

文章编号: 1007-4627(2017)03-0641-05

γ 辐照后硼硅酸盐玻璃的吸收光谱研究

孙梦利, 刘枫飞, 杜鑫, 袁伟, 律鹏, 赵彦, 张冰焘, 张晓阳, 陈亮, 王铁山, 彭海波[†]

(兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000)

摘要: 玻璃固化体是用来固化放射性废物的硅酸盐。作为放射性废物处理的第一道工程屏障, 它的耐辐照性能尤其引人注目。本工作使用硼硅酸盐玻璃模拟玻璃固化体材料, 用不同剂量的 γ 射线辐照硼硅酸盐玻璃模拟天然放射性对固化体的辐照损伤。通过测量和分析辐照后硼硅酸盐玻璃的吸收光谱, 证实了辐照后在玻璃中产生了 E' 缺陷, 非桥氧空位色心、过氧自由基以及过桥氧联接等缺陷。此外, 还得出不同微观结构随吸收剂量的演化关系。对于辐照后产生的缺陷, 它们的浓度都随吸收剂量的增加而增大。同时, 发现玻璃在辐照后其吸收光谱的带隙随着剂量的增加而逐渐变窄; 而当吸收剂量大于等于 10^5 Gy 时, 玻璃的带隙则达到饱和值。

关键词: 玻璃固化体; 辐照损伤; 吸收光谱

中图分类号: O482.1, O483

文献标志码: A

DOI: 10.11804/NuclPhysRev.34.03.641

1 引言

中国的核电产业正在高速发展, 到 2020 年中国核电的装机容量将达到 5800 万千瓦。届时每年由核电产生的高放废物将达到 1000 t。为了防止放射性废物进入生物圈, 需要妥善处理高放废物。目前人们对高放废物的处置方式通常是将放射性废物固溶在硅酸盐里, 然后将其深埋于地下 500~1 000 m 岩层中, 使之与生物圈隔离。然而, 在处置过程中玻璃固化体所处的环境极为恶劣——高温和强辐照场。在如此复杂的条件下, 玻璃固化体的稳定性, 其宏观、微观性质的抗辐照性, 以及宏观性质与微观结构彼此之间的联系引起了人们广泛的关注。

中国原子能科学研究院放射化学研究所针对固化体的不同配方开展了一系列研究^[1-3]。Luo^[4] 和 Zhang^[5] 等研究了不同组分玻璃固化体的浸出行为。Weber 等^[6,7] 总结了不同种类粒子辐照玻璃固化体的辐照效应。Peuget 使用不同种类的离子辐照玻璃来模拟辐照条件下玻璃性质的改变, 并且指出了离子辐照后玻璃固化体的硬度会下降^[8,9]。除此之外 Peuget^[10] 还利用短半衰期 ^{244}Cm 模拟长半衰期的 α 衰变造成玻璃固化体的辐照损伤, 得到了硬度随着 α 衰变次数先下降后饱和的趋势。Ollier 等^[11,12] 通过研究经 β 辐照的玻璃固化体的拉曼光谱证实辐照后固化体中有分子氧的存在, 并

指出混合碱效应可以减弱辐照后玻璃结构变化。王铁山等^[13,14] 通过拉曼谱证实了重离子辐照玻璃后也有分子氧的产生, 同时使用纳米硬度测试得到辐照后硼硅酸盐玻璃硬度下降等效应。Mohapatra^[15,16] 通过电子顺磁共振手段开展了电子、 γ 辐照后玻璃固化体的自由基产生随吸收剂量的关系研究。除了自由基, γ 和 β 辐照后产生的色心也引起了人们的重视^[17-19]。同时针对玻璃固化体的理论研究也逐步展开, Delaye 等^[20] 使用分子动力学的方法模拟了离子辐照条件下硼硅酸盐玻璃硬度等性质的改变, 能够较好地与实验结果符合。

