameters of fitted emission peaks

Peak / eV	FWHM / eV	Area / (a.u.)	Origin
2.66	0.47	0.31	ODC-II
2.30	0.50	0.07	E'
1.81	0.32	0.07	NBOHC

有关^[14]。辐照过程中受激的电子空穴对或 STEs 在特定的发光中心辐射复合产生光子, 可认为发光产额 $Y(\Phi)$ 与剂量 Φ , 入射离子能量 E 和发光中心的浓度 $N(\Phi)$ 成正比, 因此发射光谱产额 $Y(\Phi)/\Phi E$ 可用来监测发光中心数目的演变^[15]。同时, 激子的非辐射复合可能产生新的缺陷或以声子的形式产生热能。

高斯拟合后 2.7 eV 和 1.9 eV 产额随剂量变化如图 3 所示, 分别对应 ODC-II 和 NBOHCs 发光中心浓度变化。石英玻璃中羟基含量越高, 蓝色波段产额较低, 这与 MeV H⁺ 激发^[6, 16]产生 2.7 eV 发射光谱强度随羟基含量变化结果一致。可能是由于羟基改善了石英玻璃无序度的结构, 使得应变键数目减少, 结构趋于稳定, 降低激子被缺陷俘获的几率, 辐射复合受到抑制。

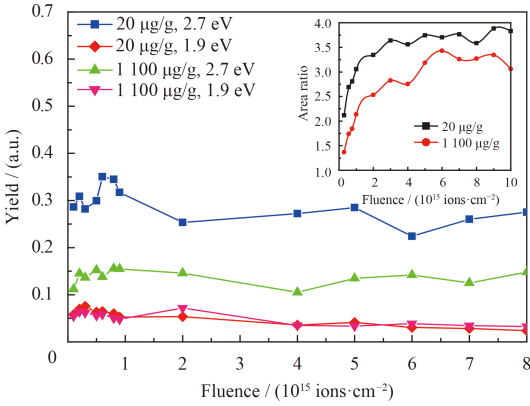
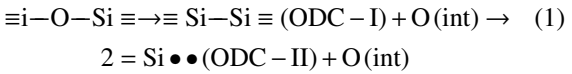


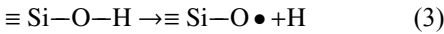
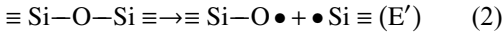
图 3 不同羟基含量石英玻璃对应蓝色波段发光峰, 红色波段发光峰产额及比值随剂量变化

Fig.3 Evolution of area and area ratio between blue and red bands with fluence for silica glass with different OH contents

由桥氧原子移位形成间隙氧原子和氧空位, 氧空位属于弗伦克尔缺陷, ODC-II 的产生与应变与 Si—O—Si 有关:



NBOHCs 主要有两种产生机制^[6, 17]:



除了应变的 Si—O—Si 键被打断之外, 羟基断裂是 NBOHCs 产生的另一途径。但 JC-H02 和 JC-Z02 对应 1.9 eV 红色波段强度无明显差别, 说明应变的 $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ 断裂是产生 NBOHCs 的主要途径。

Φ_M 是发射峰强度到达最大时对应的剂量, JC-H02 1.9 eV 和 2.7 eV 光谱强度在剂量分别为 3×10^{14} ions/cm² 和 2×10^{14} ions/cm² 达到最大。JC-Z02, 2.7 eV 光子在 8×10^{14} ions/cm² 左右达到最大。 Φ_M 小于 MeV H⁺ 辐照发光强度达到最大所需剂量^[13]。与 MeV 离子激发不同, 低能离子激发发光受到表面缺陷的影响。X 射线吸收精细结构(XAFS)表明低能离子辐照在石英玻璃表面产生缺陷团簇及 Si 沉淀物, 使得光谱强度降低^[18]。另外由于注入的 H 在石英玻璃中扩散与 NBOHCs 或 ODCs 在室温下快速反应将 Si—O 或 Si—转换为 Si—OH 或非发光中心 H(I)(Si—H), 减少了 NBOHCs 和 ODCs 的浓度, 发光产额随剂量减少。而国外 keV H⁺^[17, 19] 激发石英玻璃研究表明蓝色波段强度随羟基含量升高而增加, 具体原因有待进一步研究。

图 3 中的插图为两组样品蓝色波段与红色波段发光峰的产额比 $Y(\text{blue})/Y(\text{red})$, 该比值排除了试验装置的影响, 国际上用于对比 ODC- II 和 NBOHCs 复合中心相对数目的变化^[13]。如图所示, 羟基含量较高的样品 $Y(\text{blue})/Y(\text{red})$ 偏小, 随剂量增加后基本达到平衡。两组样品的 $Y(\text{blue})/Y(\text{red})$ 在 3~4 之间波动, 低于 MeV H⁺ 激发发光产额比。原因可能是石英玻璃表面羟基含量和无序度均高于内部, 应变键的断裂比弗伦克尔缺陷的产生对无序度更敏感^[10], 导致 NBOHCs 相对浓度升高。

