

645 MeV Xe³⁵⁺离子辐照 SiO₂ 在线光发射的研究*

徐秋梅 缙洁 张崇宏[†] 杨治虎 王彦瑜 韩旭孝 李建洋

(中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

(2022 年 10 月 13 日收到; 2022 年 11 月 14 日收到修改稿)

离子辐照可以改变二氧化硅 (SiO₂) 的晶体结构和光学性质. 采用 645 MeV Xe³⁵⁺离子辐照 SiO₂ 单晶, 在辐照过程中, 利用光栅光谱仪测量在 200—800 nm 范围内的光发射. 在发射光谱中, 观测到中心位于 461 和 631 nm 的发射带. 这些发射带是弗伦克尔激子辐射退激产生的, 其强度与辐照离子能量和辐照离子剂量密切相关. 实验结果表明: 发射光强随离子在固体中的电子能损呈指数增加. 由于离子辐照对晶体造成损伤, 发射光谱强度随辐照剂量的增加而降低. 文中讨论了这些与晶体结构有关的发射带, 结合能量损失机制讨论了激子形成和退激过程. 快重离子辐照过程中发射光谱的原位测量对研究辐照改性具有重要意义, 有助于揭示离子辐照引起晶体损伤的物理机制.

关键词: 带状发射谱, 快重离子, 电子能损, 二氧化硅

PACS: 34.50.Bw, 78.20.-e, 78.47.da, 78.60.-b

DOI: 10.7498/aps.72.20221952

1 引言

在原子晶体二氧化硅 (SiO₂) 中, 由于 Si 的 sp³ 杂化致使 4 个 Si—O 键键能相同, Si—O 四面体没有极化和畸变, 结构稳定. 通过电负性数据计算可知, 在 SiO₂ 晶体中, Si—O 键各含 50% 共价键和 50% 离子键. 一个 Si 与 4 个 O 共用 4 个电子, 所以化合价为 +4; 一个 O 与 2 个 Si 共用 2 个电子, O 的化合价为 -2. SiO₂ 是制作光纤和光电子器件的重要材料. 近年来, 随着光纤通信在核能、航天辐射环境下的应用增多, 对光学元器件的抗辐射能力提出了越来越严格的要求. 光电子器件在辐射环境中, 长时间大剂量的离子辐射可引发器件的严重损伤, 从而产生事故. 因此, 其辐照效应的研究在实际中有着重要的意义. 另外, 其作为窗口材料在辐射环境中使用时, 会受到辐射源, 如电子、中子、各种离子、以及 X 射线或 γ 射线等照射, 造成辐射损

伤而改变其光学等性能. 窗口是保障传感器正常工作 的关键部件之一, 其性能好坏直接影响到设备的使用性能. 因此, SiO₂ 等光学窗口材料, 因其特殊的性能越来越受到关注, 而对这些材料的辐照效应研究也越来越被重视. SiO₂ 材料还是核反应堆光导纤维的重要组成部分, 同时也是核废料固化体的候选材料. 核能领域, 核废料固化体的裂变产物中有百 MeV 能量的 Xe^{q+}, Kr^{q+} 等快重离子, 对于固化体材料的快重离子辐照损伤是人们关注的问题^[1,2]. 而航天领域, 太空辐射环境下快重离子的辐射损伤也正在引起人们的重视. 因而, 清晰认识 SiO₂ 在快重离子辐照下的宏观和微观行为有着重要的现实意义.

离子辐照晶体材料内部产生点缺陷. 晶体中产生的点缺陷有两种主要类型: 空位和间隙原子. 空位是晶体中最简单的点缺陷. 晶体中点缺陷发生扩散引起缺陷的聚集或湮没, 导致二次缺陷的形成. 离子与晶体相互作用通过发生非弹性碰撞和弹性

* 国家自然科学基金 (批准号: 12104463, U1532262) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: c.h.zhang@impcas.ac.cn

碰撞, 将能量转移给晶体中的电子和原子核, 导致靶原子电离、激发、以及移位. 由于离子带电, 其与材料中的原子相互作用较强, 在晶体材料中慢化较快. 一般来说低速 (keV) 离子辐照的损伤区域局限在表面微米级别, 对块体的性质影响不大. 快 (MeV) 重离子辐照晶体材料时, 沿其路径通过碰撞引起靶原子移位, 从而形成大量的空位-间隙对, 使材料产生缺陷. 除了这种碰撞引起的缺陷, 快重离子在晶体材料中的电子能损远大于核能损, 大剂量的离子辐照导致电子激发, 同时产生不同于核碰撞产生的缺陷.

辐照过程中, 离子与 SiO_2 中的电子和原子核作用, 导致各种缺陷的形成, 其性能受材料内部固有缺陷和辐照产生缺陷的影响. Devine^[3] 和 Zhu 等^[4] 研究表明, 经离子辐照后 SiO_2 玻璃的密度、力学性能以及光学性质变化显著, 经大剂量照射后 SiO_2 玻璃的体积可收缩 5% 以上, 此外, 在辐照期间 SiO_2 玻璃还呈现快速蠕变的现象^[5]. 另有研究表明^[6,7] 紫外光、近红外光会在 SiO_2 中诱导出点缺陷结构. 这些点缺陷结构的存在会降低 SiO_2 的抗辐射能力, 从而直接导致相关器件的性能退化^[8]. 由于缺陷之间以及缺陷和载流子之间的相互作用, 缺陷的产生会严重影响材料的光学性质. 离子辐照在晶体中形成色心, 色心是晶体中特有的线度为原子数量级的缺陷. 当晶体中存在色心时, 将在其禁带中形成局域能级, 从而产生选择性吸收带. 电子、中子和离子辐照在 SiO_2 中引起的色心, 主要是 F_2 中心 (2 个氧空位带有 4 个电子), F_2^+ 中心 (2 个氧空位带有 3 个电子), F_3^+ 中心 (3 个氧空位带有 5 个电子) 和 F_4 中心 (4 个氧空位带有 8 个电子). 另外还会产生 E' 色心 ($\equiv\text{Si}\cdot$, 这里的符号 \equiv 代表 Si-O 键, \cdot 表示未配对电子), 对这种基本点缺陷的

形成机理进行研究^[9,10], 研究表明两种情况会形成 E' 色心: 一是 SiO_2 中存在固有点缺陷, 二是 SiO_2 网络本身存在疲劳键断裂或网格中氧移位.

离子辐照 SiO_2 产生缺陷的研究, 有助于理解此类材料微观结构与宏观性能的关系, 为其应用提供数据和依据. 辐照过程中光发射在线测量方面的研究是认识辐照损伤形成物理机制的有效手段, 也是研究辐照材料光学性能的直接手段. 目前, 光学材料辐照后光学性能研究比较广泛, 而对快重离子辐照 SiO_2 过程中的紫外可见光发射研究报道几乎没有, 因此, 本文利用 645 MeV Xe^{35+} 离子辐照 SiO_2 单晶 $\langle 0001 \rangle$, 研究在线光发射过程, 揭示能量沉积和辐照损伤形成机制.

2 实验装置与方法

离子辐照在线光谱测量实验是在兰州重离子加速器国家实验室的中能辐照终端 SFC-T1 进行的. 终端束流线系统示意图如图 1 所示. 系统包括狭缝系统、铝箔探测器、前法拉第筒、铝箔单盘减能器、控温自动靶台、铝箔双盘减能器、后法拉第筒和控温手动靶台.

靶室前端安装狭缝系统, 用于限束和准直. 其通过两个 150 mm 的法兰固定在靶室前端的束线上. 狭缝系统由四片独立的狭缝片组成. 每个狭缝片由一个螺旋测微仪单独控制, 手动驱动, 连续可调, 可调节范围为 0—50 mm.