尽管粒子束与玻璃相互作用的研究已经有大量工作, 但是在粒子辐照条件下玻璃的损伤机理, 在玻璃材料中缺陷的产生与宏观性质的联系, 电子能损在辐照过程中的贡献是否起作用等问题仍没有确定答案。本工作利用不同剂量 γ 射线辐照玻璃材料, 通过紫外可见吸收光谱手段研究辐照后玻璃中缺陷的产生, 并给出缺陷随吸收剂量的演化关系。

2 实验

玻璃组分质量百分比分别为 SiO_2 (58.2), B_2O_3 (16.8), Na_2O (25.0), 其中 Na_2O 组分在实际炼制过程中用碳酸钠代替。玻璃材料是由北京特种玻璃研究院炼制, 其制备流程包含炼制、褪火、切割、抛光四个过

收稿日期: 2016-11-20; 修改日期: 2017-04-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11505085, 11505084)

作者简介: 孙梦利(1992-), 女, 江苏东海人, 学士, 从事粒子物理与原子核物理研究; E-mail: sunml15@lzu.edu.cn

[†] 通信作者: 彭海波, E-mail: penghb@lzu.edu.cn

程。炼制过程是将样品升温至 1 200 °C，然后搅拌使气泡得以排除，最后在 1 120 °C 出料。炼制好的玻璃经过退火、切割、抛光得到尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm 的玻璃样品。辐照实验在北京原子高科金辉辐射技术应用有限公司展开，辐照过程使用 ⁶⁰Co 放射源辐照玻璃样品，吸收剂量范围从 100~1×10⁷ Gy。辐照过程中用剂量仪检测吸收剂量，剂量的误差范围小于 5%。辐照过程中样品保持在室温，辐照后将样品置于 25 °C 环境中遮光放置。辐照后的样品使用上海昂拉仪器有限公司紫外可见分光光度计 U-2800D 测量其吸收光谱(即吸收系数)。吸收谱的波长范围是 200~1 100 nm，吸收谱的分辨率为 0.1 nm。

3 实验结果与分析

图 1 展示了不同吸收剂量条件下玻璃样品的典型吸收谱，其中 α 是吸收系数。图中 800 nm 至 400 nm 区域，从下至上对应吸收谱剂量依次为未辐照，1×10³，1×10⁴，1×10⁵，3×10⁵，1×10⁶，3×10⁶ Gy。未辐照样品在波长大于 300 nm 时没有明显的吸收。在波长小于 300 nm 波段吸收系数迅速增加并达到饱和值。对于辐照过的玻璃样品，在波长小于 300 nm 时吸收系数迅速增加达到饱和值。在波长大于 300 nm 波段，随着吸收剂量的增大，对应样品的吸收系数也逐渐增大。

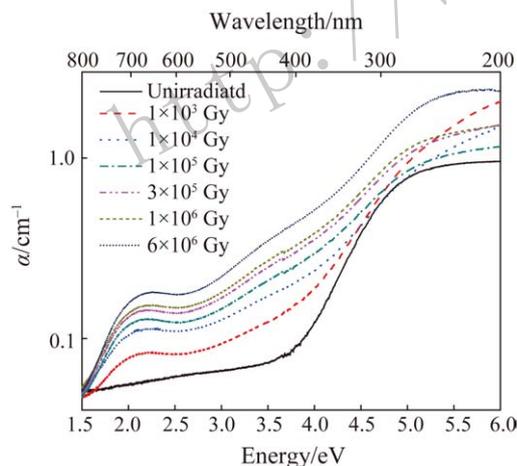


图 1 (在线彩图) 辐照前后样品吸收谱对比图

图 2 给出了吸收剂量为 10⁴Gy 时样品吸收谱的拟合曲线，其中 α 是吸收系数。对应吸收峰主要有 6 个。实验测量曲线为点线，虚线代表高斯拟合曲线，图中 6 条实线曲线分别为对应的拟合高斯峰。可以看出拟合曲线和吸收谱符合得很好。由于 6.2 eV 处特征峰半高宽很大，且另外一半没有测量数据，因此对此峰的拟合误差较大。表 1 给出了图 2 吸收谱中各拟合峰的峰位，半高宽以及与各峰位相对应的微观结构。

