

α -Al₂O₃晶体的色心

方珮莹 李胜华

(上海交通大学理化中心 200030)

提要: 用中子辐照的方法使 α -Al₂O₃ 单晶体着色, 观察其对光的吸收以分析晶体里存在的色心, 研究中子辐照剂量和热处理对晶体色心的影响, 并测得了有关色心的发光光谱。

关键词: α -Al₂O₃, 色心, 发射谱

Colour centers in single crystal α -Al₂O₃

Fang Peiyong, Li Shenhua

(Physico-Chemical Center, Shanghai Jiaotong University, Shanghai)

Abstract: Single crystal α -Al₂O₃ is colored by using neutron irradiation method. The correspondent color centers are investigated by observing the optical absorption. Effects of neutron irradiation doses and thermal annealing processes on color centers in single crystal α -Al₂O₃ are studied and luminescence spectrum of correlative centers are measured.

Key words: α -Al₂O₃, colour center, emission spectrum

一、引 言

α -Al₂O₃ 晶体的色心形成比较复杂, 难度较大, 但由于它不易吸湿、化学性能稳定、机械强度高、导热性好, 色心一旦形成就非常稳定, 故作激光工作物质具有许多优越性。另外, 它在太阳能电池窗口和聚合反应的保护墙等方面的应用也占有优势, 因此人们对它的研究具有很大兴趣。

1985 年苏联学者首先报道了用 LiF-F²⁺* 脉冲可调谐色心激光器泵浦经着色的 α -Al₂O₃ 晶体, 在室温条件下实现了 0.54~0.62 μ m 范围的可调谐激光输出^[1], 但未提及着色方法。

本文以热中子为辐射源使 α -Al₂O₃ 晶体着色, 研究了辐照剂量与形成色心的关系和热处理对 α -Al₂O₃ 晶体中色心变化的规律, 给出了着色中心与吸收和发射谱的对应关系。

二、实验条件

研究采用的 α -Al₂O₃ 单晶体样品厚度为 0.5 mm 和 5 mm, 光学加工制成 15×10 mm² 方片; 热中子辐照实验的中子能量大于 0.1 Mev, 辐照剂量为每平方米 10¹⁴ 个和 10¹⁷ 个(总通量); 热处理试验采用 WZK 可控硅温度控制器控温, 在氧化性气氛中进行; 采用日本岛津 UV-

360 分光光度计和西德 OPTON 公司制造的 PMQ₃ 荧光光度计测定着色中心的吸收和发光谱,所有测试均在室温下完成。

三、实验结果

热中子辐照前晶体的透光性能见图 1(a), 曲线 1 和 2 分别为 0.5 mm 和 5 mm 厚的样品在 0.2~0.8 μm 光谱范围内的透过率, 从曲线 2 看出, 晶体在 0.256 μm 处有一吸收带, 在 0.227 μm 处有一吸收肩。

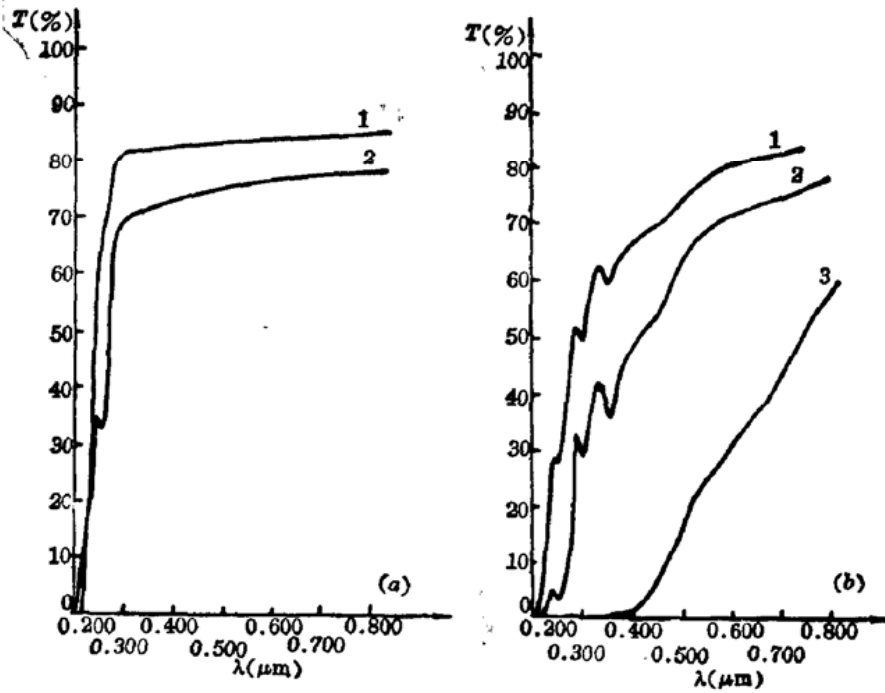


图 1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体辐照前的透光性能(a)和热中子辐照后 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体对光的吸收(b)

