

# SiO<sub>2</sub> α 辐照热释光的研究

童 少 颖

(上海交通大学物理系)

侯兰田 韩玉华

(吉林大学物理系)

**摘要**——通过测量高纯光纤用非晶 SiO<sub>2</sub> 和高纯精制石英晶矿经 α 射线辐照后产生的 2.6 eV 热释发光(50~450°C), 讨论了 α 射线在 SiO<sub>2</sub> 中产生缺陷的机制、E' 心基态电子陷阱的分布及辐射热释光的紫外猝灭。确定了高纯晶体石英颗粒的热释发光具有三个本征峰。

## 一、引 言

光导纤维、光学、电子器件的发展要求人们进一步加强对高纯熔融 SiO<sub>2</sub> 结构、缺陷、光学特性的研究。在对熔融 SiO<sub>2</sub> 缺陷的光谱研究中, 2.6 eV 的发光现象是引人注目的问题之一。由于非晶材料本身的特点和非晶态理论的不完善, 目前对 2.6 eV 发光机制仍不十分清楚, 但大多认为与 E' 心缺陷有关<sup>[1~4]</sup>, 并且, 在实验研究中常常采用中子、光子、电子来轰击样品。Kristianpoller<sup>[5]</sup> 在低温下测量了 X 射线照射后熔融 SiO<sub>2</sub> 的热释光, 研究了 2.6 eV 发光的紫外光致猝灭现象。Hochstrasser 等人<sup>[6]</sup> 在超高真空下粉碎石英时发现了伴随的强兰色发光现象, 认为它与 E' 心的产生和消灭相关。Sigel 等人<sup>[7]</sup> 在用电子脉冲辐照 SiO<sub>2</sub> 材料时, 观察到 5.8 eV 附近的瞬间吸收也伴随着相似衰变特性的蓝光发射, 认为是 E' 心捕获空穴所致, 并与 5.8 eV 吸收带衰变有关。Silin 等人<sup>[8]</sup> 则认为 2.6 eV 的发光来自激子的自俘获。我们采用 α 源辐照的方法研究熔融 SiO<sub>2</sub> 的 2.6 eV 热释光现象。

## 二、实 验

我们的实验采用北京核子仪器厂生产的 FJ-369 型热释光仪, 图 1 为光路装置简图。实验条件为: 高压 1200 V、初始温度 50°C、初始预置时间 5 s(0~50°C)、终止温度 450°C、预置测量时间 40 s(50°~450°C)、带通滤光片波长为 495.9~459.2 nm(相应于 2.5~2.7 eV)、

本文 1986 年 1 月 22 日收到。

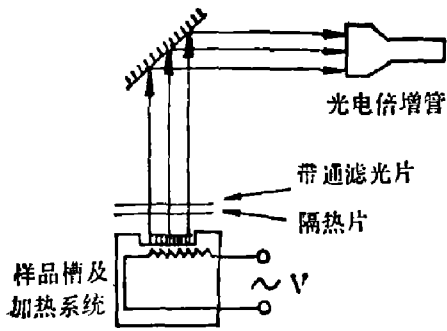


图1 热释光仪系统简图  
Fig. 1 The assembly of thermoluminescence meter.

样品为  $7.65 \times 8.00 \times 0.45 \text{ mm}^3$  (误差小于 0.02) 的高纯光纤熔融  $\text{SiO}_2$  色层管的磨片、 $\alpha$  源采用  $^{241}\text{Am}^{(7)}$ 。样品经  $\alpha$  源(样品与封闭源面相距 0.5 cm)辐照 5 min 后(吸收剂量约 10 Gy)立即进行热释光测量。实验时我们将日本 WX 4302 绘图记录仪与热释光仪连用,在测量热释光总和的同时可得到热释光强度随温度变化的曲线。这里须强调的是实验条件对热释光测量结果影响较大,应精心选择<sup>[8]</sup>。对于仪器本身灵敏度及本底的控制都应采取相应措施,以保证测量的准确性。使用低压汞灯和 300~400 nm 的带通滤光片构成紫外光源。