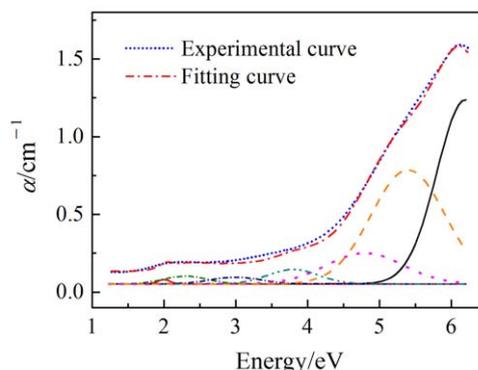


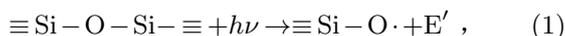
图 2 (在线彩图) 吸收剂量为 10⁴ Gy 时样品吸收谱拟合曲线与实验曲线对比图

表 1 玻璃缺陷种类及对应吸收谱特征峰对照表

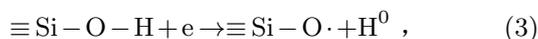
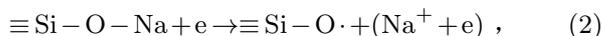
微观结构	峰位/eV	半高宽/eV	来源
≡Si-O·	2	0.18	文献[21]
	4.8	1.07	文献[21,22]
≡Si-O-O·	1.97	0.175	文献[21]
	5.4	1.3	文献[21]
≡Si·	6.2	0.8	文献[21]
≡Si-O-O-Si≡	3.8	0.7	文献[23]
未知	3.0	0.7	
	2.3	0.6	

≡Si-O· 代表非桥氧空位色心(NBOHC)，≡Si-O-O· 代表过氧自由基(POR)，≡Si· 代表 E' 缺陷，≡Si-O-O-Si≡ 代表过桥氧联接(POL)，≡Si-Si≡ 氧空位缺陷。其中对于 3.0 eV 处的吸收峰，Wang 和 Fu 指出该峰对应非桥氧空位色心缺陷^[19,24]。虽然该峰的强度随着剂量的增大而增大，但是可以看出该峰计数很小。非桥氧空位色心很容易在辐照中产生，因此我们认为这个峰可能对应其他结构中的吸收峰。

将吸收谱和表 1 对照可以得出以下结论：γ 射线辐照的玻璃中产生了新的结构，这些结构实际上是缺陷。以非桥氧空位色心和 E' 缺陷为例，产生的反应可能由 (1) 式描述：



式中 ≡Si-O-Si-≡ 代表着完整的硅氧四面体结构，在辐照后同时产生两种缺陷。但实际上非桥氧空位色心的来源不是单一的，它还可以由另两种反应生成，如式 (2)、(3) 所描述：



式 (2) 中 ≡Si-O-Na 代表一个硅原子连接有三个普通硅氧硅键以及另一个硅氧钠键。式 (3) 中 ≡

Si-O-H 代表一个硅原子连接有三个普通硅氧硅键以及另一个硅氧氢键。本工作使用的玻璃中钠含量较高, 因此式 (2) 的反应也是非桥氧空位色心的重要来源。

图 3 给出了非桥氧空位色心和过桥氧联接强度随吸收剂量的变化曲线。图中误差来源于进行高斯拟合时系统给出的误差。由于在吸收谱中 2 eV 处的峰对应缺陷有两种, 而 6.2 eV 处的峰峰宽较大, 误差较大, 我们仅讨论 3.8 eV 和 4.8 eV 两处峰的拟合结果, 它们分别对应过桥氧联接和非桥氧空位色心的缺陷。对于这两种缺陷, 它们随着吸收剂量的变化服从相似的规律: 即随着吸收剂量的增加, 缺陷浓度也随之增加。在吸收剂量为 10^7 Gy 时, 非桥氧空位色心浓度有饱和的趋势。Vaccaro^[25] 使用 γ 和 β 辐照合成的二氧化硅以及熔融石英, 并用吸收光谱和荧光光谱表征非桥氧缺陷色心的浓度, 从而得出该缺陷主要有两个来源。第一个是材料中本征硅氧硅键导致断裂最终导致非桥氧空位色心和 E' 缺陷成对产生, 而第二个由式 (3) 表述的光化学反应产生^[17]。Imai 给出缺陷与吸收剂量的关系应当满足式 (4)^[26]:

$$[E'] = [NBOHC] = KD^{0.5} \quad (4)$$

式中 $[E']$, $[NBOHC]$ 分别代表 E' 缺陷和非桥氧空位色心的浓度; K 是一个常数; D 是玻璃的吸收剂量; 单位为 Gy。Imai 指出缺陷和剂量满足式 (4) 的关系, 从而进一步得出实际上式 (1) 不是一步生成的; 而是分两步, 先产生潜在的缺陷对, 然后再吸收光子或电子得到^[26]。另外在 Imai 的实验中也有饱和现象存在: 即缺

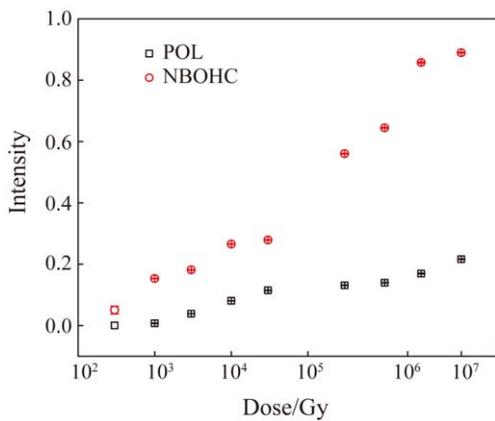


图 3 (在线彩图) 非桥氧空位色心和过桥氧联接强度随吸收剂量变化图
 ○ 代表非桥氧空位色心特征峰, □ 代表过桥氧联接的特征峰, 其纵轴值为相应吸收剂量吸收谱高斯拟合的峰面积, 对应特定缺陷相对浓度大小。

陷浓度在吸收剂量达到 10^7 Gy 时, 不再随着吸收剂量增加而增加。这与我们的实验结果是符合的。

吸收谱还可以反映出玻璃材料带隙。根据 Davis 和 Mott 的理论^[27], 半导体材料中的带隙可以用式 (5) 得出:

$$(\alpha E)^{1/2} = A(E - E_g) \quad (5)$$

其中 α 是由测试直接得到的吸收系数; A 是常数; E 是入射光能量; E_g 对应能带带隙。吸收谱的吸收系数乘上对应光子能量, 然后开平方得到新的谱线, 通过此谱线在 4.2 eV 至 4.6 eV 区域做线性拟合, 并对拟合直线外推至 X 轴, 可以得到辐照玻璃的带隙, 如图 4 所示。可以看出, 随着吸收剂量的增大, 拟合直线与 X 轴的交点逐渐往低能端移动。

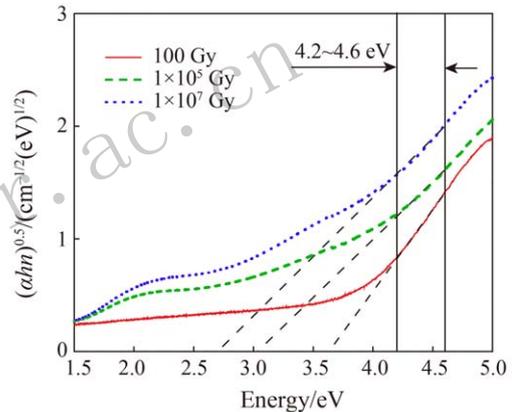


图 4 (在线彩图) 外推法得到辐照玻璃的带隙示意图

图 5 给出了硼硅酸盐玻璃的带隙随吸收剂量的变化趋势, 带隙的误差由拟合直线的误差给出。其中, NBS1 指上文提及的质量百分比分别为 SiO_2 (58.2), B_2O_3 (16.8), Na_2O (25.0) 的硼硅酸盐玻璃样品。可以看出当吸收剂量小于 300 Gy 时, 受辐照玻璃样品的带隙没有明显变化, 大约为 3.6 eV; 当吸收剂量从 1000