束流强度的监测主要是通过靶室前 2 μm 厚 Al 箔探测器及法拉第筒 (前法) 完成的. 2 μm 厚的 Al 箔探测器用于监测束流, 其上设置 -200 V 的偏压, 束流可以完全穿透. Al 箔探测器收集的电荷通过 439 束流积分仪后, 用 872 计数器进行统

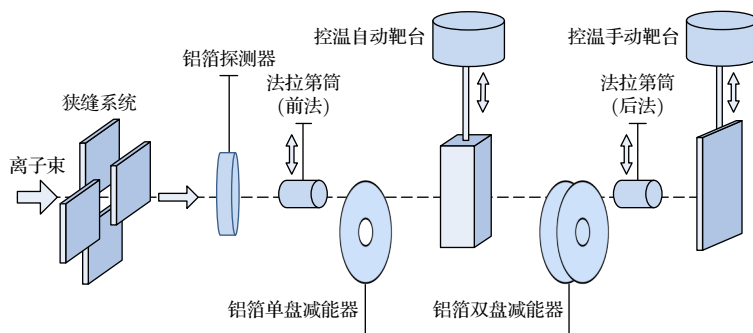


图 1 中能辐照终端束线系统示意图

Fig. 1. Schematic diagram of intermediate energy irradiation terminal beam system.

计. 其中法拉第筒是阻挡型法拉第筒, 位于靶材架前方, 可以对束流进行绝对测量, 前法拉第筒设置 -300 V 的偏压. 在辐照实验开始之前, 将法拉第筒的计数与 Al 箔探测器的电荷积累量进行标定, 在辐照实验过程中通过 Al 箔探测器对束流强度及注量进行实时监测.

铝箔减能器 (梯度减能装置) 上可以固定不同厚度的铝箔, 离子束通过铝箔后, 将离子能量降为实验所需的能量. 离子通过铝箔后的能量可以通过 SRIM 2008 程序^[11] 计算得到. 加速器提供 645 MeV Xe^{35+} 离子, 其首先通过 Al 箔探测器上 $2\text{ }\mu\text{m}$ 厚的铝箔, 被降能为 609 MeV , 然后分别通过减能器上 $0, 10, 20$ 和 $30\text{ }\mu\text{m}$ 厚的铝箔, 得到 $609, 425, 245$ 和 93 MeV Xe^{q+} 离子, 其平衡电荷态分别为 $30, 27, 22$ 和 14 ^[12].

靶材单晶 SiO_2 (0001) 由合肥科晶提供. 靶材安装在控温手动靶台上, 靶台上端连接液氮装置, 通过液氮降温可以降低靶台上靶材的温度. 控温手动靶台的靶材架采用无氧铜. 靶材架上安装荧光靶, 用于观察束斑. 为了保证靶材与靶台之间良好的热导和电导, 靶材用铜胶带粘在铜靶台上. 热电偶安装在靶材架上, 用来监测辐照过程中靶材的温度变化, 另外, 为降低辐照造成的靶材升温, 辐照过程中束流强度控制在 $0.6\text{ }\mu\text{A}$.

离子束进入真空靶室, 垂直辐照靶材, 引起紫外可见光发射. 在靶材前 45° 角的方向接收光信号, 装置布局见图 2. 发射的光信号通过光纤准直镜传输进入石英光纤. 75 UV 光纤准直镜波长范围为 $200\text{--}2500\text{ nm}$, 镜片直径为 10 mm , 采用 SMA 905 接口. 进入石英光纤的光信号通过超高真空光纤馈通, 从真空中传出, 通过另一根石英光纤将光信号输入光谱仪入射狭缝. 实验采用 Acton Sp-2558 光栅光谱仪. Acton Sp-2558 光谱仪聚焦长度为 500 mm , 孔径比为 $f/6.5$ ($68\text{ mm}\times 68\text{ mm}$ 光栅). 驱动电机机械波长范围为 $0\text{--}1400\text{ nm}$, 驱动步长为 0.0025 nm . 波长准确度为 $\pm 0.2\text{ nm}$, 波长重复性为 $\pm 0.05\text{ nm}$, 线色散倒数为 1.7 nm/mm , 波长在 435.8 nm 处谱线最小半高宽不大于 0.05 nm . 实验采用 $1200\text{ L/mm@}500\text{ nm}$ 光栅. 在实验前, 用标准汞灯对谱仪进行了校准. 实验过程中, 入射/出射狭缝设置为 1 mm . 出射狭缝上安装日本滨松生产的 R 955 型光电倍增管, 接收从出射狭缝出来的光信号, 光信号通过转化和传输最后输入计算机. 实验是在暗室条件下进行的.

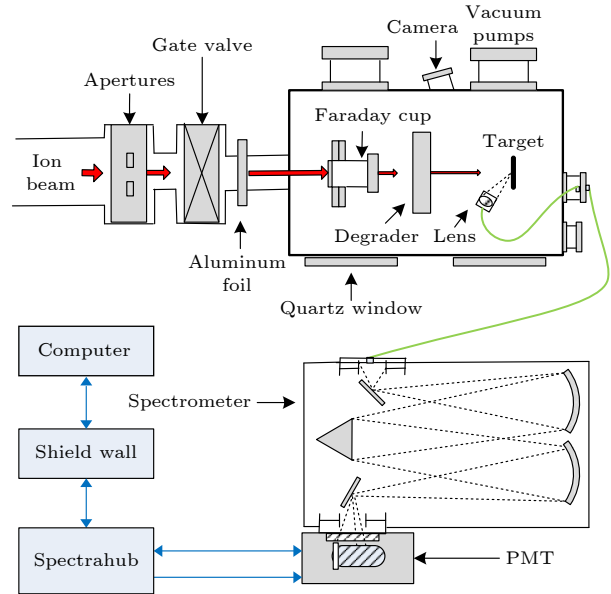


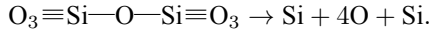
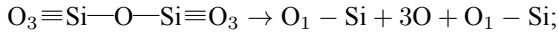
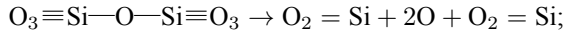
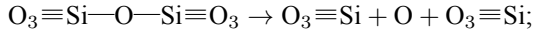
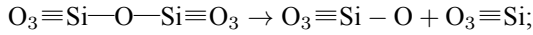
图 2 快重离子辐照固体引起光发射测量装置示意图

Fig. 2. A schematic diagram of the experimental setup for the measurement of optical emission from the solid induced by swift heavy ions.

3 实验结果与讨论

图 3 给出了 245 MeV Xe^{q+} 离子辐照 SiO_2 在 $200\text{--}800\text{ nm}$ 范围内的典型发射光谱. 在光强测量中, 由于背景噪声、束流强度变化等引起的总体不确定度约为 10% . 在图 3 中, 观测到 461 (2.69 eV) 和 631 (1.97 eV) nm 附近的两个发射带, 其半高宽分别为 53 和 155 nm . SiO_2 中的带隙 E_g 为 4.6 eV 左右. 如果辐照离子转移给电子的能量大于 SiO_2 的带隙, 一些电子可以从导带被激发到价带. 在本工作中, 观测到的发射带对应的能量均小于带隙能量, 因此观测到的发射带不是价带到导带的跃迁. 中心在 461 和 631 nm 的带状发射谱源于弗伦克尔激子的辐射复合. 无局部缺陷四面体 SiO_2 的键可以简单表示为: $\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv \text{O}_3$, 这里的“ $-$ ”代表硅氧键. 非桥连氧空穴可以表示为 $\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{O}\cdot$; 缺氧型缺陷又可以分为弛豫中性氧空位和未弛豫中性氧空位, 可以分别表示为 $\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv \text{O}_3$ 和 $\text{O}_3 \equiv \text{S}\cdot\text{Si} \equiv \text{O}_3$; 自陷激子的辐射重组可以表示成: $\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{O}\cdot\text{Si} \equiv \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv \text{O}_3$. Marion^[13] 研究电子致 SiO_2 发光, 观测到 1.89 和 2.7 eV 附近的发射带. 其指出 1.89 eV 的发射带属于非桥连氧空穴心 ($\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{O}\cdot$); 长寿命 (10 ms) 2.7 eV 的发射带属于未弛豫中性氧空位 ($\text{O}_3 \equiv \text{Si}\cdot\text{Si} \equiv \text{O}_3$). 245 MeV Xe^{q+} 离子辐照

SiO₂ 导致 Si—O 键断裂, 形成 O^{q-} 和 Si^{q+} 离子. 离子形成过程可以表示为



O₃ ≡ Si—O 和 O 可以统一表示为 O^{q-} (q = 1, 2), O₃ ≡ Si, O₂ = Si, O₁—Si 和 Si 可以统一表示为 Si^{q+} (q = 1, 2, 3, 4).