### 三、实验结果

我们对多种高纯光纤熔融  $\text{SiO}_2$  的  $\alpha$  辐照热释光进行了近百次分组独立测量,发现样品经  $\alpha$  源辐照后,加热可发出能量  $\sim 2.6 \text{ eV}$  的蓝光,如图 2。从图 2 可以看出发光强度随温度变化,在  $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $240 \sim 260^\circ\text{C}$  附近出现峰值,而且高温峰较大。为了考察前次测量对后面重复测量的影响,我们在每次  $\alpha$  辐射测量前先对样品进行残余热释光测量,发现残余热释光积数很小,比经辐照热释光量至少小一个数量级,对下一步进行的  $\alpha$  辐照热释光测量几乎没有影响,这也表明在一次快速加热测量后, $\alpha$  辐照效应已基本消除。与此同时,我们还测量了精选处理石英矿晶粒的辐照热释发光,参看图 3。图 3 中热释发光强度的峰值在  $90^\circ\text{C}$ 、 $160^\circ\text{C}$ 、 $240^\circ\text{C}$  附近,峰的轮廓较为明显,峰高相对大小与所取样品有关。此外,我们用紫外光( $300 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$ )对经  $\alpha$  辐照 5 min 的熔融  $\text{SiO}_2$  样品进行了 15 min 和 20 min 的照射( $\alpha$  照射前先经 0.5 h、 $400^\circ\text{C}$  高温退火),再测量其  $2.6 \text{ eV}$  热释发光,并与在空气中放置同样时间未受紫外光照射的情况比较,发现前者热释光曲线与后者有较大差别(参见图 4),热释光积数几乎下降 50%,在低温区下降尤为明显。

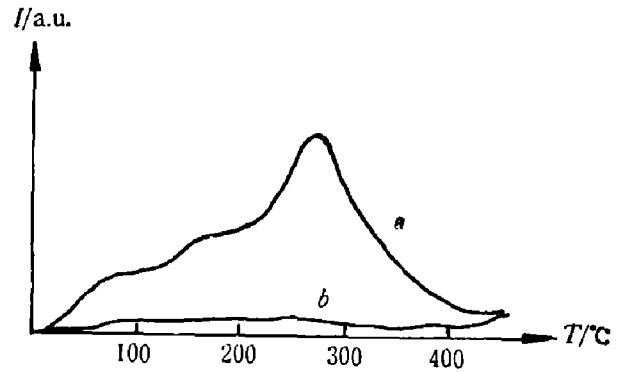


图2 (a)样品经  $\alpha$  辐照 5 min 后的  $2.6 \text{ eV}$  热释发光曲线 (b)残余热释光曲线  
Fig. 2 (a) The curve of thermoluminescence for fused silica irradiated by  $\alpha$ -irradiation for 5 min. (b) The curve of surviving thermoluminescence after each measurement.

### 四、讨 论

熔融  $\text{SiO}_2$  是典型的非晶态非金属材料,它的结构骨架是由相同的基本结构单元  $[\text{SiO}_4]$  四面体<sup>[9]</sup>通过顶点氧原子相互连接而形成并向三度空间发展的网络。按照分子轨道理

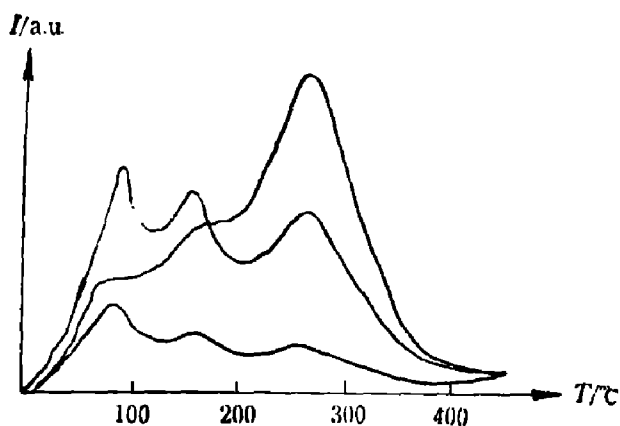


图3 经 $\alpha$ 辐照的高纯石英矿晶粒的热释光曲线

Fig. 3 The curves of thermoluminescence for  $\alpha$ -irradiated high-purity quartz particles.

