

高能粒子辐照二氧化硅玻璃 E' 色心 形成机理研究*

肖中银 王廷云 罗文芸 王子华

(上海大学通信与信息工程学院, 上海 200072)

(上海大学特种光纤与光接入网教育部重点实验室, 上海 200072)

(2007 年 6 月 18 日收到, 2007 年 9 月 21 日收到修改稿)

考虑高能粒子辐照二氧化硅玻璃形成 E' 色心的情况, 建立了 E' 色心形成的动力学模型, 得到了 E' 色心浓度与辐照剂量的关系式. 结果表明, 在高能粒子辐照情况下, E' 色心的形成包括两个过程, 即色心的创造过程和色心的激活过程. 色心的创造过程主要由二氧化硅网格中疲劳键的断裂形成或网格中氧移位形成, E' 色心浓度随剂量的变化呈线性增长. 色心的激活过程主要由二氧化硅玻璃中固有点缺陷形成, E' 色心浓度随剂量的变化呈饱和趋势. 理论结果和实验结果符合很好, 说明建立的模型是有效的.

关键词: 二氧化硅玻璃, E' 色心, 辐照剂量, 动力学模型

PACC: 4270E, 6170D, 6180

1. 引言

近年来, 随着光纤通信在辐射环境下的使用, 对光学元器件的质量提出了越来越严格的要求. 研究表明^[1-3], 不仅紫外光, 而且近红外光也会在二氧化硅玻璃中诱导出点缺陷结构. 这些点缺陷结构的存在会降低二氧化硅玻璃的抗辐射能力, 从而会直接导致相关器件的性能退化^[4-8]. 自从 1956 年 Weeks^[9]报道了二氧化硅受到辐照会产生 E' 色心以后, 人们对这种基本点缺陷的形成机理进行了广泛的研究^[10-13]. 普遍认为有两种情况会形成 E' 色心, 一是二氧化硅玻璃中存在固有点缺陷, 二是二氧化硅玻璃网格本身存在疲劳键. 对于能量较低的辐照粒子, E' 色心主要由固有点缺陷形成. 在文献 [14] 中, 我们已经研究了低能粒子辐照情况下固有点缺陷形成 E' 色心的情况, E' 色心浓度随着辐照剂量的增加趋向饱和. 可是, 对于能量较高的辐照粒子, 辐照会使二氧化硅网格中疲劳键断裂或网格中氧移位形成 E' 色心. 此时, E' 色心的浓度随着辐照剂量的变化不再趋向饱和^[15]. 针对这种情况, 本文考虑高能粒子辐照二氧化硅玻璃形成 E' 色心的情况, 建立

了 E' 色心形成的动力学模型, 得到了 E' 色心浓度与辐照剂量的关系式. 结果表明, 在高能粒子辐照情况下, E' 色心的形成包括两个过程, 即色心的创造过程和色心的激活过程. 色心的创造过程主要由二氧化硅网格中疲劳键的断裂形成或网格中氧移位形成, E' 色心浓度随辐照剂量的变化呈线性增长. 色心的激活过程主要由二氧化硅玻璃中固有点缺陷形成, E' 色心浓度随辐照剂量的变化呈饱和趋势. 理论结果和实验结果符合很好, 说明建立的模型是有效的.

2. 色心动力学模型

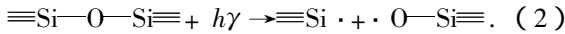
我们知道由固有点缺陷形成 E' 色心时, 开始时 E' 色心浓度随辐照剂量的变化关系呈线性增长, 这是由于在此过程中 E' 色心快速积累. 随着辐照剂量的增大, E' 色心浓度逐渐趋于饱和, 这是由于高纯硅玻璃固有点缺陷粒子趋向饱和, 随着辐照剂量的进一步增大, 辐照色心的生成与湮没处于一个动态平衡过程, 最终表现为色心浓度增加趋于一个饱和极限. 然而, 通常缺陷浓度随辐照剂量的变化呈非线性关系, Galeener^[15] 根据实验结果, 假设这种非

* 国家自然科学基金(批准号: 60577043), 上海市教育委员会教育发展基金(批准号: 217608)和上海市重点学科建设基金(批准号: T0102)资助的课题.