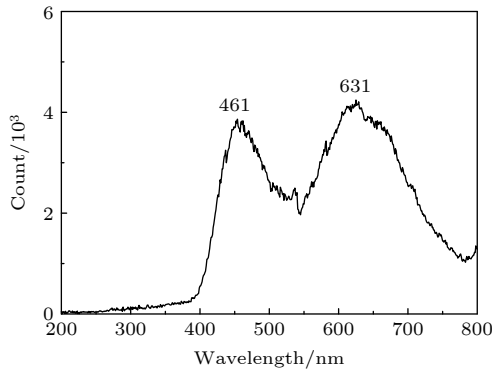
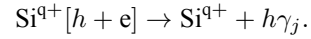
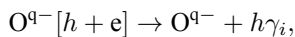


图 3 245 MeV Xe^{q+} 离子辐照 SiO₂ 发射光谱

Fig. 3. The optical emission spectrum from SiO₂ irradiated by 245 MeV Xe^{q+} ions.

当 SiO₂ 晶体受到离子辐照时, 晶体中的一些电子 (e) 被激发, 同时在晶体中出现一些空穴 (h). 一个电子和一个空穴束缚在一起形成激子, 部分激子被离子束缚形成束缚激子. O^{q-} 离子可以直接束缚一个自由激子, 或者通过库伦相互作用 (远程势) 束缚一个空穴, 与其自身的电子结合成激子, 由于激子被离子束缚, 形成弗伦克尔激子. 同样, Si^{q+} 离子也可以直接束缚一个自由激子, 或者通过库伦相互作用 (远程势) 束缚一个电子, 与其自身的空穴结合成激子, 形成弗伦克尔激子. 由于辐照离子能量在晶体中沉积, 部分激子处于激发态, 是不稳定的, 激子中的电子与空穴发生辐射复合, 释放出储存的能量, 从而导致紫外可见光发射. 本次实验观测到 1.97 eV 发射带属于 O^{q-} 离子束缚的弗伦克尔激子复合辐射发光, 2.69 eV 发射带属于 Si^{q+} 离子束缚的弗伦克尔激子复合辐射发光. 束缚激子复合过程可以表示为



为了研究发射光谱与离子能量的关系, 测量了 93, 245, 425 和 609 MeV Xe^{q+} 离子辐照 SiO₂ 发射的光谱. 实验中, 离子源提供 645 MeV Xe³⁵⁺ 离子, 其势能为 25.487 keV. 645 MeV Xe³⁵⁺ 离子的势能比动能小得多. 当离子被降能后, 93, 245, 425 和 609 MeV Xe^{q+} 离子的势能分别为 0.103, 1.875, 5.827 和 10.431 keV, 其动能仍然远远大于它的势能. 因此, 在离子与靶材作用过程中, 主要考虑动能效应. 图 4 给出 93—609 MeV Xe^{q+} 离子辐照 SiO₂ 发射谱 461 nm 处的光强度随离子动能的变化. 从图 4 中可以看出, 光谱强度随着辐照离子能量的增加先增加后降低. 在 93—425 MeV 能量范围, 随着离子动能的增加, 光谱强度增加; 在 425—609 MeV 能量范围, 光谱强度下降.

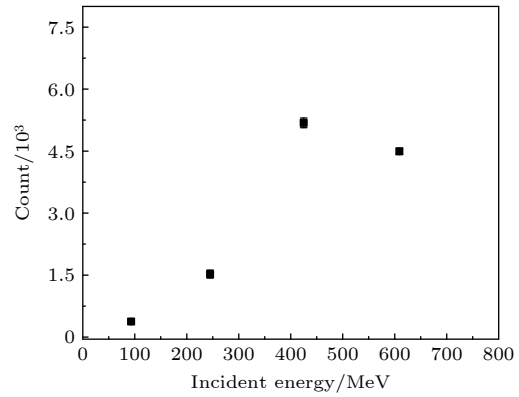


图 4 93—609 MeV Xe^{q+} 离子辐照 SiO₂ 发射谱 461 nm 处的光强度随离子动能的变化

Fig. 4. The intensity of emission bands of centered at 461 nm from SiO₂ irradiated by 93–609 MeV Xe^{q+} ions as a function of kinetic energy.

低速 (5 keV) Kr^{q+} 离子与 SiO₂ 作用测量到溅射 Si 原子发射的谱线^[14]. 不同于低速离子, 93, 245, 425 和 609 MeV Xe^{q+} 离子辐照 SiO₂ 均没有观测到靶原子或者离子产生的谱线. 辐照离子在固体靶材中的穿透深度主要由其动能决定. 5 keV Kr^{q+} 离子在 SiO₂ 中的射程 0.101 μm; 93—609 MeV Xe^{q+} 离子与 SiO₂ 作用射程在 17.54—60.69 μm, 具体见表 1. 不同能量离子与 SiO₂ 作用, 其能量沉积机制有很大差异. 5 keV Kr^{q+} 离子在 SiO₂ 中的电子能损和核能损分别为 44.17 keV/μm 和 6.840 × 10² keV/μm, 其核能损大于电子能损; 93—609 MeV Xe^{q+} 离子与 SiO₂ 相互作用时, 其核能损失和电子能损见表 1. 通过对比可以看出, 5 keV Kr^{q+}

离子辐照 SiO_2 核能损占主导地位, 93—609 MeV Xe^{q+} 离子辐照电子能损占绝大部分. 5 keV Kr^{q+} 离子辐照, 由于射程短, 能量主要沉积在靶材表面或近表面, 占主导地位的核能损导致靶材中原子 (离子) 溅射, 电子能损导致电子激发, 处于激发态的溅射原子辐射退激发射原子光谱. 与低速离子相比, 快重离子的电子能损较大, 而核能损极小. 93—609 MeV Xe^{q+} 离子与 SiO_2 作用, 由于其能量沉积在固体内部沿其径迹的路径上, 其核能损导致原子移位形成晶格损伤, 而电子能损 (电子能损还可能造成晶格损伤) 导致电子激发, 形成空穴, 电子和空穴形成激子被离子束缚, 在固体内部处于激发态的激子辐射退激发射带状光谱. 文献 [15] 研究结果表明在 MeV 能区上存在电子能损过程与核能损过程的协同效应. 激发态电子和空穴的形成过程主要由电子能损过程决定, 电子和空穴, 以及激子的转移等过程, 取决于晶格状态, 受到核能损的影响, 因此, 光信号的发射和传输等过程是电子能损和核能损共同作用的结果.

