

文章编号: 0258-7025(2005)07-0973-04

# 钛宝石中子辐照色心的研究

蒋成勇<sup>1</sup>, 周国清<sup>2</sup>, 徐 军<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 宁波大学工学院, 浙江 宁波 315211; <sup>2</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要** 研究了中子辐照下钛宝石单晶体缺陷的形成及光学性能的变化。对温度梯度法(TGT)生长的钛宝石晶体进行中子辐照,中子能量为 1.5 MeV,剂量为  $4.32 \times 10^{16}$  neutrons/cm<sup>2</sup>。辐照后 194 nm 吸收峰强度增加,268 nm 吸收峰强度则降低。荧光谱检测中发现辐照使得 420 nm 荧光峰强度明显降低,荧光峰位置也蓝移至 414 nm 处。分析表明辐照使得钛宝石晶体内形成 F<sup>+</sup> 缺陷,同时 Ti<sup>4+</sup> 离子则转化成 Ti<sup>3+</sup> 离子。辐照后的钛宝石在 247 °C 处有热释光 TL 出现,通过初始上升法计算出其陷阱深度为 0.63 eV。该热释光的产生与辐照形成的色心有关,但由于钛离子的猝灭效应使得钛宝石的热释光强度较低。

**关键词** 激光材料;钛宝石;中子辐照;色心;热释光

**中图分类号** TN 304 **文献标识码** A

## Investigations of Neutron-Induced Color Centers in Ti-Doped Sapphire Crystals

JIANG Cheng-yong<sup>1</sup>, ZHOU Guo-qing<sup>2</sup>, XU Jun<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Faculty of Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China

<sup>2</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract** Neutron-irradiation induced optical properties changes and defects formation in Ti-doped sapphire crystals were studied. Temperature gradient technique (TGT) grown Ti-doped sapphire crystals were irradiated by 1.5 MeV neutrons with a dose of  $4.32 \times 10^{16}$  neutrons/cm<sup>2</sup>. Absorption, emission and excitation spectra were presented. The 194-nm absorption band intensity enhanced and the 268-nm band weakened after irradiation. And the 420-nm luminescence band weakened and blue shifted to 414-nm. The results indicated that F<sup>+</sup>-type centers formed and the valence state of titanium switched from quadrivalent to trivalent during irradiation. Thermoluminescence (TL) was observed at 247 °C and assigned to irradiation-induced color centers. The thermoluminescence trap depth is 0.63 eV calculated with initial elevation method, and the lower thermoluminescence intensity is ascribed to the quenching effect of Ti ions.

**Key words** laser materials; Ti-doped sapphire; neutrons irradiation; color center; thermoluminescence

## 1 引 言

钛宝石已经成为使用最广泛的可调谐固体激光材料。钛宝石以蓝宝石(即 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶体)作为基质材料,具有热导率高、化学性质稳定及结构坚固等特点<sup>[1~6]</sup>。钛宝石激光器可以产生和放大飞秒锁模脉冲。钛宝石激光器在卫星及空间探测器中应用时,可能会受到高能粒子及射线的辐照,使材料内部产生色心等缺陷。因此研究钛宝石单晶体在中子辐

照条件下光学性质的变化及缺陷的形成有着重要的意义。

本文对温度梯度法(TGT)生长的钛宝石晶体进行中子辐照,检测并分析其光吸收谱、荧光谱及热释光谱(TL),并对钛宝石辐照前后钛离子价态变化及色心的形成进行讨论。

## 2 实 验

采用温度梯度法生长的钛宝石晶体经过还原退

收稿日期:2004-09-30;收到修改稿日期:2005-01-10

作者简介:蒋成勇(1975—),男,辽宁沈阳人,宁波大学讲师,博士,主要从事光学材料的制备、缺陷及性能的研究。E-mail:Jiangchengyong@nbu.edu.cn

火处理,切割成  $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1\text{ mm}$  的薄片,样品呈紫红色,样品表面平行(0001)面。采用的中子源强度为  $1\times 10^{12}\text{ neutron/s}\cdot\text{cm}^2$ ,中子的平均能量为  $1.5\text{ MeV}$ ,辐照时间为  $12\text{ h}$ ,辐照的总剂量达  $4.32\times 10^{16}\text{ neutron/cm}^2$ 。

