

## Xe<sup>23+</sup> 离子辐照 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光谱特性

宋 银<sup>1,2</sup>, 谢二庆<sup>2</sup>, 张崇宏<sup>1</sup>, 周丽宏<sup>1</sup>, 李玉红<sup>2</sup>, 杨义涛<sup>1</sup>,  
姚存峰<sup>1</sup>, 李炳生<sup>1</sup>, 马艺准<sup>1</sup>, 缙 洁<sup>1</sup>

(1. 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 兰州大学物理科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 本工作研究 460 keV、3 MeV 和 308 MeV Xe<sup>23+</sup> 辐照 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶样品的光致发光特性。从经过 460 keV Xe<sup>23+</sup> 辐照后样品的光致发光测试结果可看到, 波长为 380、413 和 450 nm 的发光峰明显增强, 在 390 和 564 nm 处出现了新的发光峰。从 3 MeV 的 Xe<sup>23+</sup> 辐照后样品谱的变化可看到, 在较低剂量条件下, 516 nm (2.4 eV) 和 564 nm (2.2 eV) 处的发光峰随辐照剂量增加而增强, 且当剂量增到  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  时, 564 nm 处的发光峰消失, 只有 516 nm (2.4 eV) 处的发光峰较强。从 308 MeV Xe<sup>23+</sup> 辐照后样品的光致发光谱中可看到, 357 nm (3.47 eV) 和 516 nm (2.4 eV) 处的发光峰随着剂量增加明显增强。辐照后样品的 FTIR 谱显示: 波数在 460~510 cm<sup>-1</sup> 和 630 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 振动模式, 经离子辐照后, 吸收带展宽; 1 000~1 300 cm<sup>-1</sup> 间为 Al—O—Al 桥氧键的伸缩振动模式, 高能辐照后的吸收带向低波数方向移动。

**关键词:** Xe<sup>23+</sup> 离子; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 重离子辐照; 光致发光谱

**中图分类号:** O57      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-6931(2008)S0-0354-04

## Photoluminescence Character of Xe Ion Irradiated Sapphire

SONG Yin<sup>1,2</sup>, XIE Er-qing<sup>2</sup>, ZHANG Chong-hong<sup>1</sup>, ZHOU Li-hong<sup>1</sup>, LI Yu-hong<sup>2</sup>,  
YANG Yi-tao<sup>1</sup>, YAO Cun-feng<sup>1</sup>, LI Bing-sheng<sup>1</sup>, MA Yi-zhun<sup>1</sup>, GOU Jie<sup>1</sup>

(1. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** The photoluminescence (PL) character of sapphire irradiated with 460 keV, 3 MeV and 308 MeV Xe ions were studied. The PL measurements show that the absorption peaks located at 380, 413, and 450 nm are increased, and new peaks are appeared at 390 and 564 nm in irradiated samples with 460 keV Xe ions. The PL measurements also show that the absorption peaks located at 516 and 564 nm appear in irradiated samples with 3 MeV Xe ions, and when the Xe ions fluency is increased to  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , the peak at 564 nm is disappeared. The PL measurements show that the absorption peaks are appeared at 357 and 516 nm for the irradiated samples with 308 MeV Xe ions, and the peak become more and more strong with increase of Xe ions

收稿日期: 2008-06-30; 修回日期: 2008-07-17

基金项目: 甘肃省自然科学基金资助项目(3ZS051-A25-053); 国家自然科学基金资助项目(10705037, 10575124)

作者简介: 宋 银(1976—), 男, 甘肃榆中人, 助理研究员, 硕士, 重离子与材料学专业

fluencies. Infrared spectra show a broadening of the absorption band between 460 cm<sup>-1</sup> and 630 cm<sup>-1</sup> indicating strongly damaged regions formed in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples and position shift of the absorption band in 1 000-1 300 cm<sup>-1</sup> towards to low wavenumber.