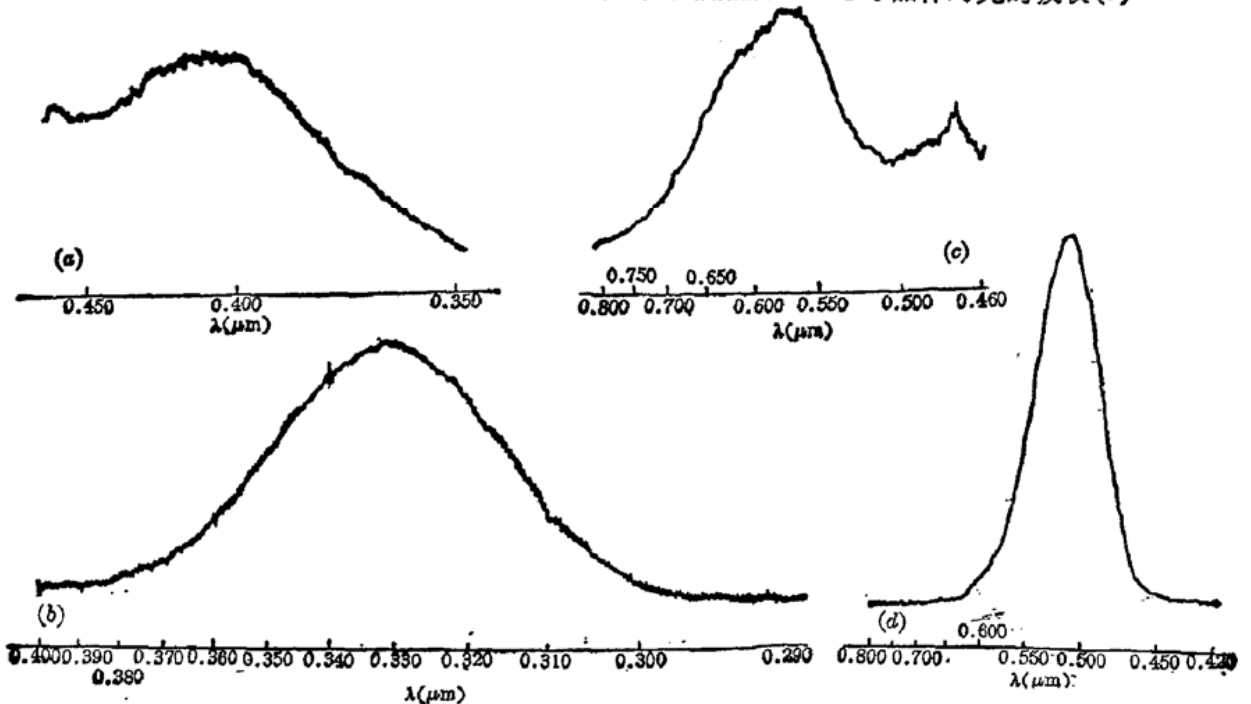


图 2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体中 F 心(a)、F⁺ 心(b)、F₂⁺ 心(c) 和 F₂ 心(d) 的发光