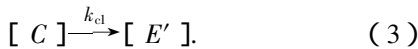
线性关系包括两个过程,即新的缺陷的创造过程和固有点缺陷的激活过程.因此,总的缺陷浓度可以写成

$$N(D) = N_C(D) + N_A(D), \quad (1)$$

式中 $N_C(D)$ 是创造的缺陷浓度, $N_A(D)$ 是激活的缺陷浓度, D 是辐照剂量.由二氧化硅疲劳键的断裂创造的缺陷可以表示为



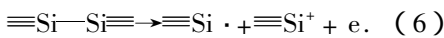
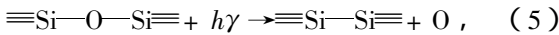
假设方程(2)是一个不可逆过程.如果用 $[C]$ 表示二氧化硅疲劳键,用 $[E']$ 表示 E' 色心, k_{cl} 表示二氧化硅疲劳键的断裂形成 E' 色心的概率,则上述过程可表示如下:



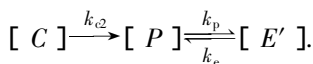
假设 k_{cl} 与剂量或时间无关,则产生 E' 色心浓度 N_{Cl} 和二氧化硅疲劳键浓度 N_C 的关系可表示为

$$\frac{dN_{Cl}}{dt} = k_{cl} \dot{D} N_C. \quad (4)$$

由于 N_C 一般很大,我们假定辐照过程中 E' 色心浓度 N_{Cl} 随时间变化为恒量.而由二氧化硅疲劳键中的氧移位产生要复杂一些,首先氧移位形成固有点缺陷,然后固有点缺陷再形成 E' 色心,具体可表示为



假设方程(5)表示的过程是不可逆过程,方程(6)表示的过程是可逆过程,即氧移位形成固有点缺陷和固有电缺陷通过电离产生 E' 色心,而 E' 色心再俘获一个电子复合成固有缺陷粒子.如果用 $[P]$ 表示先前固有点缺陷, k_{c2} 表示二氧化硅疲劳键中的氧移位形成固有点缺陷的概率, k_p 和 k_e 分别表示由先前固有点缺陷形成 E' 色心和由 E' 色心复合成先前固有点缺陷粒子的概率,则上述过程可表示如下:



假设 k_{c2} , k_p 和 k_e 与剂量或时间无关,则产生 E' 色心浓度 ($N_{C2} + N_A$) 和先前固有点缺陷浓度 N_p 的关系可表示为

$$\frac{d(N_{C2} + N_A)}{dt} = k_{c2} k_p \dot{D} N_C + k_p \dot{D} N_p - k_e \dot{D} N \quad (7)$$

$$\frac{dN_p}{dt} = k_e \dot{D} N - k_p \dot{D} N_p. \quad (8)$$

这里 N_{C2} 是二氧化硅疲劳键中的氧移位形成固有点

缺陷浓度, N_A 是固有点缺陷激活产生 E' 色心浓度, \dot{D} 是剂量率.由方程(1)(4)和(7)可得

$$\frac{dN}{dt} = k_c \dot{D} N_C + k_p \dot{D} N_p - k_e \dot{D} N, \quad (9)$$

式中 $k_c = k_{c1} + k_{c2} k_p$. 设 $t \rightarrow 0$ 时, $N = N(0) = 0$, $N_p = N_p(0)$ 则由方程(8)(9)可得

$$N(D) = \frac{k_c k_p N_C D}{k_c + k_p} + \frac{k_c^2 N_C + k_c k_p N_p(0) + k_p^2 N_p(0)}{(k_c + k_p)(k_p + k_e)} \times [1 - e^{-(k_p + k_e)D}], \quad (10)$$