通过红外光谱和荧光发射光谱分别对 600 keV, 4 和 5 MeV Kr^{q+} 离子辐照的 SiO_2 进行发光特性的研究 [15]. 研究表明低能离子辐照, 简单色心 (F_2 色心) 的形成在损伤过程中占据主导地位, 其主要诱发短波 (蓝光) 发射带; 高能离子辐照, 离子径迹上沉积的能量密度较大, 缺陷浓度的增大导致一些缺陷团簇和离子径迹产生, 形成了复杂色心 (F_2^+ 和 F_3^+ 色心等), 并诱发较强的长波 (绿光和红光) 发射带. 在图 4 中, 93—425 MeV 离子能量范围, 随着离子动能的增加, Si^{q+} 离子束缚激子发射光谱强度增加, 是因为沉积的能量密度的增加, 形成相应的激子数目增加. 在 425—609 MeV 离子能量范围, 能量进一步增加, 沉积的能量在导致 Si^{q+} 离子束缚 (2.69 eV) 激子形成的同时还导致其他激子的形成, 以及其它的非辐射过程发生, 因此, 609 MeV Xe^{q+} 离子比 425 MeV 离子辐照形成的 2.69 eV 激

子数目不增反降.

从表 1 中可以看出, 随着辐照离子能量增加, 离子辐照深度增加, 核能损降低, 然而, 电子能损先增加后降低, 电子能损随着离子能量的变化趋势与光谱强度变化一致. 由此可知, 光谱发射强度与辐照离子在靶材中的电子能损直接相关, 也就是说电子能损在光发射过程中起主导作用. 600 keV, 2, 4 和 95 MeV Ar^{q+} 离子辐照后, SiO_2 的光致发光在 445 (F_2 色心), 570 (F_4 色心) 和 650 nm (F_2^+ 和 F_3^+ 色心) 出现发射带 [15]. 其研究表明 600 keV Ar^{q+} 离子辐照时, 核能损过程是产生 F_2 色心的主要过程. 对于 2 和 4 MeV 的 Ar^{q+} 离子辐照, 电子能损过程在生成 F_4 , F_2^+ 和 F_3^+ 色心过程中起主导作用. 快重离子辐照 SiO_2 电子能损在辐照过程中起主导作用的这一结论与我们的实验结果是一致的.

Xe^{q+} 离子辐照 SiO_2 过程中, 通过电子能损在整个离子路径上与电子作用损失能量, 可以用 SRIM 程序 [11] 进行估算. 图 5 是 93, 245, 425 和 609 MeV Xe^{q+} 离子辐照 SiO_2 , 电子能损随着辐照深度的变化. 93, 245, 425 和 609 MeV Xe^{q+} 离子辐照在 SiO_2 表面沉积的电子能损的计算值见表 1. 93—425 MeV Xe^{q+} 离子辐照在 SiO_2 表面的电子能损随着离子能量增加而增加; 与 425 MeV Xe^{q+} 离子辐照相比, 609 MeV Xe^{q+} 离子辐照在 SiO_2 表面沉积的电子能损略小. 从图 5 可以看出 93, 245, 425 和 609 MeV Xe^{q+} 离子辐照 SiO_2 , 电子能损均随辐照深度的增加而降低. 93 和 245 MeV Xe^{q+} 离子辐照, 电子能损随着离子辐照深度迅速下降; 425 和 609 MeV Xe^{q+} 离子辐照, 电子能损先 (在 0—20 μm 范围) 缓慢下降, 然后迅速下降. 电子能损随着辐照深度的变化直接反映转移给电子的能量密度变化. 结合图 4 和图 5 可知, 发射光谱强度与电子能损均随着离子能量的增加先增加后降低, 这表明光发射过程与电子能损是直接相关的. 在辐照过程中, 电子能损是离子转移给 SiO_2 中电子的能

表 1 不同能量 Xe^{q+} 离子辐照 SiO_2 植入深度、电子能损和核能损

Table 1. the penetrating depth and, its electronic energy loss and nuclear energy loss of Xe^{q+} ion in SiO_2 .

Ion energy /MeV	Projected range/ μm	Electronic energy loss/ $(\times 10^4 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1})$	Nuclear energy loss / $(\times 10 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1})$
609	60.69	1.258	1.518
425	46.14	1.260	2.063
245	31.59	1.183	3.283
93	17.54	0.9225	7.271

量, 这部分能量导致电子的激发和电离, 同时形成空穴, 电子能损增加, 会导致激发态电子和空穴数目, 以及密度增加, 导致激子数和密度增加, 导致发射光强增加; 反之亦然. 从图 5 可知, 总的电子能损是随着离子能量的增加单调增加的, 而发射光强和靶材表面沉积的电子能损随着离子能量的变化趋势一致, 这表明测量到的光信号是靶材表面到其内部某一深度发射光子的累积. 靶材内发射的光从材料内传输出来, 由于光的吸收和散射等过程, 靶材内部的光与表面浅层的光相比因为传输距离较大会造成较多的光信号损失. 结合图 4 和图 5 可知, 实验测量到的光信号累积范围是从靶材表面到靶材内约 17 μm 处, 靶材内更深处的光信号无法被测量和收集.

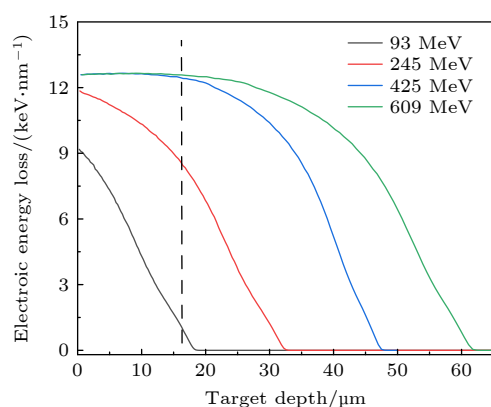


图 5 利用 SRIM 程序计算 93, 245, 425 和 609 MeV Xe^{9+} 离子在 SiO_2 中的电子能损 (S_e) 随辐照深度的变化

Fig. 5. Variation of electronic energy losses (S_e) with the SiO_2 depth for 93, 245, 425 and 609 MeV Xe^{9+} ion irradiation using SRIM code.

Xe^{9+} 离子与 SiO_2 作用过程中, 通过核能损在整个离子路径上与原子核作用损失能量, 也可以用 SRIM 程序^[11]进行估算. 图 6 是 93, 245, 425 和 609 MeV Xe^{9+} 离子辐照 SiO_2 , 核能损随着离子辐照深度的变化. 93, 245, 425 和 609 MeV Xe^{9+} 离子辐照在 SiO_2 表面沉积的核能损的计算值见表 1. 从表 1 可以看出, 93, 245, 425 和 609 MeV Xe^{9+} 离子辐照在 SiO_2 表面的核能损随着离子能量增加而降低. 从图 6 可以看出 93, 245, 425 和 609 MeV Xe^{9+} 离子辐照 SiO_2 核能损均随辐照深度的增加先增加, 然后迅速下降, 离子能量越高径迹越长; 不同能量离子辐照, 其在径迹尾部的峰值相差不大, 都出现一个双峰结构. 核能损在径迹尾部的峰表明其

主要在径迹尾部形成空位和位移损伤. 从图中可以看出在 0—17 μm 范围内, 离子能量越低核能损越大, 大的核能损会导致严重的晶格损伤, 对光的发射与传输影响较大. 随着离子能量增加, 核能损降低, 晶格损伤降低, 对光的发射与传输的影响降低.