2.2 吸收光谱

图 4 为羟基含量不同的石英玻璃 JC-H02 和 JC-Z02 辐照前后的紫外可见吸收光谱。H⁻ 离子辐照后 JC-H02 和 JC-Z02 的紫外和可见光波段吸收均明显增强, 且 JC-H02 的增加幅度大于 JC-Z02。JC-H02 石英玻璃出现峰值 5.1 eV, 半高宽 0.4 eV 左右的吸收峰, 文献[20]利用能量 5 eV 的 KrF 激光轰击石英玻璃激发出 2.7 eV 和 4.4 eV 特征峰, 因此该吸收带是由 ODC- II 造成的。4.7 eV 处微弱的峰来源于 NBOHCs 的吸收^[21]。吸收峰强度与 H⁻ 离子辐照 JC-H02 石英玻璃 IBIL 光谱反映出 ODC- II 和 NBOHCs 发光中心浓度变化趋势一致。2.7 eV 左右的感生吸收带强度与杂质 Ti 辐照感生色心有关^[22]。JC-Z02 石英玻璃辐照后虽然紫外波段吸收增强, 但并无明显的吸收峰产生, 与 H⁻ 离子激发 JC-Z02 发光光谱表征发光中心 ODC- II 和 NBOHCs 浓度较低相符。由于在羟基含量较

低的石英玻璃中含有较多的三元环和四元环结构, 应变键数目较多, 辐照后产生更多点缺陷。说明羟基含量越高, 氧空位对应的吸收峰峰值越小, 弗伦克尔缺陷浓度较低。

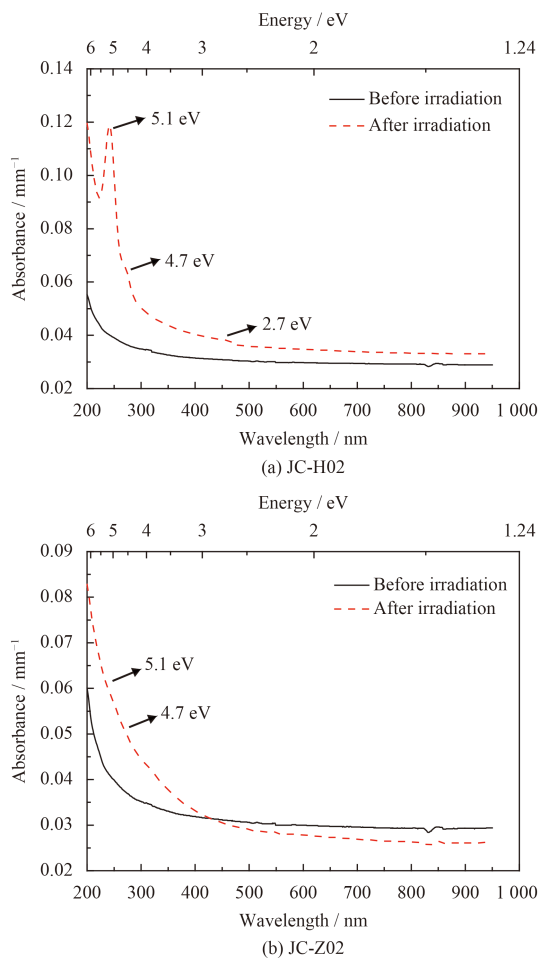


图 4 石英玻璃的吸收光谱

Fig.4 Optical absorption spectra of silica glass

3 结论

(1) 采用 20 keV H⁻ 辐照不同含量羟基的石英玻璃实现了低能负离子激发发光的在线测量, 拟合后的发射峰 2.66, 2.30 和 1.81 eV 分别来源于 STEs 在 ODC- II, E'心和 NBOHCs 的辐射复合。发光强度先增加后缓慢减小至平衡状态, 光谱的衰减是由辐照产生的缺陷转换为非发光中心或受表面结构的影响形成团簇造成的。

(2) 20 keV H⁻ 轰击石英玻璃发射光谱中蓝色波段发光峰与红色波段发光峰产额比 $Y(\text{blue})/Y(\text{red})$ 低于 MeV H⁺ 激发发光产额比。