式中 $D = \dot{D}t$ 表示辐照剂量.方程(10)就是辐照产生 E' 色心浓度随辐照剂量的变化关系.从方程(10)可以看出, E' 色心浓度的产生包括两个过程,即色心的创造过程和色心的激活过程.色心的创造过程即方程(10)右边的第一项, E' 色心浓度随剂量的变化呈线性增长;色心的激活过程即方程(10)右边的第二项, E' 色心浓度随剂量的变化呈饱和趋势.这些结论和文献[15]的实验结果是一致的.如果不考虑 E' 色心的创造过程,即 $k_c = 0$, 则由方程(10)可得

$$N(D) = \frac{k_p}{k_p + k_e} N_p(0) [1 - e^{-(k_p + k_e)D}]. \quad (11)$$

这和文献[16]给出的表达式形式上完全相同.如果不考虑固有点缺陷形成 E' 色心的情况,即 $N_p(0) = 0$ 则由方程(10)可得

$$N(D) = \frac{k_c k_p N_C D}{k_c + k_p} + \frac{k_c^2 N_C}{(k_c + k_p)(k_p + k_e)} \times [1 - e^{-(k_p + k_e)D}]. \quad (12)$$

3. 计算结果及讨论

为了进一步研究 E' 色心浓度随辐照剂量的变化关系,根据方程(10)我们分别调查了不同 k_c , k_p 和 k_e 情况下 E' 色心浓度的变化情况.设 $N_C = 3.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $N_p = 8.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $k_p = 0.0025 \text{ Mrad}^{-1}$, $k_e = 0.0055 \text{ Mrad}^{-1}$, 对不同的 k_c , E' 色心浓度随剂量的变化关系如图1所示,图中实线、虚线和点线分别表示 k_c 为 0.0075, 0.0085 和 0.0095

Mrad^{-1} 时 E' 色心浓度随剂量的变化关系。

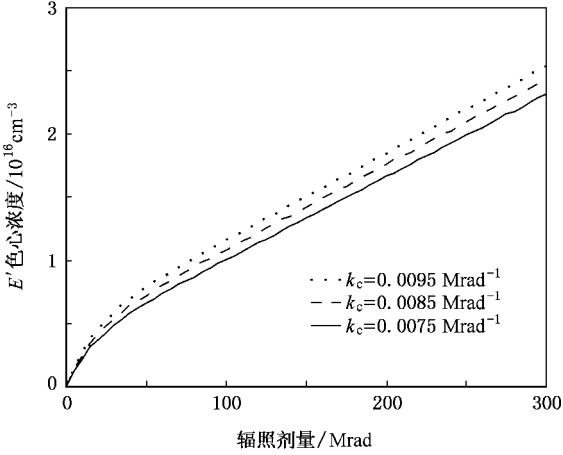


图 1 对不同的 k_c , E' 色心浓度随剂量的变化关系

从图 1 可以看出,随着 k_c 的增加, E' 色心浓度随剂量的增加而增加,同时曲线总体上呈增长趋势.这说明随着剂量的增加,创造缺陷的浓度增加,这和文献 [15] 给出的实验结果是相同的.对于不同的 k_p , E' 色心浓度随剂量的变化关系如图 2 所示. $k_c = 0.0085 \text{ Mrad}^{-1}$, $k_e = 0.0055 \text{ Mrad}^{-1}$, 图中实线、虚线和点线分别表示 k_p 为 0.002 , 0.0025 和 0.003 Mrad^{-1} 时, E' 色心浓度随剂量的变化关系.从图 2 可以看出,随着 k_p 的增加, E' 色心浓度随剂量的增加而增加,且增加得越来越快,同时曲线总体上呈增长趋势.类似地,对于不同的 k_e ,我们也研究了 E' 色心浓度随剂量的变化关系,结果如图 3 所示,图中实线、虚线和点线分别表示 k_e 为 0.0045 , 0.0055