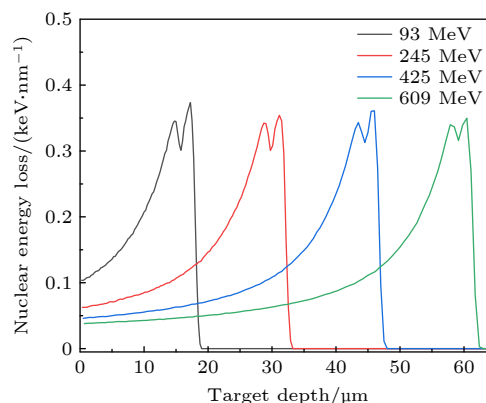


图 6 利用 SRIM 程序计算 93, 245, 425 和 609 MeV Xe^{9+} 离子在 SiO_2 中的核能损 (S_n) 随辐照深度的变化

Fig. 6. Variation of nuclear electronic energy losses (S_n) with the SiO_2 depth for 93, 245, 425 and 609 MeV Xe^{9+} ion irradiation using SRIM code.

采用 SRIM 程序^[11]模拟了离子诱导的位移损伤如图 7—图 10 所示. 计算时, 以 SiO_2 为靶材, 其厚度分别大于不同能量 Xe^{9+} 离子的射程范围, 覆盖靶内入射离子所造成的每个损伤. Si 和 O 的移位能分别保持为 15 和 28 eV.

93, 245, 425 和 609 MeV Xe^{9+} 离子辐照, 在 SiO_2 中的射程以及 Si 和 O 原子的反冲分布如图 7 所示. 从图 7 中可以观察到, SiO_2 中反冲 O 原子的分布与反冲 Si 原子分布基本一致. 另外, Xe^{9+} 离子在径迹尾部 (17, 31, 46 和 60 μm 附近) 分别有一个尖峰.

SiO_2 电离损失图, 即离子转移给靶中电子的能量损失如图 8 所示. 图 8 中含有两组差异较大的曲线: 一个是入射离子的电子能损 S_e , 另一个是反冲的 Si 和 O 原子的电离能量损失. 在 SiO_2 靶材中, 与反冲的 Si 和 O 原子相比 (蓝色曲线), 离子具有更高的电离能损 (红色曲线). 这可能是由于, 离子的速度与电子速度相当, 电子倾向于最有效地从离子中吸收能量, 而反冲的 Si 和 O 原子则不能这样.

SRIM 程序模拟 Xe^{9+} 离子辐照造成 SiO_2 中的损伤产生如图 9 和图 10 所示. 靶材 SiO_2 中总的原

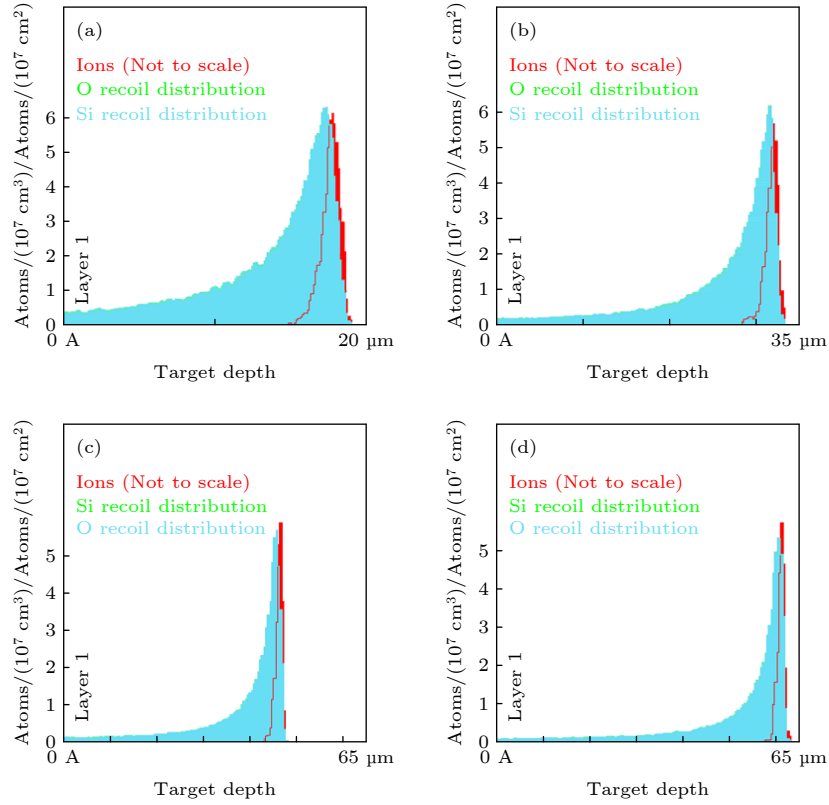

 图 7 SRIM 模拟 93 (a), 245 (b), 425 (c) 和 609 (d) MeV Xe^{q+} 离子在 SiO_2 中的离子射程和反冲原子分布

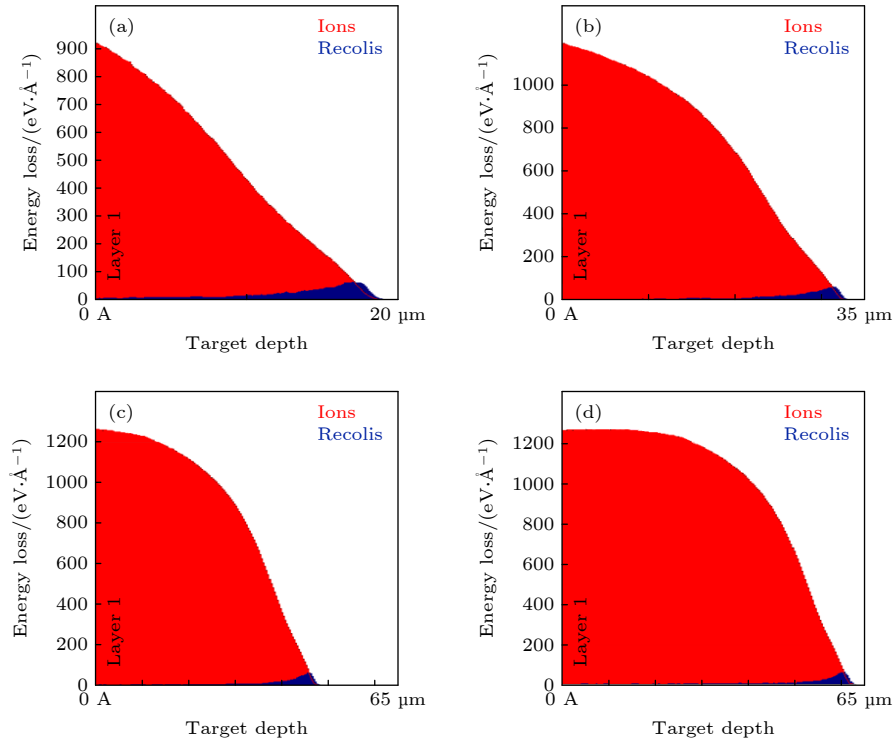
 Fig. 7. SRIM simulated plot of ion ranges and recoil atom distribution of SiO_2 target by 93(a), 245(b), 425(c) and 609 (d) MeV Xe^{q+} ion.

 图 8 SRIM 模拟 93 (a), 245 (b), 425 (c) 和 609 (d) MeV Xe^{q+} 离子在 SiO_2 中的电离

 Fig. 8. SRIM simulated plot of target ionization (energy loss to target electrons) of SiO_2 target by 93 (a), 245 (b), 425 (c) and 609(d) MeV Xe^{q+} ion.