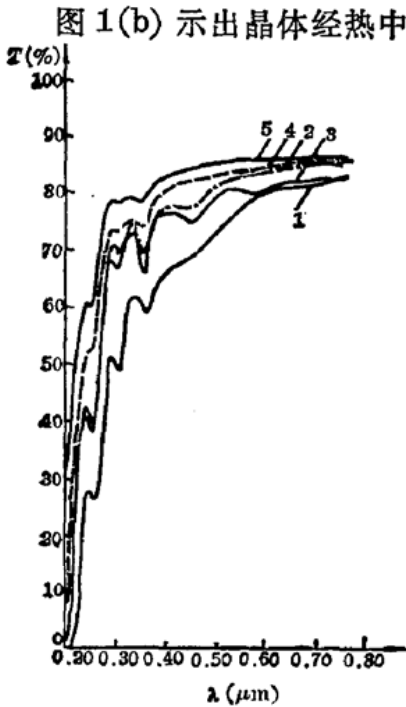


图3 热处理对 α -Al₂O₃ 晶体色心的影响

图 1(b) 示出晶体经热中子辐照后对光的吸收情况, 曲线 1 和 2 为 0.5 mm 厚的晶体分别受 $10^{14}/\text{cm}^2$ 和 $10^{17}/\text{cm}^2$ 总通量辐照后的结果, 曲线 3 为 5 mm 厚的晶体经 $10^{17}/\text{cm}^2$ 总通量辐照后对光的吸收。曲线 1 表明峰值在 $0.450 \mu\text{m}$ 处有一弱吸收带, 而峰值在 $0.356 \mu\text{m}$, $0.302 \mu\text{m}$ 和 $0.256 \mu\text{m}$ 处有三个明显的吸收带, 热中子辐照使晶体对紫外光的吸收加强。上述情况在曲线 2 上均有所增强。曲线 3 则从紫外到 $0.5 \mu\text{m}$ 呈一个很强的宽带吸收。

对厚度为 5 mm 的 α -Al₂O₃ 晶体经 $10^{17}/\text{cm}^2$ 总通量热中子辐照, 其发光检测结果示于图 2, 检测时所用激发光波长相应为 0.203 、 0.256 、 0.302 和 $0.450 \mu\text{m}$ 。测得发光谱的对应峰值位置分别为 0.410 、 0.330 、 0.515 以及 $0.580 \mu\text{m}$ 。

以总通量为 $10^{14}/\text{cm}^2$ 的热中子辐照 0.5 mm 厚 α -Al₂O₃ 晶体经不同温度加热处理 5 分钟, 测得晶体内各种色心相应吸收带变化见图 3。其中曲线 1 为热处理前晶体的透光曲线; 曲线 2、3、4、5 分别为 300°C 、 400°C 、 500°C 和 600°C 热处理结果。

四、讨 论

α -Al₂O₃ 晶体属 O²⁻ 离子和 Al³⁺ 离子密堆积、稍有畸变的六方晶系, 空间群为 D_{3d}⁵, Al³⁺ 和 O²⁻ 离子的电子组态为 (1S²) (2S²) (2P⁶)。当晶体受到不同能量粒子辐照损伤后, 可形成不同的缺陷, 其中氧离子空位的生成能最低^[2], 所以这种缺陷最易形成, 氧离子空位俘获电子形成色心, 俘获二个电子时形成 F 心, 其电子跃迁对应于 $0.203 \mu\text{m}$ 处的吸收和 $0.410 \mu\text{m}$ 处的发光。如果俘获一个电子则形成 F⁺ 心相应于 $0.256 \mu\text{m}$ 、 $0.227 \mu\text{m}$ 和 $0.206 \mu\text{m}$ 处的吸收和 $0.326 \mu\text{m}$ 处的发光, 它们的能级示于图 4。二个氧空位可组成 F₂ 聚合心, 其吸收带的峰值位于 $0.302 \mu\text{m}$, 还可形成 F₂⁺ 心, 吸收带峰值为 $0.450 \mu\text{m}$ 和 $0.570 \mu\text{m}$ 。形成 F₂⁺ 心时, 其峰值为 $0.356 \mu\text{m}$ 。

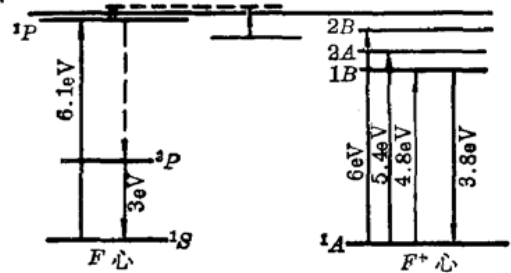


图4 α -Al₂O₃ 晶体 F 心和 F⁺ 心吸收和发射过程的能级图

试验研究表明: 还原性气氛生长的 α -Al₂O₃ 晶体含有 F⁺ 心, 足够剂量的热中子辐照能使 α -Al₂O₃ 晶体产生 F⁺ 心、F₂ 心、F₂⁺ 心和 F₂⁺ 心, 且 $10^{17}/\text{cm}^2$ 比 $10^{14}/\text{cm}^2$ 总通量产生的上述色心浓度有所提高。