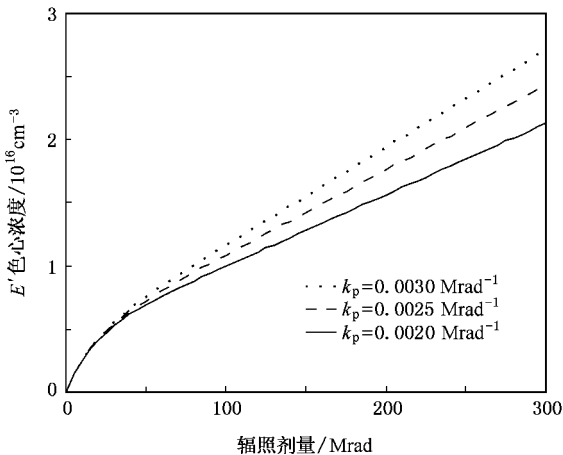


图 2 对不同的 k_p , E' 色心浓度随剂量的变化关系

和 0.0065 Mrad^{-1} 时, E' 色心浓度随剂量的变化关系.从图 3 可以看出,随着 k_e 的增加, E' 色心浓度随剂量的增加而减小,同时曲线总体上呈增长趋势.

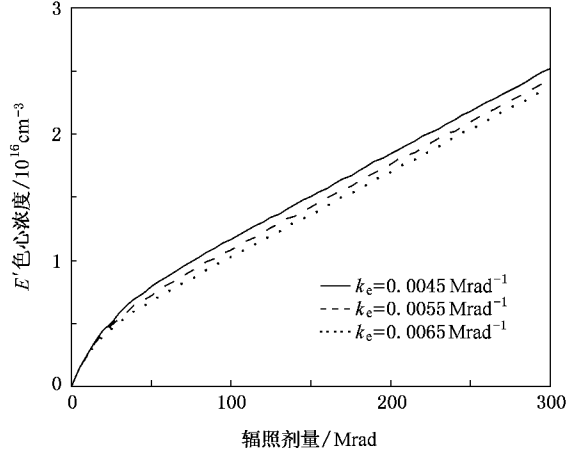


图 3 对不同的 k_e , E' 色心浓度随剂量的变化关系

为了进一步验证方程 (10) 的有效性,我们对文献的实验结果进行了拟合,结果如图 4 所示.实验数据取自文献 [17],实验材料是 Suprasil-1,几乎没有固有点缺陷,即 $N_p(0) = 0$,方程 (10) 变为方程 (12), E' 色心形成全部由二氧化硅网格创造缺陷产生.拟合 $N_c = 1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, k_c , k_p 和 k_e 分别为 $2.78 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{mJ}$, $3.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{mJ}$ 和 $8.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$.图 4 中的数据点是实验结果,实线是根据方程 (12) 拟合的结果.从图 4 可以看出,拟合结果和实验结果非常相符,这说明本文建立的动力学模型是有

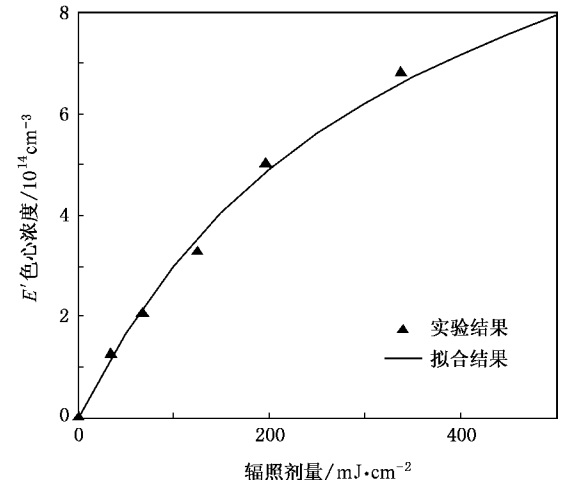


图 4 E' 色心浓度随辐照剂量变化的实验和拟合数据的比较

效的.