在室温下采用 JASCO V-570 UV/VIS/NIR 光谱仪对辐照后的样品进行吸收光谱的检测。采用 JASCO FP-6500 荧光光谱仪对样品的荧光发射谱及荧光激发谱进行检测。热释光的检测采用 FJ-427A 热释光计量仪,测试温度范围为室温至  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速度为  $10\text{ }^\circ\text{C/s}$ 。

### 3 结果与讨论

钛宝石晶体在中子辐照前后的吸收光谱如图 1 所示。经中子辐照后样品的紫外吸收强度增加,特别是  $200\sim 250\text{ nm}$  区域吸收增加的幅度最为明显。辐照后钛宝石的  $194\text{ nm}$  吸收峰强度增加, $268\text{ nm}$  吸收峰强度则降低,而当波长大于  $300\text{ nm}$  后,吸收无明显变化。

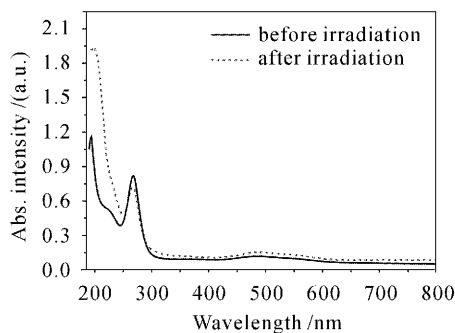


图 1 中子辐照前后钛宝石的吸收光谱  
Fig. 1 Absorption spectra of Ti-doped sapphire crystals before and after neutron-irradiation

一般认为钛宝石的  $194\text{ nm}$  吸收是由  $\text{F}^+$  心所引起的<sup>[7]</sup>。为了使晶体中  $\text{Ti}^{4+}$  尽可能全部转化为  $\text{Ti}^{3+}$  离子,一般要进行氢气还原退火,较高还原性使得晶体内部形成较多的氧空位,在其捕获一个电子后形成了  $\text{F}^+$  心。经中子辐照后钛宝石  $194\text{ nm}$  吸收强度增大,表明辐照使得晶体内部的色心浓度增加,这与蓝宝石晶体在中子辐照后产生的色心浓度增大的结果一致<sup>[8~10]</sup>。对于  $268\text{ nm}$  吸收峰,有人认为也是由  $\text{F}^+$  色心所引起的<sup>[7]</sup>,但从吸收谱可以看出,该吸收峰在辐照后强度降低。一般来讲在中子辐照过程中,由于高速粒子的撞击作用,会使氧离子脱离晶体格点,产生大量的氧空位,使得晶体内部的色心浓

度增加。而如果  $268\text{ nm}$  与  $194\text{ nm}$  对应同一种色心的不同能级跃迁,则当色心浓度增加时对应的不同吸收都应增大。但辐照后吸收谱变化结果与之相反。作者认为  $268\text{ nm}$  吸收峰是与  $\text{Ti}^{4+}$  离子有关的,在辐照过程中,中子与晶体中原子的相互作用形成了自由电子,而  $\text{Ti}^{4+}$  离子在捕获到一个电子后则转化成  $\text{Ti}^{3+}$  离子,使  $\text{Ti}^{4+}$  离子浓度降低,导致辐照后  $268\text{ nm}$  吸收峰强度降低。