**Key words:** Xe<sup>23+</sup> ion; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; heavy ion irradiation; photoluminescence spectra

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是从紫外到近红外(0.2~2 μm)的宽带隙光学材料,作为绝缘体和窗口材料广泛应用于航天器和聚变反应堆中<sup>[1]</sup>,常用做中子辐射损伤标准检测器。在反应堆等辐射环境中,高注量中子的长期辐照产生的辐照损伤影响材料性能,严重时可导致事故。低能离子注入和高能重离子辐照作为一种材料改性新技术,可控性强、均匀性好、重复性高,可使材料表面甚至体成分或结构发生变化,有助于模拟研究一定注量的中子辐照后 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的内部结构变化。单晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的离子辐照改性研究主要侧重于辐照损伤、力学性能、磁性性能、纳米晶的形成,以及宝石着色、惰性气体注入形成气泡、空洞和稀土离子发光等光学性能。本工作用 460 keV、3 MeV 和 308 MeV Xe<sup>23+</sup> 离子辐照 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶,用荧光光谱仪测试辐照后 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶光致发光性能的变化,并用红外光谱仪测试其振动模式和内部结构的变化。

### 1 实验部分

实验样品为高纯抛光 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶片(10 mm×10 mm×1 mm)。460 keV 和 3 MeV Xe<sup>23+</sup> 离子辐照在中国科学院近代物理研究所的 320 kV 高压综合实验平台上完成。靶室真空为 5×10<sup>-5</sup> Pa,流强为 20 μA。308 MeV Xe<sup>23+</sup> 离子辐照在兰州重离子加速器国家实验室的 HIRFL-SFC 终端上进行,真空为 9×10<sup>-5</sup> Pa,实验条件和参数列于表 1。在室温下进行样品的傅里叶变换红外光(FTIR)谱和光致发光(PL)谱的测试,红外光谱用 PE 公司 Spectrum GX 型光谱仪测得;光致发光测试使用 RF-5301PC 光谱仪。测量了 340 nm 波长激发光激发下经 460 keV、3 MeV 和 308 MeV Xe<sup>23+</sup> 辐照 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的 PL 光谱。

### 2 实验结果及其分析

#### 2.1 Xe<sup>23+</sup> 辐照后 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光致发光谱

图 1 示出了室温条件下 Xe<sup>23+</sup> 离子辐照后

表 1 辐照实验参数

Table 1 Irradiation parameters

样品编号	离子种类	E/MeV	辐照量/cm <sup>-2</sup>
0#	高纯的 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 单晶		
1#	Xe <sup>23+</sup>	0.46	1×10 <sup>14</sup>
2#	Xe <sup>23+</sup>	0.46	1×10 <sup>15</sup>
3#	Xe <sup>23+</sup>	0.46	1×10 <sup>16</sup>
4#	Xe <sup>23+</sup>	3	1×10 <sup>14</sup>
5#	Xe <sup>23+</sup>	3	1×10 <sup>15</sup>
6#	Xe <sup>23+</sup>	3	1×10 <sup>16</sup>
7#	Xe <sup>23+</sup>	308	1×10 <sup>12</sup>
8#	Xe <sup>23+</sup>	308	5×10 <sup>12</sup>
9#	Xe <sup>23+</sup>	308	1×10 <sup>13</sup>

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光致发光谱,激发光波长为 340 nm。从图 1a 可看出,经 460 keV Xe<sup>23+</sup> 辐照后,在较低剂量条件下,PL 谱中的 380 nm(3.26 eV)、413 nm(3.0 eV)和 450 nm(2.75 eV)发光峰明显增强,390 nm 处出现了新的发光峰,且随着剂量增加到 1×10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>,在 564 nm(2.2 eV)处又出现了较强的发光峰。图 1b 显示,在 3 MeV Xe<sup>23+</sup> 辐照后,在较低剂量条件下,PL 谱中的 516 nm(2.4 eV)和 564 nm(2.2 eV)发光峰随剂量增加而增强,并且当剂量增到 1×10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>

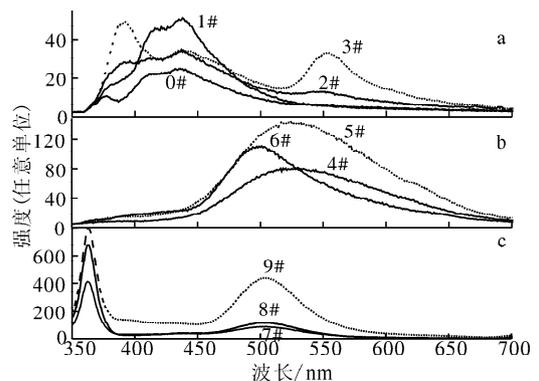


图 1 Xe<sup>23+</sup> 离子辐照后 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 PL 光谱

Fig. 1 PL spectra of Xe<sup>23+</sup> ion irradiated sapphire E(Xe<sup>23+</sup>), MeV: a—0.46;b—3;c—308