4. 结 论

本文考虑高能粒子辐照二氧化硅玻璃形成 E' 色心的情况,建立了 E' 色心形成的动力学模型,得到了 E' 色心浓度与辐照剂量的关系式.结果表明,在 高能粒子辐照情况下, E' 色心的形成包括两个过

程,即色心的创造过程和色心的激活过程.色心的创造过程主要由二氧化硅网格中疲劳键的断裂形成或网格中氧移位形成, E' 色心浓度随剂量的变化呈线性增长.色心的激活过程主要由二氧化硅玻璃中固有点缺陷形成, E' 色心浓度随剂量的变化呈饱和趋势.理论结果和实验结果符合很好,说明建立的模型是有效的.本文工作为进一步研究辐照环境对高纯硅玻璃等光学材料的影响机理具有一定的意义.

- [1] Saito K , Ikushima A J 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 4886
- [2] Wang R P , Tai N , Saito K , Ikushima A J 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 023701
- [3] Davis K M , Miura K , Sugimoto N 1996 *Opt. Lett.* **21** 1729
- [4] Zhang E X , Qian C , Zhang Z X , Lin C L , Wang X , Wang Y M , Wang X H , Zhao G R , En Y F , Luo H W , Shi Q 2006 *Chin. Phys.* **15** 792
- [5] Ma Q Y , Li Y X , Chen G F , Yang S , Liu L L , Niu P J , Chen D F , Liu H T 2005 *Chin. Phys.* **14** 1882
- [6] Xue S W , Zu X T , Su H Q , Zheng W G , Xiang X , Deng H , Yang C R 2007 *Chin. Phys.* **16** 1119
- [7] Chen X Q , Zu X T , Zheng W G , Jiang X D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1201 (in Chinese) [陈习权、祖小涛、郑万国、蒋晓东 2006 物理学报 **55** 1201]
- [8] Li R M , Du L , Zhuang Y Q , Bao J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3400 (in Chinese) [李瑞珉、杜 磊、庄奕琪、包军林 2007 物理学报 **56** 3400]
- [9] Weeks R A 1956 *J. Appl. Phys.* **27** 1376
- [10] Nagasawa H , Hoshi Y , Ohki Y 1987 *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** 554
- [11] Imai H , Arai K 1988 *Phys. Rev. B* **38** 12772
- [12] Nishikawa H , Nakamura R , Tohmon R 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7828
- [13] Bersuker G , Korkin A , Jeon Y 2002 *IEEE 40th Annual International Reliability Physics Symposium* (Dallas : IEEE) p417
- [14] Xiao Z Y , Luo W Y , Wang T Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2731 (in Chinese) [肖中银、罗文芸、王廷云 2007 物理学报 **56** 2731]
- [15] Galeener F L , Kerwin D B , Miller A J , Mikkelsen J C Jr 1993 *Phys. Rev. B* **47** 7760
- [16] Gulamova R R , Gasanov E M , Alimov R 1997 *Nucl. Instrum. Meth.* **127** 497
- [17] Kerwin D B , Galeener F L 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 2959

Mechanism of E' center formed by irradiation with high energy particles in silica glasses^{*}

Xiao Zhong-Yin Wang Ting-Yun Luo Wen-Yun Wang Zi-Hua

(School of Communication and Information Engineering , Shanghai University , Shanghai 200072 , China)

(Key Laboratory of Special Fiber Optics and Optical Access Networks of Ministry of Education , Shanghai University , Shanghai 200072 , China)

(Received 18 June 2007 ; revised manuscript received 21 September 2007)

Abstract

In this paper , a kinetic model for the radiation-induced production of the intrinsic point defect E' center is proposed . The relation of E' center concentration changing with dose is obtained . The results show that the production of E' center includes two processes , i. e. the creation of new defects and the activation of preexisting defects . The stained bonds (or oxygen replacement) in silica networks lead to the creation of new defects , whose concentration increases linearly with the dose . The preexisting defects produce the activation , which tends to saturation . The theoretical result is in good agreement with the experiment .

Keywords : silica glasses , E' center , radiation dose , kinetic model

PACC : 4270E , 6170D , 6180

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60577043) , the Educational Development Foundation of the Education Committee of Shanghai , China (Grant No. 217608) and the Foundation of Priority Academic Discipline of Shanghai , China (Grant No. T0102) .