辐照前后钛宝石的  $420\text{ nm}$  荧光光谱如图 2 所示,对比辐照前后荧光光谱变化可以看出,中子辐照使得  $420\text{ nm}$  荧光峰强度明显降低,而且峰值的形状也发生明显变化,在  $344\text{ nm}$  处产生了一个较弱的荧光峰,主荧光峰也从辐照前的  $420\text{ nm}$  蓝移至  $414\text{ nm}$  处。根据准分子激光对钛宝石的辐照效应,以及钛宝石的品质因数(FOM)值与  $420\text{ nm}$  荧光强度关系的分析结果可知<sup>[11]</sup>,该处的荧光强度随  $\text{Ti}^{3+}$  离子浓度的升高而降低。钛宝石辐照后  $420\text{ nm}$  荧光峰强度降低表明在中子辐照过程中  $\text{Ti}^{4+}$  离子浓度降低,即  $\text{Ti}^{4+}$  离子转化成  $\text{Ti}^{3+}$  离子,这与钛宝石辐照后  $268\text{ nm}$  吸收强度降低的结果相吻合。钛宝石辐照后的  $420\text{ nm}$  荧光蓝移至  $414\text{ nm}$ ,这可能是受辐照产生的色心影响,对其原有能级结构产生扰动,从而发生荧光峰位置的偏移。

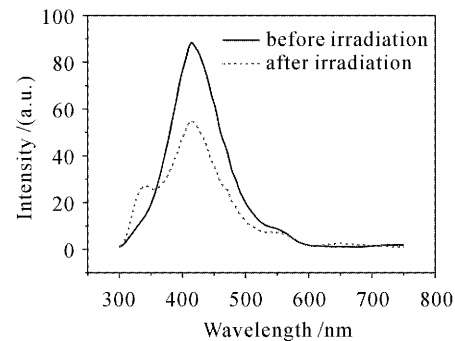


图 2 中子辐照前后钛宝石的  $420\text{ nm}$  荧光发射谱  
Fig. 2  $420\text{-nm}$  emission spectra of Ti-doped sapphire crystals before and after neutron-irradiation

为了进一步确定荧光发射峰对应的激发峰位置,对钛宝石各荧光发射峰的激光谱进行检测,如图 3 中曲线 A 所示: $344\text{ nm}$  发射峰的激发谱中发现  $228\text{ nm}$  及  $252\text{ nm}$  两个激发峰。分别对其荧光发射谱检测,如图 3 中曲线 B,C 所示:在采用两种不同波长进行激发时所检测到的荧光谱基本相同,均出现  $281\text{ nm}$ , $334\text{ nm}$  及  $414\text{ nm}$  三个发光峰。分别检测其激发谱,如图 4 所示,三个发光峰中  $281\text{ nm}$  及

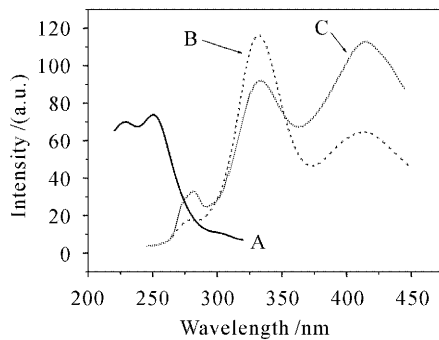


图 3 中子辐照后钛宝石的荧光谱

曲线 A 为 344 nm 荧光的激发谱; B 为采用 228 nm 激发获得的荧光发射谱; C 为采用 252 nm 激发获得的荧光发射谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of Ti-doped sapphire crystals after irradiation

Curve A is excitation spectrum of the 344-nm luminescence;  
Curve B is emission spectrum excited at 228 nm;  
Curve C is emission spectrum excited at 252 nm

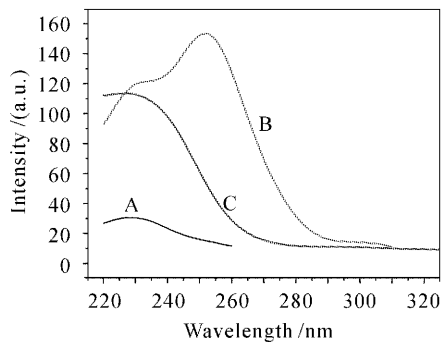


图 4 钛宝石荧光激发谱

曲线 A 为 281 nm 荧光的激发谱; B 为 334 nm 荧光的激发谱; C 为 414 nm 荧光的激发谱

Fig. 4 Excitation spectra of Ti-doped sapphire crystals

Curve A is excitation spectrum of the 281-nm luminescence;  
Curve B is excitation spectrum of the 334-nm luminescence;  
Curve C is excitation spectrum of the 414-nm luminescence