(3) IBIL 光谱与紫外可见吸收光谱测量结果表明羟基含量较高的石英玻璃羟基含量较高的石英

玻璃结构稳定,产生点缺陷浓度较小,光谱强度较低且发射光谱变化相对平稳。

参考文献

- [1] TOWNSEND P D, KHANLARY M, HOLE D E. Information obtainable from ion beam luminescence[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(19): 8160-8164.
- [2] TOWNSEND P D, WANG Y F. Defect studies using advances with ion beam excited luminescence[J]. *Energy Procedia*, 2013, 41: 64-79.
- [3] HUDDLE J R, GRANT P G, LUDINGTON A R, et al. Ion beam-induced luminescence[J]. *Nuclear Instruments and Methods B*, 2007, 261(1/2): 475-476.
- [4] TSUJI H, GOTOH Y, ISHIKAWA J. Secondary electron emission and surface potential of SiO₂ film surface by negative ion bombardment[J]. *Nuclear Instruments and Methods B*, 1998, 141(1/2/3/4): 645-651.
- [5] ISHIKAWA J. High-intensity negative ion sources for material science applications[J]. *Nuclear Instruments and Methods B*, 2007, 261(1/2): 1032-1035.
- [6] BACHILLER-PERA D, JIMENEZ-REY D, MUNOZ-MARTIN A, et al. Ion beam induced luminescence in amorphous silica: Role of the silanol group content and the ion stopping power[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, 428: 36-41.
- [7] JIMENEZ-REY D, PENA-RODRIGUEZ O, MANZANO-SANTAMARIA J, et al. Ionoluminescence induced by swift heavy ions in silica and quartz: A comparative analysis[J]. *Nuclear Instruments and Methods B*, 2012, 286(9): 282-286.
- [8] KAJIHARA K, HIRANO M, SKUJA L, et al. Intrinsic defect formation in amorphous SiO₂ by electronic excitation: Bond dissociation versus Frenkel mechanisms[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 2008, 78(9): 1884-1898.
- [9] ZHENG C, WANG G, CHU Y, et al. RTV silicone rubber surface modification for cell biocompatibility by negative-ion implantation[J]. *Nuclear Instruments and Methods B*, 2016, 370: 73-78.
- [10] 褚莹洁, 郑晨龙, 王广甫, 等. 负离子注入硅橡胶水接触角的测量[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2015, 51(6): 564-567.
CHU Y J, ZHENG C L, WANG G F, et al. Measurement of water contact angle on silicone rubber by negative ion implantation[J]. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 2015, 51(6): 564-567 (in Chinese).
- [11] QIU M L, CHU Y J, WANG G F, et al. Ion-beam-induced luminescence of LiF using negative ions[J]. *Chinese Physics Letters C*, 2017, 34: 016104-016107.
- [12] AGULLO-LOPEZ F, CLIMENT-FONT A, MUNOZ-MARTIN Á, et al. Ion beam modification of dielectric materials in the electronic excitation regime: Cumulative and exciton models[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 76: 1-58.
- [13] CRESPILO M L, GRAHAM J T, ZHANG Y, et al. In-situ luminescence monitoring of ion-induced damage evolution in SiO₂ and Al₂O₃[J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 172: 208-218.
- [14] STEVENS-KALCEFF M A. Cathodoluminescence microcharacterization of point defects in α -quartz[J]. *Mineralogical Magazine*, 2009, 73(4): 585-605.
- [15] PENA-RODRIGUEZ, JIMENEZ-REY D, MANZANO-SANTAMARIA J. Ionoluminescence as sensor of structural disorder in crystalline SiO₂: Determination of amorphization threshold by swift heavy ions[J]. *Applied Physics Express*, 2012, 5(1): 011101.
- [16] NAGATA S, YAMAMOTO S, INOUE A, et al. Luminescence characteristics and defect formation in silica glasses under H and He ion irradiation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 367(370): 1009-1013.
- [17] MESSINA F, VACCARO L, CANNAS M. Generation and excitation of point defects in silica by synchrotron radiation above the absorption edge[J]. *Physical Review B-Condensed Matter*, 2010, 81(3): 035212.
- [18] YOSHIDA T, TANABE T, WATANABE M, et al. Study of damage processes of silica by in situ hydrogen-ion-induced luminescence measurements[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 329(333): 982-987.
- [19] FUJIWARA M, TANABE T, MIYAMARU H, et al. Ion-induced luminescence of silica glasses[J]. *Nuclear Instruments and Methods B*, 1996, 116(1/2/3/4): 536-541.
- [20] KAWAGUCHI Y, KUZUU N. Characteristics of gamma-ray induced absorption bands in oxygen deficient silica[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 80(10): 5633-5638.
- [21] LEON M, MARTIN P, VILA R Vila, et al. Neutron irradiation effects on optical absorption of KU1 and KS-4V quartz glasses and Infrasil 301[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2009, 84(7/8/9/10/11): 1174-1178.
- [22] 高祀建, 欧阳世翕. γ 射线辐照石英玻璃吸收光谱的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2003, 23(6): 1060-1064.
GAO S J, OUYANG S X. Influence of γ -ray irradiation on absorption in silica glass[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, 23(6): 1060-1064 (in Chinese).