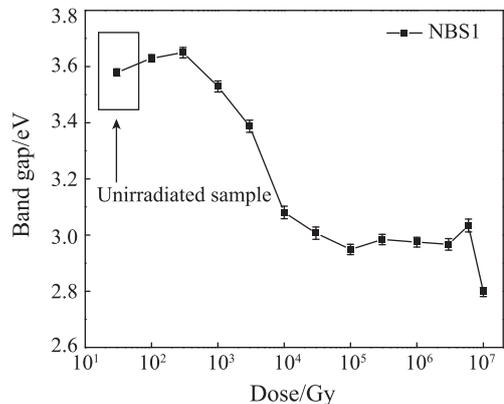


图 5 辐照后玻璃带隙随着吸收剂量变化关系曲线

Gy 增大到 10^5 Gy 时, 辐照玻璃的带隙迅速从 3.53 eV 降至 2.95 eV, 当吸收剂量继续增大时, 玻璃的带隙不再发生明显变化。

4 结论

本工作使用不同吸收剂量的 γ 射线在常温条件下辐照了硼硅酸玻璃, 并在大气中测量了辐照后的玻璃吸收谱。通过对吸收谱的分析证实了辐照后玻璃中产生了 E' 缺陷、非桥氧空位色心、过氧自由基以及过桥氧联接等缺陷, 且这些缺陷随着吸收剂量增大而增多。同时, 发现辐照后玻璃的带隙变窄; 当吸收剂量大于 10^5 Gy 时, 玻璃的带隙达到饱和。证实了 γ 射线在玻璃中的辐照效应, 得到了 γ 辐照后玻璃的微观结构以及对应宏观性质的变化规律。下一步将对辐照后的样品采用电子顺磁共振的手段得到样品的缺陷浓度随剂量的变化关系。辐照后玻璃中产生的微观结构是否具有顺磁性, 可以通过电子顺磁共振手段探究。如电子顺磁共振与紫外得到的缺陷种类部分重合, 说明由紫外手段得到的相应缺陷具有顺磁性。同时, 在实际地质处置过程中, 辐照所产生的微观结构在温度效应下的行为(保持不变、转化成新的缺陷, 还是发生修复)研究具有重要意义, 因此还需要通过对样品进行退火来研究辐照所产生的缺陷的热稳定性。

参考文献:

- [1] JIANG Yaozhong, TANG Baolong, ZHANG Baoshan, *et al.* Atomic Energy Science and Technology, 1995, **29** (3): 253. (in Chinese)
(姜耀中, 汤宝龙, 张宝善, 等. 原子能技术, 1995, **29** (3): 253.)
- [2] LIU Lijun, QIE Dongsheng, ZHOU Hui, *et al.* Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2014, **36** (3): 163. (in Chinese)
(刘丽君, 郗东生, 周慧, 等. 核化学与放射化学, 2014, **36** (3): 163.)
- [3] YUAN Xiaoning, ZHANG Zhentao, CAI Xinan, *et al.* Atomic Energy Science and Technology, 2015, **49** (2): 240. (in Chinese)
(袁晓宁, 张振涛, 蔡溪南, 等. 原子能科学技术, 2015, **49** (2): 240.)
- [4] ZHANG H, YANG J W, LI B J, *et al.* Nuclear Science and Techniques, 2006, **17** (3): 158.
- [5] LUO S G, LI L Y, TANG B L, *et al.* Waste Manage, 1998, **18** (1): 55.
- [6] WEBER W J, CORRALES L R, WILLIFORD R E, *et al.* Pacific Northwest National Laboratory, 1997: 1167.
- [7] WEBER W J. Nucl. Instr. and Meth. B, 1988, **32** (1-4): 471.
- [8] PEUGET S, FARES T, MAUGER E AI, *et al.* Nucl Instr and Meth B, 2014, **327** (1): 22.
- [9] BONFILS J D, PEUGET S, PANCZER G, *et al.* J Non-Crys Solids, 2010, **356** (6): 388.
- [10] PEUGET S, NOËL P Y, LOUBET J L, *et al.* Nucl Instr and Meth B, 2006, **246** (2): 379.
- [11] OLLIER N, BOIZOT B, REYNARD B, *et al.* Nucl Instr and Meth B, 2004, **218** (1): 176.
- [12] OLLIER N, BOIZOT B, REYNARD B, *et al.* J Nucl Mater, 2005, **340** (2-3): 209.
- [13] ZHANG G F, WANG T S, YANG K J, *et al.* Nucl Instr and Meth B, 2013, **316** (12): 218.
- [14] YANG K J, WANG T S, ZHANG G F, *et al.* Nucl Instr and Meth B, 2013, **307** (6): 541.
- [15] MOHAPATRA M, KADAM R M, MISHRA R K, *et al.* Nucl Instr and Meth B, 2011, **269** (19): 2057.
- [16] MOHAPATRA M, KADAM R M, MISHRA R K, *et al.* Physica B, 2011, **406** (20): 3980.
- [17] KUTUBM A A, ELMANHARAWY S. J Mater Sci, 1991, **26** (14): 3964.
- [18] WANG T S, DUAN B H, TIAN F, *et al.* Chin Phys B, 2015, **24** (7): 076102.
- [19] WANG Q, GENG H, SUN C, *et al.* Nucl Instr and Meth B, 2010, **268** (9): 1478.
- [20] DELAYE J M, PEUGET S, BUREAU G, *et al.* J Non-Crys Solids, 2011, **357** (14): 2763.
- [21] SKUJA L. J Non-Crys Solids, 1998, **239** (1-3): 16.
- [22] SKUJA L, MIZUGUCHI M, HOSONO H, *et al.* Nucl Instr and Meth B, 2000, **166-167** (1): 711.
- [23] SAKURAI Y. J Non-Crys Solids, 2000, **276** (1-3): 159.
- [24] FU X, SONG L, LI J. J Rare Earth, 2014, **32** (11): 1037.
- [25] VACCARO L, CANNAS M, BOIZOT B, *et al.* J Non-Crys Solids, 2007, **353** (5-7): 586.
- [26] IMAI H, ARAI K, ISOYA J, *et al.* Phys Rev B, 1993, **48** (5): 3116.
- [27] DAVIS E A, MOTT N F. Philos Mag, 1970, **22** (179): 0903.

Study on Absorption Spectra of Borosilicate Glasses Irradiated with γ Rays

SUN Mengli, LIU Fengfei, DU Xin, YUAN Wei, LV Peng, ZHAO Yan, ZHANG Bingtao, ZHANG Xiaoyang,
CHEN Liang, WANG Tieshan, PENG Haibo[†]

(*School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000*)

Abstract: Vitrification is one kind of silicates which is used for immobilization of high-level waste (HLW). As the first engineered barrier of HLW disposition, its anti-irradiation characteristic is particularly noticeable. Vitrification is replaced by borosilicate glass to investigate radiation effect, and the irradiation damage generated by natural radioactivity in vitrification is simulated by different doses gamma rays on borosilicate glass. By measuring and analyzing the absorption spectrum of irradiated borosilicate glasses, it is confirmed that E' defect, non-bridging oxygen hole center, peroxy dangling bond and bridge oxygen link, *etc.* are induced in borosilicate glass after irradiation. Furthermore, the relations between the defects and absorbed doses are shown. For the concentrations of these defects induced by irradiation, all of them increase with absorbed dose. Meanwhile, absorption band gap in borosilicate glass after irradiation decreases with absorbed dose and the band gap becomes saturated when absorbed dose is equal to or greater than 10^5 Gy.

Key words: vitrification; irradiation damage; absorption spectrum

<http://www.npr.ac.cn>

Received date: 20 Nov. 2016; **Revised date:** 25 Apr. 2017

Foundation item: National Natural Science Foundation of China(11505085, 11505084)

[†] **Corresponding author:** PENG Haibo, E-mail: penghb@lzu.edu.cn.