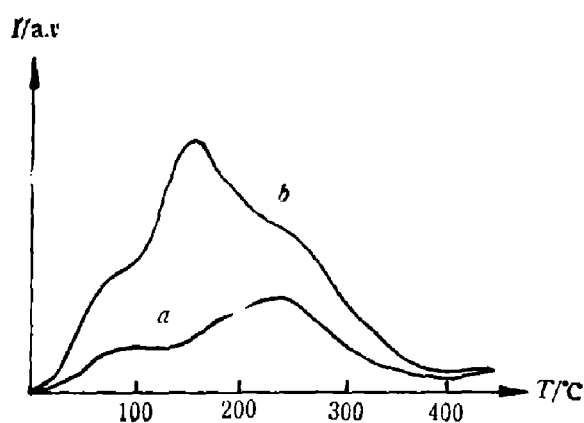


图4 (a)经紫外光辐照 20 min 高温退火样品的热释光曲线 (b)未经紫外辐照样品的热释光曲线  
Fig. 4 The curves of thermoluminescence for fused silica (a) irradiated for 20 min by ultraviolet light, (b) not irradiated by ultraviolet light.

论<sup>[10,11]</sup>, 硅氧四面体中的硅氧原子是靠  $sp^3$  杂化轨道共用电子对形成共价键结合的。目前人们已一致确认  $SiO_2$  中存在着  $E'$  心、非桥氧、过氧基三种缺陷<sup>[12]</sup>, 但对  $E'$  心缺陷的存在形式尚有不同看法。

关于熔融  $SiO_2$  的 2.6 eV 发光机制的报道不多<sup>[1,2]</sup>, 而且实验条件差别也较大, 我们根据  $\alpha$  射线与熔融  $SiO_2$  相互作用来讨论 2.6 eV 发光的机制。由于  $\alpha$  粒子的核反应截面几率和卢瑟福散射几率都较小<sup>[13,14]</sup>, 因此它对  $SiO_2$  的作用几乎不可能直接使硅氧核被打离原有位置, 而主要反映在与核外电子的多次作用上, 使键电子电离或激发。

正常网络中的硅原子受到四个与它成键的氧原子的键力作用而处于一种平衡状态,  $\alpha$  粒子的打击使得网络中某一正常 Si—O 成键电子被激发, 造成该 Si—O 键力的突然减弱, 这样硅原子受到其它三个氧原子的作用要强于激发键相关连的氧原子的作用, 使得网络形变达到新的平衡。结果被激发键发生断裂, 硅原子向三个氧原子平面内松弛, 形成了所谓  $E'$  心的弗伦克尔激子 ( $Si^+$  + 激发的键电子) 和一个非桥氧缺陷 (参见图 5)。这种缺陷一般是不稳定的, 很容易与激发电子复合而消失, 使断键恢复, 我们认为这是一种瞬间缺陷, 它的形成和消失与 Silin 等人<sup>[2]</sup> 所描述的情况相似。我们知道熔融  $SiO_2$  的禁带宽度大约为 11 eV<sup>[15,16]</sup>, 连续定域激子带与导带底相连,  $\alpha$  粒子对 Si—O 键的作用可能使得处在氧 2p 轨道的成键电子直接激发到氧的类 3s 轨道 (即激子带) 形成自由激子, 或者使 2p 成键电子激发到导带再返回激子带形成自由激子。Silin 认为这种激子可进一步转变成相应于氧的孤对 p 轨道到硅的空 sd 杂化轨道的禁戒激子而定域在  $SiO_4$  四面体内, 不过这些激子的振子强度很小, 对基本吸收光谱贡献很小, 它们可继续转化为 Si—O 键的完全定域激发, Silin 还认为正是这种自俘获导致了被激发键的断裂。可见键电子的激发更容易导致断键, 因为当自俘获发生形成完全定域激子时,  $Si^+$  已经完成向三个氧原子平面的弛豫。激发电子处在类 Si—O 键的反键轨道上, 并受到非桥氧原子的一定作用,  $Si^+$  和激发电子就构成了所谓基态  $E'$  心, 瞬间缺陷则由  $E'$  心和非桥氧构成。随着激发电子进一步被  $Si^+$  俘获, 断键恢复, 产生 2.6 eV 发光, 瞬间缺陷消失, 网络恢复规整。

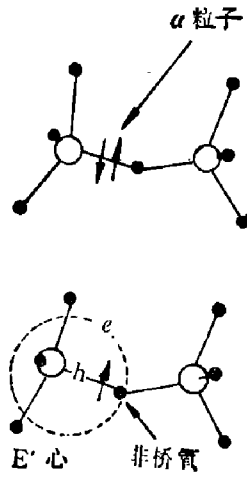


图5 瞬间缺陷的形成

Fig. 5 Formation of the transient defects.