时,564 nm(2.2 eV)的发光峰消失,只有 516 nm(2.4 eV)发光峰较强。在图 1c 中,在 308 MeV  $Xe^{23+}$  辐照后,从样品 PL 谱中可看到,357 nm(3.47 eV)和 516 nm(2.4 eV)的发光峰随着剂量增加明显增强。

## 2.2 $Xe^{23+}$ 辐照 $Al_2O_3$ 的红外光谱

图 2 示出了  $Xe^{23+}$  离子辐照  $Al_2O_3$  样品的 FTIR 谱。在图 2 中,波数在  $460\sim 510\text{ cm}^{-1}$  间和  $630\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰归于  $Al_2O_3$  晶格振动模式,经离子辐照后,吸收带展宽,说明出现一定的非晶化或产生了纳米  $Al_2O_3$  颗粒<sup>[2]</sup>。 $1\ 000\sim 1\ 300\text{ cm}^{-1}$  间为 Al—O—Al 桥氧键的伸缩振动模式,经低能量辐照后,吸收带变化不大;辐照能量较高时,图 2c 中显示的桥氧键的伸缩振动模式向低波数方向移动,说明其振动模式受到了一定影响。

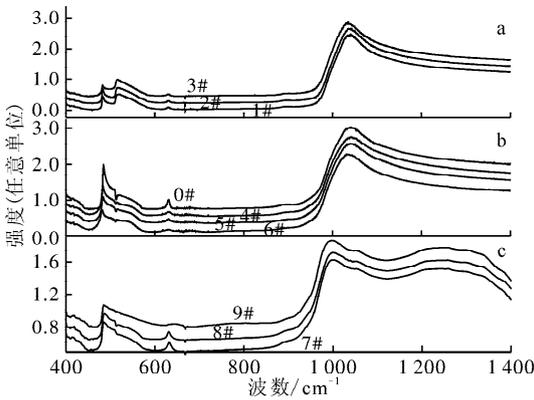


图 2  $Xe^{23+}$  离子辐照  $Al_2O_3$  的 FTIR 光谱

Fig. 2 FTIR spectra of  $Xe^{23+}$  ion irradiated sapphire  $E(Xe^{23+})$ , MeV: a—0.46; b—3; c—308

## 2.3 实验结果讨论

文献[3]提出了中心为氧空穴的严重扭曲的铝离子的四面体  $Al_2O_3$  结构模型。文献[4]计算了所有包括  $s$ 、 $p$  和  $d$  轨道电子作用的晶体场能的假设波函数。3 个退化的类  $p$  激发态被晶体场分裂为  $1A_2$ 、 $2A_2$  和  $2B_2$  轨道。这些波函数证明,捕获的电子被束缚在最为接近的以与阳离子的平均距离为半径的球形内。图 3 示出了  $Al_2O_3$  能带图。利用这个结构和能带图,能够解释  $Xe^{23+}$  离子辐照  $Al_2O_3$  后样品的 PL 谱。在图 1 的 PL 谱中,450 nm(2.75 eV)和 357 nm(3.47 eV)为本征激发发光(图 3c 和 d),电子

从价带跃迁到导带形成导带电子和价带空穴。电子和空穴也可通过杂质电离方式产生,电子从施主能级跃迁到导带时产生导带电子,电子从价带激发到受主能级时产生价带空穴。380 nm(3.26 eV)、413 nm(3.0 eV)、516 nm(2.4 eV)和 564 nm(2.2 eV)为复合发光<sup>[5-7]</sup>(图 3a、b、e 和 f),电子从高能态跃迁到低能态,放出一定能量,使导带电子和价带空穴减少,说明离子辐照使带隙中深的辐射中心复合的效率大幅提高,极大的增强了其发光强度。而且,发光伴随着蓝移现象,在 390 nm 处出现了新的发光峰。由于  $Xe^{23+}$  离子辐照样样品相对沉积膜出现了一定的晶化,其中含有许多纳米尺寸的  $Al_2O_3$  晶粒<sup>[2]</sup>。