峰值位于 $0.410 \mu\text{m}$ 、 $0.330 \mu\text{m}$ 、 $0.515 \mu\text{m}$ 和 $0.580 \mu\text{m}$ 的发光的激发光波长对应于 F 心、F⁺ 心、F₂ 心和 F₂⁺ 心吸收峰波长, 因此这些发光分别属于这些吸收中心, 尤其是 F₂⁺ 心的发光与 $0.54 \sim 0.62 \mu\text{m}$ 可调谐激光发射是相匹配的。

不同温度的热处理对晶体中各种色心的影响是不同的。300°C 时, 晶体对 $0.450 \mu\text{m}$ 吸收

明显增强, 400°C 时, 进一步加强, 且出现了 0.570 μm 的新吸收带, 500°C 时, 新吸收带消失, 0.450 μm 吸收带减弱, 同时 F^+ 心所对应的吸收带强度随温度升高而下降。这种现象可以认为是热能使 F^+ 心变成可动的, 从而有机会与 F 心互相结合形成 F_2^+ 心, 即 $F + F^+ \rightarrow F_2^+$ 心, 这一规律与碱卤晶体中 F_2^+ 心形成规律相符, 而 F_2^+ 心形成的最佳温度约在 400°C 附近。相反, 600°C 以上高温, 色心容易漂白所以 F_2 心、 F_2^+ 心和 F_2^{2+} 心相应的吸收带强度明显减弱。

参 考 文 献

- 1 E. F. Martynovich *et al.*, *Opt. Commun.*, **53**(4), (1985)
- 2 G. J. Dienes *et al.*, *Phys. Rev. B.*, **11**(8), (1975)

He-Ne 激光照射、艾灸至阴穴转胎 200 例

从 1984 年 2 月至 1989 年 1 月, 我们用 He-Ne 激光及艾灸治疗胎位不正 200 例, 收效较好, 尚未发现副作用。200 例胎位不正孕妇均由本院妇产科确诊转来, 绝大多数是臀位或横位。妊娠多数在 30 周左右。所用 He-Ne 激光器输出波长 632.8 nm, 输出效率 >8 mW, 经导光纤后输出功率 >5 mW, 光斑直径为 1.5~2 mm。艾条采用福建省长采县针灸用品厂制药物艾条。

治疗前, 孕妇先排空大小便, 取半坐位, 解开裤腰带。一种是上午激光照射双至阴穴, 每穴照射 10 分钟; 下午艾灸双至阴穴, 每穴灸 15 分钟。另一种是每日单用激光照射双至阴穴, 每穴照射 10 分钟。再有一种是每日单用艾灸双至阴穴, 每穴 15 分钟。三种方法均以 6 次为一疗程, 每日一次。根据具体情况, 治疗 1~2 个疗程 结果见表所示

	例 数	疗 效	
		有效 (%)	无 效
激光+艾	100	75(75.00)	25
激 光	50	32(64.00)	18
艾 灸	50	30(60.00)	20

(空军福州医院理疗科 周文源 1989 年 10 月 5 日收稿)

He-Ne 激光穴位照射治疗慢性骨髓炎

由于感染形成的死骨、死腔和血循环破坏等复杂机理, 慢性骨髓炎的治疗历来依赖较为复杂的骨科手术。我们用 He-Ne 激光穴位照射治疗本病 19 例获得良好效果。

所用 He-Ne 激光器功率为 5 mW, 光斑直径为 3 mm。取穴足三里及阿是穴 2~3 个。阿是穴取瘻管口及病变距体表最浅近处。每穴照射 5 min, 每日一次, 连续 17 次为一疗程, 疗程间休息一周。在临床及 X 射线资料完整的 14 例中, 12 例为血源性感染, 另 2 例继发于开放性骨折; 其中 11 例病变发生在长管状骨。14 例均有典型的临床及 X 射线表现, 病程 2 个月至 2 年半。经 3~4 个疗程激光治疗后均痊愈。随访 X 线片证实, 停止激光治疗后所有病例骨病变继续修复和塑型, 表明激光的延迟效应对本病具有良好影响。

(河南省郸城县激光冷冻医疗站 周海滨 王桂芬 周 恺 1989 年 10 月 24 日)