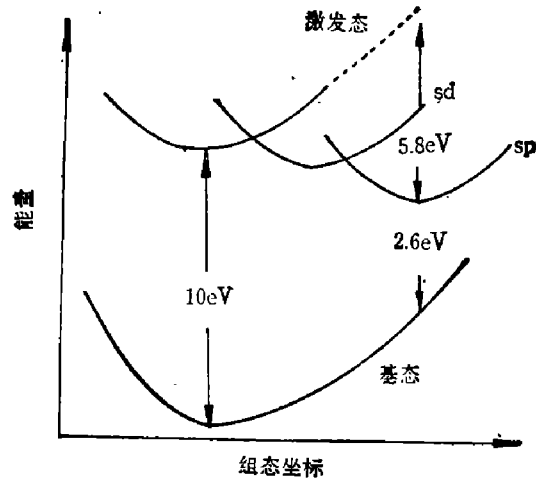


图6 SiO<sub>2</sub>中自俘获激子模型

Fig. 6 The model of self-trapping exciton in SiO<sub>2</sub>.

一般来讲, 瞬间缺陷复合产生2.6eV发光弛豫时间的长短, 主要取决于Si<sup>+</sup>弛豫程度和键激发电子及周围环境、外界作用等情况。Si<sup>+</sup>向三个成键氧原子平面不同程度的弛豫, 在Si—O键反键轨道能级产生的修正也不同, 使E'心基态能级上形成了不同深浅的电子陷阱, 处在这些陷阱中的电子在不同的激发下, 可被激发至禁带中的激子带——E'心激发态。这些电子极不稳定, 经无辐射跃迁至sp组态能级(参见图6), 再返回成键位置, 发出2.6eV蓝光, 使断键复合、瞬间缺陷消失。应当指出, 被激发的成键电子在被俘获过程中, 可能落入处于E'心基态的电子陷阱, 也可能直接复合产生发光。对被陷阱俘获的电子, 加温是一种热激发, 可产生同样的发光效应。许多常温实验中发现SiO<sub>2</sub>材料在高真空破坏或电子、光子打击下有2.6eV荧光现象<sup>[1]</sup>, 而在低温下这种荧光效应则不明显, 说明在常温下可产生发光的浅陷阱中电子在低温时被“冻结”。我们测得的热释发光属于磷光, 对应于较深陷阱中电子被激发的情况。

我们认为产生发光温度的高低应反映基态E'心能级上电子陷阱的深浅, 根据Sigel<sup>[2]</sup>发现的2.6eV发光在一定激发下与E'心基态能级占有数近似成正比的关系, 我们认为在热激发时, 也存在类似关系, 即在一定温度下, 发光强度可反映出该温度阱深的陷阱捕获电子的多少, 也在一定程度上反映了辐射产生的具有这种电子阱深的瞬间缺陷的多少。图2、3表明石英晶粒和熔融石英的发光曲线类似, 都有三个峰值, 说明在两种SiO<sub>2</sub>材料中, α辐射所致E'心基态都存在着三种主要阱深的电子陷阱, 即三种主要的E'心Frankle激子。但熔融石英的2.6eV热释发光强度随温度上升不断增加, 最大值在240°C左右, 前两个峰不太明显, 重迭效应较大, 说明α辐射所致具有较深阱深的E'心瞬间缺陷较多和非晶态结构无规则性; 而石英矿晶粒α热释光三个峰的相对大小无一定规律, 与取样有关, 这反映了样品结晶状态的复杂性。

必须指出, 我们所测量的熔融SiO<sub>2</sub>的α辐射热释发光与Kristianpoller<sup>[3]</sup>观察到的热释光现象产生于不同状态瞬间缺陷的复合, 产生他所测得的热释光辐射缺陷在常温下生成后马上产生自复合。熔融SiO<sub>2</sub>的辐射热释光应由低温和高温两部分构成, 样品受辐射时温度越低荧光越少。张利华等人<sup>[17]</sup>对天然石英砂进行的<sup>60</sup>Co-γ辐照热释光测量与我们对

高纯精制石英晶粒的测量情况大致相同, 峰的数目上有差别, 对此我们认为存在几种可能因素: (1)天然石英砂与高纯精制石英晶粒是有区别的, 如杂质含量、处理历史等; (2)热释光峰的相对强弱与材料晶体结构类型的多少有关; (3) $\alpha$ 、 $\gamma$ 射线对  $\text{SiO}_2$  的作用可能有差别; (4)热释光测量时升温速度不当会造成一些假象。但可以肯定高纯石英晶粒的热释光峰来自本征辐射缺陷的贡献。