414 nm 对应 228nm 激发, 334 nm 发光对应 252 nm 激发。而这些荧光在未辐照的钛宝石样品中并没有出现。根据中子对蓝宝石晶体辐照结果可知, 钛宝石荧光谱中的 228 nm 及 252 nm 激发峰均是由  $F^+$  色心所引起的, 而在钛宝石 420 nm 荧光发射谱中出现的 344 nm 荧光则可能是色心荧光峰叠加的结果。

钛宝石经中子辐照后的热释光谱如图 5 所示, 当温度加热到 247 °C 时出现一个明显的热释光峰, 其峰值为 3371CPS。由于经辐照后的钛宝石只有一个明显的热释峰, 可采用初始上升法对其陷阱深度进行计算<sup>[12]</sup>, 对热释光曲线的升温部分 (125

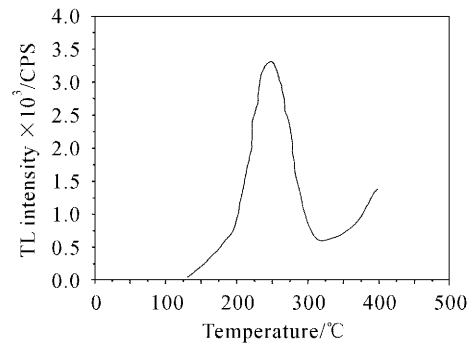
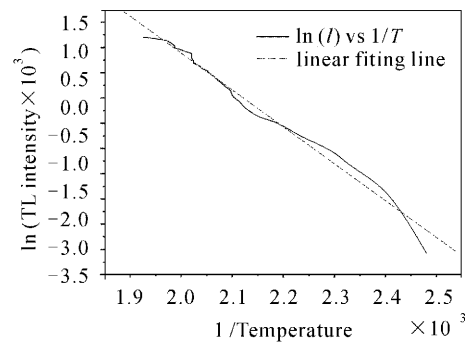


图 5 中子辐照后钛宝石的热释光谱

Fig. 5 Thermoluminescence spectrum of Ti-doped sapphire after neutron-irradiation

图 6 中子辐照钛宝石热释光  $\ln(I)$  与  $1/T$  关系及拟合直线Fig. 6 Thermoluminescence  $\ln(I)$  versus  $1/T$  and linear fitting line of Ti-doped sapphire crystals表 1 中子辐照钛宝石热释光  $\ln(I)$  与  $1/T$  直线拟合参数  
Table 1 Fit parameters of thermoluminescence

$\ln(I)$ versus $1/T$		
Function	$Y = A + B \times X$	
Parameter	Value	Error
A	15.4971	0.29442
B	-7304.41813	139.7853

~247 °C) 作  $\ln(I)$  与  $1/T$  的关系曲线 (其中  $I$  为热释光强度,  $T$  为绝对温度), 采用线性拟合, 如图 6 所示。拟合参数如表 1 所示, 再由式

$$B = -E/k, \quad (1)$$

计算出陷阱深度, 其中  $B$  为线性拟合直线斜率,  $k$  为玻尔兹曼常数 ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}^{-1}$ ),  $E$  为陷阱深度, 计算得陷阱深度为 0.63 eV。与在同样条件下进行中子辐照的蓝宝石的热释光相比<sup>[13]</sup>, 蓝宝石在 150 °C 时为主热释光峰, 而且其强度也比钛宝石热释光峰高四个数量级。钛宝石由于辐照前并未检测到有热释光出现, 对比辐照前后的吸收及荧光谱变化, 可

以推断钛宝石在 247 °C 时的热释光也与辐照产生的色心有关。但由于钛离子对色心能级结构的作用及钛离子的离子猝灭效应,使得辐照后的钛宝石与蓝宝石相比热释光位置变化较大,其强度大幅度降低。