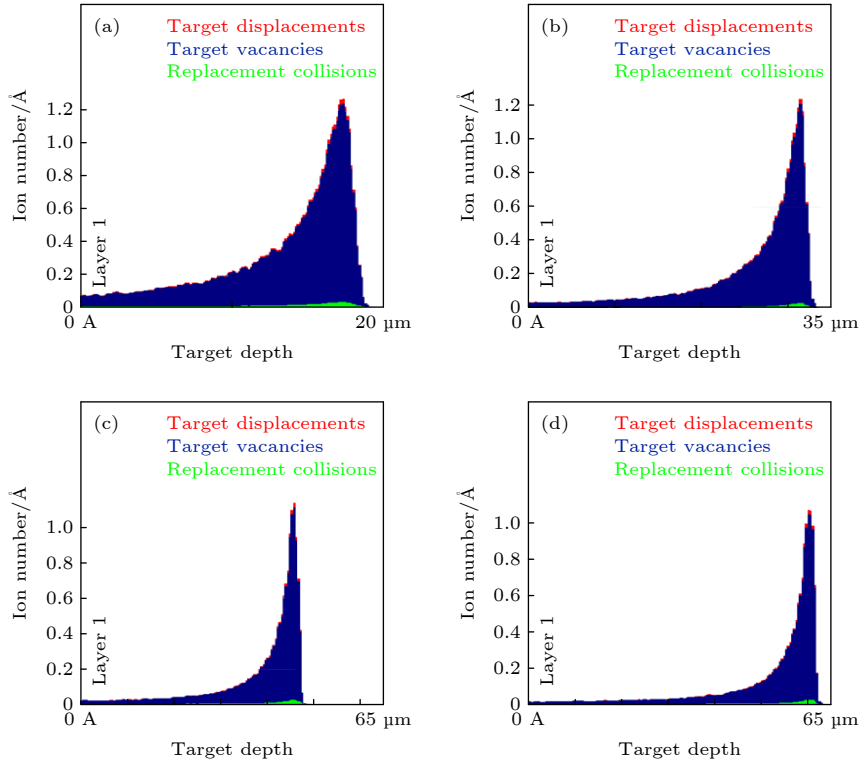

 图 9 SRIM 模拟 93 (a), 245 (b), 425 (c) 和 609 (d) MeV Xe^{9+} 离子在 SiO_2 中的移位损伤

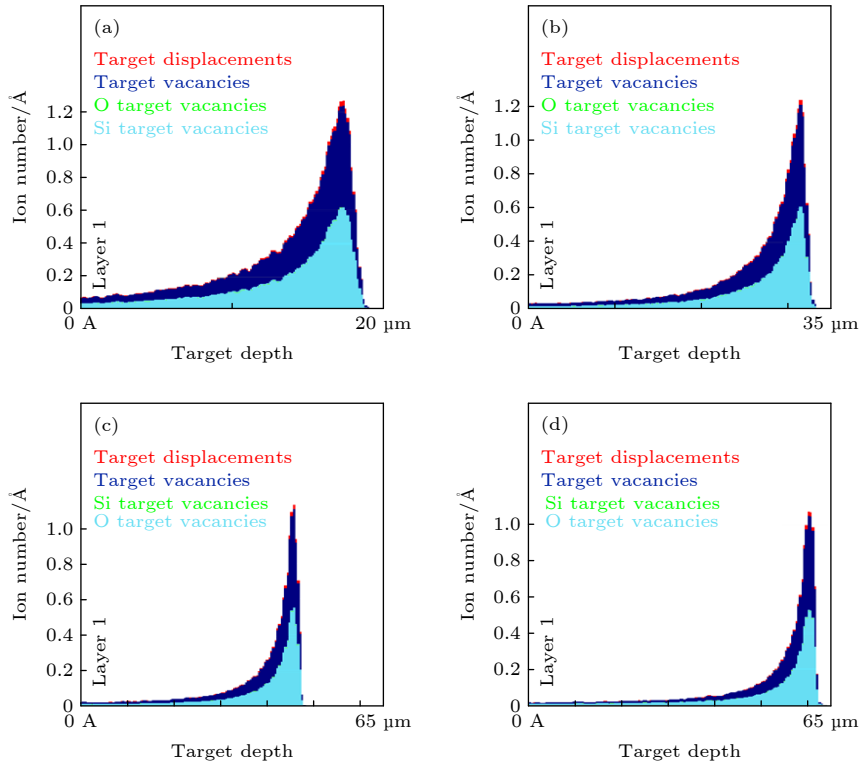
 Fig. 9. SRIM simulated plot of displacement damage of SiO_2 target by 93 (a), 245 (b), 425 (c) and 609 (d) MeV Xe^{9+} ion.

 图 10 SRIM 模拟 93 (a), 245 (b), 425 (c) 和 609 (d) MeV Xe^{9+} 离子在 SiO_2 中的移位损伤以及 Si 和 O 原子空位

 Fig. 10. SRIM simulated plot of displacement damage of SiO_2 target and vacancies of Si and O atoms with target depth by 93 (a), 245 (b), 425 (c) and 609 (d) MeV Xe^{9+} ion.

子移位是 Si 和 O 原子从晶格上脱落数量, 其中包括靶材中原子空位 (蓝色曲线) 和碰撞转移 (绿色曲线), 即移位 = 空位 + 碰撞转移. 图 10 是图 9 的另一种表示, 其中分别显示 Si 和 O 原子的空位. 此外, 图中的峰表明在 SiO_2 内部在 17, 31, 46 和 $60 \mu\text{m}$ 附近产生最大位移损伤和空位. 此外, 从图 10 也可以看出 Si 空位与 O 空位数目接近. 这与图 7 中的结果一致, 在图 7 中反冲 O 的分布与 Si 接近. 这样的结果与文献 [16] 是一致的.

图 11 给出 93—609 MeV Xe^{q+} 离子辐照 SiO_2 发射谱 461 nm 处的光强度随 SiO_2 表面沉积的电子能损的变化. 从图 11 中可以看出, 发射光强度随着电子能损的增加单调增加. 利用指数函数 $I(S_e) = I_0 \exp(-S_e/c) + I_c$ 很好地拟合了发射光强随电子能损的变化. 其中, $I_0 = 8.45 \times 10^{-7} \pm 7.45 \times 10^{-6}$, 损伤截面 $c = -563 \pm 146$, 修正常数 $I_c = 365 \pm 89.5$. 拟合结果表明: 发射光强 I 随电子能损 S_e 指数增加. 这一结果表明光发射与电子能损直接相关, 这与前面的分析是一致的. 在离子辐照过程中, 随着电子能损的增加, 激发态电子和空穴数目增加, 激子数目增加, 导致光发射强度增加. 在 9.225×10^3 (93 MeV)— 1.183×10^4 (245 MeV) $\text{keV}/\mu\text{m}$ 范围内, 光强增加缓慢; 1.183×10^4 — 1.26×10^4 (425 MeV) $\text{keV}/\mu\text{m}$ 范围内, 光强增加迅速. 从图 5 和图 8 可知, 在 93 和 245 MeV 时, 电子能损随着辐照深度的增加迅速下降, 这导致激子密度随着辐照深度迅速下降, 最终导致测量的光强增加缓慢; 而 425 和 609 MeV 时, 电子能损随着辐照深度的增加缓慢降低, 这就导致激子密度降低较少, 导致光强增加迅速. 发射光强与靶材表面沉积电子能损的非线性关系进一步表明, 光发射并不只是表面效应, 而是表面到材料内部某一深度的光强累积. 这和前面的分析是一致的.