样品辐照后, 受光激发也可产生 2.6 eV 发光现象<sup>[4,5]</sup>, 我们在实验中发现受  $\alpha$  辐照后的样品, 经  $300 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$  紫外光照射后, 热释光积数明显下降, 低于  $200^\circ\text{C}$  部分下降更为明显。我们认为光致猝灭效应表明紫外光可以将瞬间  $E'$  心缺陷陷阱中俘获的电子激发至  $E'$  心激发态, 衰变发光, 对应较浅陷阱中的电子, 可被较低能量的光激发, 这与低温热释光来源于较浅陷阱缺陷的贡献是相符的。如果在低温下采用不同波长的光照射样品, 研究其对低温至高温热释光的影响将会得到较好的效果。

## 五、结 论

我们在非晶态  $\text{SiO}_2$  的研究中, 首次测量了高纯光纤熔融  $\text{SiO}_2$  材料和精选处理石英晶矿颗粒的  $\alpha$  辐照热释光曲线, 认为: (1) $\alpha$  粒子可在  $\text{SiO}_2$  中产生键电子激发, 从而导致断键处的结构弛豫, 不同的结构弛豫和激发电子的自俘获形成了不同稳定状态的  $E'$  心和非桥氧瞬间缺陷对; (2)加热可使不同稳定状态的瞬间缺陷消失, 断键恢复, 产生 2.6 eV 发光, 发光强度随加热温度变化, 峰值在  $100^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $240^\circ\text{C}$  左右; (3)热释光曲线反映了辐射所致不同阱深缺陷能级的分布和各类深度的陷阱捕获电子的多少, 反映了材料结构对辐射破坏的反应; (4)高纯石英晶粒的  $\alpha$  辐射热释光有三个本征峰。此外, 还发现了辐射热释光的紫外猝灭效应, 并准备进一步深入研究。

## 参 考 文 献

- [1] Sigel G. H. Jr., *J. Non-Cry. Sol.*, **13**(1973/1974), 372.
- [2] Silin A. R. et al., *J. Non-Cry. Sol.*, **38 & 39**(1980), 195.
- [3] Greaves G. N., *Phil. Mag.*, **B37**(1978), 4: 447.
- [4] Lucovsky G., *Phil. Mag.*, **B41**(1980), 4: 457.
- [5] Kristianpoller N. and Katz I., *J. Opt. Soc. Am.*, **60**(1970), 424.
- [6] Hochstrasser G. and Antonin J. F., *Surface Science*, **32**(1972), 644.
- [7] 刘运祚主编, 衰变纲图, 原子能出版社, 1981.
- [8] 陈霓编著, 热释光探测器及其应用, 原子能出版社, 1982.
- [9] Griscom D. L., *J. Non-Cry. Sol.*, **24**(1977), 155.
- [10] M. E. 加特金娜, 分子轨道理论基础, 朱龙根译, 人民出版社, 1978.
- [11] B. B. 塔拉索夫, 玻璃物理新问题, 中国工业出版社, 1965.
- [12] Rbertson J., *Phys. & Chem. Glasses*, **23**(1982), 1: 1.
- [13] 卢希庭编, 原子核物理, 原子能出版社, 1981, p. 192.
- [14] 北京大学、复旦大学主编, 核物理实验, 原子能出版社, 1984, p. 17.
- [15] Lungu S., *Phys. Stat. Sol.*, **23**(1967), 147.
- [16] James Chelikowsky R., *Phys. Rev.*, **15**(1977), 8: 4020.
- [17] 张利华等, 核技术, (1980), 3: 40~41.

# THERMOLUMINESCENCE AND TRANSIENT DEFECTS OF $\alpha$ -IRRADIATED $\text{SiO}_2$

TONG SHAOYING

*(Department of Physics, Shanghai Jiaotong University)*

HOU LANTIAN, HAN YUHUA

*(Department of Physics, Jilin University)*

## ABSTRACT

By measuring the 2.6eV thermoluminescence of  $\alpha$ -irradiated high-purity fused silica and quartz particles, the mechanism of the defects yielded by  $\alpha$ -irradiation in  $\text{SiO}_2$ , the distribution of the electron-traps on ground state of  $E'$  center and the ultraviolet quenching of the  $\alpha$ -irradiation thermoluminescence are discussed. It is shown that the  $\alpha$ -thermoluminescence spectra of high-purity quartz particles have three intrinsic peaks.