## 4 结 论

钛宝石晶体经过中子辐照后 194 nm 吸收峰强度增加,而 268 nm 吸收峰强度则降低。荧光谱检测中发现辐照使得 420 nm 荧光峰强度明显降低,位置也蓝移至 414 nm 处。分析表明中子辐照过程中钛宝石晶体有  $F^+$  类色心形成,同时  $Ti^{4+}$  离子则转化成  $Ti^{3+}$  离子。将辐照后的钛宝石加热至 247 °C 时有热释光出现,其强度为 3371CPS,采用初始上升法计算出其陷阱深度为 0.63 eV,通过与蓝宝石中子辐照的热释光进行对比发现,该热释光与辐照产生的色心有关,但由于钛离子猝灭效应使得钛宝石比中子辐照的蓝宝石热释光强度低四个数量级。

## 参 考 文 献

- 1 P. F. Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of  $Ti:Al_2O_3$ [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1986, **3**(1):125~133
- 2 W. Koehnerr. Solid-State Laser Engineering [M]. Beijing: Science Press, 2002. 67~70  
W. 克希耐尔. 固体激光工程[M]. 北京:科学出版社, 2002. 67~70
- 3 Antonio Sanchez, Alan J. Stauss, Roshan L. Aggarwal *et al.*. Crystal growth, spectroscopy, and laser characteristics of  $Ti:Al_2O_3$ [J]. *IEEE J. Quantun Electron.*, 1988, **24**(6):995~1002
- 4 R. L. Aggarwal, A. Sanchez, R. E. Fahey *et al.*. Magnetic and optical measurements on  $Ti:Al_2O_3$  crystals for laser applications; concentration and absorption cross section of  $Ti^{3+}$  ions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **48**(20):1345~1347
- 5 Richard C. Powell, George E. Venikouas, Lin Xi *et al.*. Thermal effects on the optical spectra of  $Al_2O_3:Ti^{3+}$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**(2):662~665
- 6 Cheng Guanghua, Yu Lianjun, Wang Yishan *et al.*. Experimental study of all-solid second harmonic and fourth harmonic generation in  $Ti:sapphire$  laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(3):330~334  
程光华,于连君,王屹山等. 高效全固化紫外四倍频激光器的研究[J]. 光学学报, 2003, **23**(3):330~334
- 7 Wei Chen, Honggao Tang, Chaoshu Shi *et al.*. Investigation on the origin of the blue emission in titanium doped sapphire: Is  $F^+$  color center the blue emission center [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(3):317~319
- 8 P. W. Levy. Color centers and radiation-induced defects in  $Al_2O_3$ [J]. *Phys. Rev.*, 1961, **123**(4):1226~1233
- 9 B. D. Evans, M. Stapelbroek. Optical properties of the  $F^+$  center in crystalline  $Al_2O_3$ [J]. *Phys. Rev. B*, 1978, **18**(12):7089~7098
- 10 Fang Peiying, Li Shenghua. Color centers in single crystal  $\alpha-Al_2O_3$ [J]. *Chinese J. Lasers*, 1990, **17**(8):487~490  
方佩莹,李胜华.  $\alpha-Al_2O_3$  晶体的色心[J]. 中国激光, 1990, **17**(8):487~490
- 11 Jiang Chengyong, Zhou Guoqing, Xu Jun *et al.*. Effect of irradiation on Ti-doped sapphire by excimer laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(6):669~672  
蒋成勇,周国清,徐军等. 准分子激光对钛宝石辐照作用的研究[J]. 中国激光, 2004, **31**(6):669~672
- 12 S. W. S. McKeever. Cai Gangang, Wu Fang, Wang Suoting (trans.). Thermoluminescence of Solid[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1993. 83~88  
S. W. S. McKeever 著,蔡干钢,吴方,王所亭译. 固体热释光[M]. 北京:原子能出版社, 1993. 83~88
- 13 Jiang Chengyong. Investigations of laser,  $\gamma$  rays and neutrons irradiation on high-temperature oxide crystals (Doctor's Degree Paper) [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, 2004. 71~77  
蒋成勇. 激光、 $\gamma$ 射线及中子对高温氧化物晶体辐照效应的研究(博士论文)[D]. 上海:中国科学院上海光学精密机械研究所, 2004. 71~77