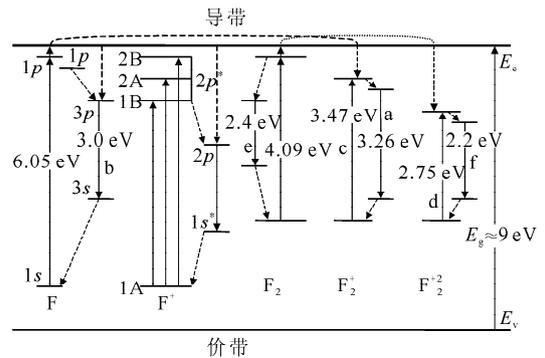


图 3 不同电荷态的  $Al_2O_3$  的能带图<sup>[8]</sup>

Fig. 3 Flat-band diagram of  $Al_2O_3$  summarizing of different charge states

综合分析可知,在 keV 能量辐照条件下,发光主要集中在蓝紫光发射带,在 MeV 能量辐照条件下,蓝光发射带消失,发光集中在紫外和黄绿光能带。keV 能量条件下的能量损失以核能损为主,而 MeV 能量辐照条件下能量损失以电子能损为主。这说明,不同的能量损失在  $Al_2O_3$  中引发不同的发光带。

## 3 结论

实验结果表明,在不同能量  $Xe^{23+}$  辐照条件下,由于能量在  $Al_2O_3$  单晶中的损失机制不同而产生了不同的辐照效应,诱发了不同发光带的发光,并能使许多在一般条件下难以发光的发光带激发,产生良好的发光现象。在 keV 能量条件下,380、413、450 nm 的发光

峰明显增强,并在 390 和 564 nm 出现了新的发光峰。随着能量的增高,在 3 MeV 条件下,516 和 564 nm 发光带发光增强,能量为 308 MeV 时,将难以激发的 357 和 516 nm 发光带激活,产生很强烈的发光。从 FTIR 谱中可看到,波数在  $460\sim 510\text{ cm}^{-1}$  间的吸收是振动模式,经离子辐照后,吸收带展宽; $1\ 000\sim 1\ 300\text{ cm}^{-1}$  间为 Al—O—Al 桥氧键的伸缩振动模式,辐照后吸收带向低波数方向移动,说明其振动模式受到了影响。总之,这些发光现象的出现对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在光器件中的应用将起到至关重要的作用。

### 参考文献:

- [1] GARCIA-GUINEA J, RUBIO J, CORRECHER V, et al. Luminescence of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-AlOOH}$  natural mixtures [J]. *Radiation Measurements*, 2001, 33: 653-658.
- [2] 宋银,张崇宏,王志光,等. 离子注入/辐照引起  $\text{Al}_2\text{O}_3$  单晶的改性研究 [J]. *原子核物理评论*, 2006, 23(2): 198-201.  
SONG Yin, ZHANG Chonghong, WANG Zhi-guang, et al. Modification of ion implanted or irradiated single crystal sapphire [J]. *Nuclear Physics Review*, 2006, 23(2): 198-201 (in Chinese).
- [3] GOURARY B S, ADRIAN F J. Absorption and emission spectra of an electron in a one-dimensional deep trap [J]. *Solid State Phys*, 1960, 10: 88-104.
- [4] LA S Y, BARTRAM R H, COX R T J. The  $\text{F}^+$  center in reactor-irradiated aluminum oxide [J]. *Phys Chem Solids*, 1973, 34: 1 079-1 086.
- [5] 宋银,张崇宏,王志光,等. 高温注氮及随后 230 MeV 的  $^{208}\text{Pb}^{27+}$  辐照  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的光致发光谱的研究 [J]. *高能物理与核物理*, 2005, 29(11): 1 112-1 114.  
SONG Yin, ZHANG Chonghong, WANG Zhi-guang, et al. Photoluminescence study of he ion hot-implanted sapphire after  $^{208}\text{Pb}^{27+}$  ion irradiation [J]. *High Energy Phys Nucl Phys*, 2005, 29(11): 1 112-1 114 (in Chinese).
- [6] SONG Y, ZHANG C H, WANG Z G, et al. Photoluminescence of inert-gas ion implanted sapphire after 230 MeV Pb ion irradiation [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2006, B245: 210-213.
- [7] 蒋乐,杨德仁,余学功,等. 直拉硅中氮在高温退火过程中对氧沉淀的影响 [J]. *物理学报*, 2003, 52: 2 000-2 004.  
JIANG Le, YANG Deren, YU Xuegong, et al. Effect of nitrogen on oxygen precipitation in Czochralski silicon during high-temperature annealing [J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, 52: 2 000-2 004 (in Chinese).
- [8] DRUCE D E. A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : Their relation to radiation-induced electrical degradation [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1995, 219: 202-223.