离子辐照 SiO_2 的电子能损除了用于光发射, 还有一部分用于原子移位, 在晶体中可能形成径迹. 文献 [14, 17—20] 已经有很多径迹方面的报道, 本报道没有进行这方面的表征分析. 先前研究表明, 电子能损在固体中形成径迹有阈值效应, 电子能损阈值与离子速度有关. Meftah 等 [17] 研究表明在 SiO_2 中形成离子径迹的电子能损 (S_e) 阈值为 $S_{et} \approx 1.6 \text{ keV}/\text{nm}$. 如果 $S_e < S_{et}$, 离子只能在靶材中产生点缺陷; 如果 $S_e > S_{et}$, 可以形成离子径迹, 并且径迹尺寸随着电子能损的增加而增加. 本

实验采用的 93—609 MeV Xe^{q+} 离子, 电子能损为 9.225 — $12.60 \text{ keV}/\text{nm}$, 可以在靶材中形成离子径迹. 离子与靶原子碰撞通过核能损的形式直接导致原子移位, 在辐照过程中形成离子径迹. 这些径迹会影响激发态电子和空穴, 以及激子的转移等过程, 以及光信号的发射与传输. 研究还表明, 离子在 SiO_2 中形成的径迹是由密度较低的核和密度较高的壳组成 [18]. 另外, 离子径迹半径与辐照离子能量相关 [19], 研究表明, Au^{q+} 离子辐照 SiO_2 , 0.3 MeV 时径迹半径为 4.9 nm, 当离子能量为 9.8 和 14.8 MeV 时, 半径分别降为 2.5 和 2.6 nm; 当离子能量为 22.7 MeV 时, 半径为 2.4 nm, 当辐照能量增加为 168 MeV 时, 半径增加为 5.4 nm. 总的来说, 在 0.3—168 MeV 能区, 径迹半径与离子能量有 U 型关系. 离子辐照 SiO_2 过程中, 径迹半径随着离子能量的非单调 (U 型) 变化, 以及本实验中观测到的光强随着离子能量的非线性变化, 表明不同能量的离子与靶材的作用机制不同, 其能量沉积和转移可能存在不同过程相互竞争, 或者以一种过程为主, 或者某种过程失效的情况. 据 Kaddouri 等 [14] 研究报告, 当与电子能损密切相关的有效半径阈值 $R_e > 3.1 \text{ nm}$ 时, 在 SiO_2 中产生离子潜径迹; 在 $1.8 \text{ nm} < R_e < 3.1 \text{ nm}$ 时, 出现了圆柱体缺陷叠加和化学蚀刻过程; 在 $0.7 \text{ nm} < R_e < 1.8 \text{ nm}$ 时, 出现缺陷簇或球形缺陷; 在 $R_e < 0.7 \text{ nm}$ 时, 延伸缺陷几乎是直径小于 3 nm 的球形, 损伤由核碰撞产生. 快重离子辐照沿其轨迹产生高强度的电子激发, 电子能损在 $1 \text{ keV}/\text{nm}$ 时产生延伸的缺陷也被同时报道 [20].

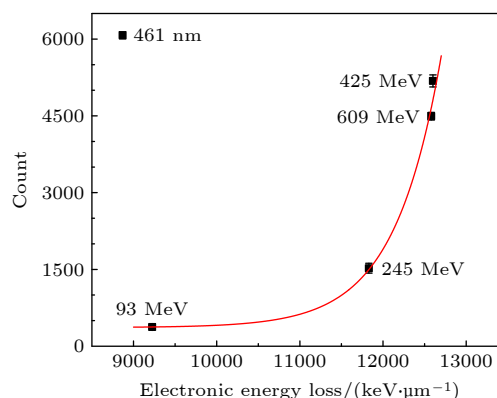


图 11 93—609 MeV Xe^{q+} 离子辐照 SiO_2 发射谱 461 nm 处的光强度随电子能损的变化

Fig. 11. The intensity of emission bands of centered at 461 nm from SiO_2 irradiated by 93–609 MeV Xe^{q+} ions as a function of electronic energy loss.

径迹与电子能损之间的直接关联,以及本实验中观测到的发射光强与电子能损之间的直接关联,均表明快重离子辐照过程中电子能损起到主导作用.

图 12 显示了 SiO₂ 在 609 MeV Xe^{q+} 离子辐照下的光谱图. 从图 12 中可以看出, 未辐照靶材, 第一次辐照, 测量到的光谱标记为 A, 第一次测量完成后, 此时开始第二次测量, 标记为 B. 标记为 A 的曲线, 其峰值处辐照剂量为 1.5×10^{11} 离子/cm², 峰值计数约为 5000 个; 标记为 B 的曲线, 其峰值处辐照剂量达 0.5×10^{12} 离子/cm², 测到的光谱强度下降到 400 个计数, 为 A 曲线强度的 8%. 从图 12 中可以看出, 随着辐照剂量的增加, 光发射强度降低. 这表明快重离子辐照 SiO₂ 过程中, 随着辐照的进行, 导致靶材内辐照损伤的产生, 辐照损伤影响紫外可见光发射与传输, 导致测量到的发射光谱强度迅速下降. 通过前面的分析可知, 其损伤来源于核能损和高密度电子能损的共同作用.

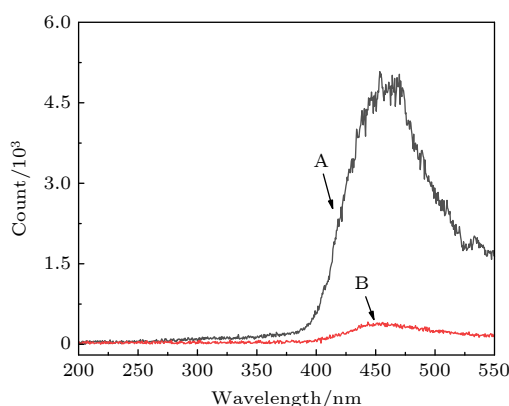


图 12 609 MeV Xe^{q+} 离子辐照 SiO₂ 发射谱

Fig. 12. The optical emission spectra from SiO₂ irradiate by 609 MeV Xe^{q+} ions.

Xe^{q+} 离子辐照 SiO₂ 导致 Si—O 键的断裂, 键的断裂会导致 Si 的聚集. 在辐照条件下, SiO₂ 中的主要缺陷是带电色心或点缺陷、缺陷簇和径迹缺陷等 [20,21]. 辐照导致点缺陷的形成, 随着辐照剂量的增加, 导致缺陷密度增加; 随着辐照剂量的增加, 在形成新的缺陷的同时, 还会发生缺陷的湮灭. 在高剂量辐照后, 损伤变得复杂, 单个缺陷的浓度变大, 并且相邻缺陷很容易凝聚形成复杂缺陷. 聚合过程发生在每个单径迹中, 但当邻近径迹重叠时也会发生缺陷聚合. 在辐照过程中, 电子色心可以跟电荷载子或晶格空位相互作用 [21,22], 这些有不同的动力学扩散过程: 当电子色心跟载流子作用时动力

学过程变快; 当电子色心跟晶格空穴作用时动力学过程变慢. 另外, 这些过程依赖于辐照温度、辐照剂量和能量损失等参数. 扩散不仅在缺陷聚集中起至关重要的作用, 在电子和空穴中心的复合中也起重要的作用. 快重离子辐照条件下, 离子径迹上的能量密度较大, 因此离子径迹内缺陷浓度的增大会产生一些缺陷团簇和形成较为复杂的色心发光. 通过研究表明, 光发射带与电子能损产生的缺陷发光色心是密切相关的 [23].

4 结 论

93—609 MeV Xe^{q+} 离子辐照 SiO₂, 不同于低速离子辐照发射原子线状光谱, 实验中观测到带状发射光谱. 这些带状发射光谱源于弗伦克尔激子辐射复合, 与晶体结构本身有关. 研究表明: 发射光谱强度与电子能损直接相关, 光强随着电子能损增加呈指数增加. 由于离子辐照造成的损伤, 发射光谱强度随辐照剂量的增加而降低. 通过以上分析可以看出, 电子能损决定辐照过程中的光发射, 高密度的电子能损和核能损在靶材中形成的损伤影响光的发射与传输, 因此, 测量到的光谱是电子能损和核能损的协同效应.

感谢兰州重离子加速器国家实验室的装置运行人员提供优质束流.

参考文献

- [1] Yang P, An YL, Yang D Y, Li Y H, Chen J M 2020 *Ceram. Int.* **46** 21367
- [2] Li Y H, Wen J, Wang Y Q, Wang Z G, Tang M, Valdez J A, Sickafus K E 2012 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **287** 130
- [3] Devine R A B 1994 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **91** 378
- [4] Zhu Z, Jung P, Langenscheidt E 1997 *J. Non-Cryst. Solids* **217** 173
- [5] Zhu Z Y, Jung P 1994 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **91** 269
- [6] Saito K, Ikushima A J 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 4886
- [7] Wang R P, Tai N, Saito K, Ikushima A J 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 023701
- [8] Xue S W, Zu X T, Su H Q, Zheng W G, Xia X, Hong D, Yang C R 2007 *Chin. Phys.* **16** 1119
- [9] Imai H, Arai K, Imagawa H, Hosono H, Abe Y 1988 *Phys. Rev. B* **38** 12772
- [10] Nishikawa H, Nakamura R, Tohmon R, Ohki Y, Sakurai Y, Nagasawa K, Hama Y 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7828
- [11] Ziegler J F 2004 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*

219 1027

- [12] Bettger K (translated by Jiang Dongxing, Liu Hongtao) 1982 *Experimental Methods in Heavy Ion Physics* (Beijing: Atomic Energy Press) p149 (in Chinese) [Bettger K (姜东兴, 刘洪涛译) 1982 重离子物理实验方法 (北京: 原子能出版社) 第149页]
- [13] Stevens-Kalceff M A 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 255402
- [14] Kaddouri A, Ashraf I, El Fqih M A, Targaoui H, El Boujlaïdi A, Berrada K 2009 *Appl. Surf. Sci.* **256** 116
- [15] Song Y, Zhang C H, Yang Y T, Gou J, Zhang L Q, He D Y 2013 *Opt. Mater.* **35** 1057
- [16] Patra P, Shah S, Toulemonde M, Sulania I, Singh F 2022 *Radiat. Eff. Defects Solids* **177** 513
- [17] Meftah A, Brisard F, Costantini J M, Dooryhee E, Hage-Ali M, Hervieu M, Stoquert J P, Studer F, Toulemonde M 1994 *Phys. Rev. B* **49** 12457
- [18] Kluth P, Schnohr C S, Pakarinen O H, Djurabekova F, Sprouster D J, Giulian R, Ridgway M C, Byrne A P, Trautmann C, Cookson D J, Nordlund K, Toulemonde M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 175503
- [19] Toulemonde M, Weber W J, Li G S, Shutthanandan V, Kluth P, Yang T F, Wang Y G, Zhang Y W 2011 *Phys. Rev. B* **83** 054106
- [20] Schwartz K, Trautmann C, El-Said A S, Neumann R, Toulemonde M, Knolle W 2004 *Phys. Rev. B* **70** 184104
- [21] Liu C B, Wang Z G 2011 *Chin. J. Lumin.* **32** 608
- [22] Udelson B J, Creedon J E, French J C 1957 *J. Appl. Phys.* **28** 717
- [23] Liao L S, Bao X M, Zheng X Q, Li N S, Min N B 1996 *Chin. J. Semicond.* **17** 789

In situ study of light emission from SiO₂ irradiated by 645 MeV Xe³⁵⁺ ions^{*}

Xu Qiu-Mei Gou Jie Zhang Chong-Hong[†] Yang Zhi-Hu
Wang Yan-Yu Han Xu-Xiao Li Jian-Yang

(*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

(Received 13 October 2022; revised manuscript received 14 November 2022)

Abstract

Silicon dioxide (SiO₂) is an important component of nuclear reactor optical fiber and is also a candidate material for waste solidification. Owing to its special physical and chemical characteristics, it is used in many different technology fields like optics, electronics, energy storage. Swift heavy ion irradiation can modify the crystal structure and optical property of optical material SiO₂. Swift heavy ions deposit their energy mainly by inelastic interaction. Highly ionized lattice atoms may be formed along the trajectory, and a fraction of their electrical energy can be converted directly into the kinetic energy of the ions. The irradiation experiment is performed with Xe^{q+} ions at the irradiation terminal of the sector-focused cyclotron at heavy-ion research facility in Lanzhou (HIRFL). The on-line spectral measurement experiment is carried out during irradiation. In the darkroom, the UV-visible light emission from the target is focused into optical fiber by a collimating lens, and then is analyzed with the Sp-2558 spectrometer equipped with a 1200 g/mm optical grating blazed at 500 nm. In the present work, SiO₂ single crystals are irradiated with 93–609 MeV Xe^{q+} ions with a dose in a range of 1×10^{11} – 3×10^{11} ions/cm². During irradiation, the emission spectra, in a range of 200–800 nm, from SiO₂ irradiated by 93, 245, 425 and 609 MeV Xe^{q+} ions, are obtained. Two emission bands centered at 461 and 631 nm are observed. These emission bands are produced by Frenkel exciton radiation de-excitation and their intensities are closely related to the irradiated ion energy and radiation dose. The results show that the light intensity increases with the electron energy loss index increasing. And owing to crystal damage caused by ion irradiation, the intensity of emission spectrum decreases with the augment of irradiation dose. Ion loses its energy throughout the ion track via Sn and Se interacting with target atoms and electrons respectively, and the energy lost by the ion is estimated by using SRIM code. The SRIM simulated ion ranges and recoil atom distribution, target ionization (energy loss to target electrons), damage production in SiO₂ are presented. Based on the energy deposition process, the emission bands related to the crystal structure itself are discussed. It indicates that electron energy loss plays a leading role in the process of light emission. In-situ measurement of the optical emission is of great significance in studying the irradiation modification and can help to understand the process of crystal damage caused by ion irradiation.

Keywords: optical emission band, swift heavy ions, the electron energy loss, silicon dioxide

PACS: 34.50.Bw, 78.20.-e, 78.47.da, 78.60.-b

DOI: 10.7498/aps.72.20221952

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12104463, U1532262).

[†] Corresponding author. E-mail: c.h.zhang@impcas.ac.cn

645 MeV Xe^{35+} 离子辐照 SiO_2 在线光发射的研究

徐秋梅 缙洁 张崇宏 杨治虎 王彦瑜 韩旭孝 李建洋

In situ study of light emission from SiO_2 irradiated by 645 MeV Xe^{35+} ions

Xu Qiu-Mei Gou Jie Zhang Chong-Hong Yang Zhi-Hu Wang Yan-Yu Han Xu-Xiao Li Jian-Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 043402 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221952

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221952>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

带有多孔二氧化硅间隔层的导模共振光栅实现染料激光器发射增强

Enhanced dye lasing emission by guided-mode resonance grating with mesoporous silica as spacing layer

物理学报. 2021, 70(1): 014201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201017>

重离子在碳化硅中的输运过程及能量损失

Transport process and energy loss of heavy ions in silicon carbide

物理学报. 2021, 70(16): 162401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210503>

等离子体风洞中释放二氧化碳降低电子密度

Electron density depletion by releasing carbon dioxide in plasma wind tunnel

物理学报. 2022, 71(14): 145202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212353>

硅基材料界面石墨烯片层运动行为及其摩擦特性

Motion behavior of graphene sheets and friction characteristics between the interfaces of silicon-based materials

物理学报. 2021, 70(14): 143101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210088>

快重离子辐照对薄膜微观结构及载流特性的影响

Effect of swift heavy ions irradiation on the microstructure and current-carrying capability in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ high temperature superconductor films

物理学报. 2020, 69(7): 077401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191914>

石墨烯增强半导体态二氧化钒近场热辐射

Enhancement of near-field thermal radiation of semiconductor vanadium dioxide covered by graphene

物理学报. 2021, 70(5): 054207 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201360>