

文章编号: 0253-2239(2005)05-633-5

## 蓝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, 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:** 研究了中子辐照对蓝宝石( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )单晶体缺陷形成及光学性能的影响,对采用提拉法与温度梯度法生长的蓝宝石晶体进行中子辐照,通过对比辐照前后的吸收及荧光光谱变化,发现辐照使得蓝宝石晶体内形成 F、F<sup>+</sup> 和 F<sub>2</sub><sup>+</sup> 色心缺陷,但不同方法生长的晶体样品中色心浓度差异明显。其中提拉法样品的 F 心浓度要高于温度梯度法样品,而温度梯度法样品中 F<sup>+</sup> 色心浓度要高于提拉法样品。分析表明,这与两种方法生长的晶体中杂质含量差异有关。通过研究辐照后晶体的热致发光谱发现提拉法与温度梯度法生长的蓝宝石晶体分别在 145 °C 与 150 °C 有明显的热致发光出现,采用初始上升法计算出两种方法生长的晶体的热致发光陷阱深度分别为 1.15 eV 及 1.05 eV。

**关键词:** 光学材料; 辐照效应; 蓝宝石; 中子辐照; 色心

中图分类号: TN304 文献标识码: A

## Investigation of Color Centers in Sapphire Induced by Neutrons Irradiation

Jiang Chengyong<sup>1</sup> Zhou Guoqing<sup>2</sup> Xu Jun<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Faculty of Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211  
<sup>2</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

**Abstract:** Neutron-irradiation induced defects formation and optical properties change in sapphire ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) are discussed. Czochralski (CZ) and temperature gradient technique (TGT) grown sapphire crystals are irradiated by neutrons, and F, F<sup>+</sup> and F<sub>2</sub><sup>+</sup> color centers are formed in both crystals according to absorption and fluorescence spectra. But the concentration of color centers is different. Concentration of F<sup>+</sup> center in TGT crystals is higher than that in CZ samples, while the F center concentration in CZ crystals is higher than that in TGT crystal. It is attributed to different impurities concentration of sapphire samples. Obvious thermoluminescence peaks at 145 °C and 150 °C are found in CZ and TGT grown sapphire crystals respectively. With calculation by initial elevation method, thermoluminescence trap depths of two crystal samples are 1.15 eV and 1.05 eV, respectively.

**Key words:** optical materials; irradiation effect; sapphire; neutron irradiation; color center

### 1 引 言

蓝宝石又称白宝石,是  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  最基本的单晶形态。由于其优异的光学、机械性能及化学稳定性而成为最为重要的窗口材料之一<sup>[1]</sup>。早在上世纪六、七十年代人们就开始对蓝宝石在中子辐照下产生色心缺陷进行研究,目前已经对部分因辐照产生色心的能级进行分析与计算,并获得了较好的结果<sup>[2~5]</sup>。但对于高温氧化物单晶来讲,由于所采用的生长方法不同,晶体之间的杂质浓度及微观缺陷

有很大的差异,特别是经辐照后所产生的差异更为明显。因此对采用不同方法生长的单晶体在同样辐照条件下产生的缺陷及光学性质上的差异进行研究有着重要的价值。

本论文对提拉法(丘克拉斯基法,简称 CZ 法)与温度梯度法(Temperature Gradient Technique,简称 TGT 法)生长的蓝宝石晶体在同样条件下进行中子辐照,检测并分析其吸收、荧光及热致发光(Thermoluminescence,简称 TL)谱,对两种样品的差异进行了分析与讨论。

作者简介: 蒋成勇(1975~),男,沈阳市人,宁波大学工学院讲师,博士,主要从事光学材料的制备、缺陷及性能的研究工作。E-mail: jiangchengyong@nbu.edu.cn。

收稿日期: 2004-06-11; 收到修改稿日期: 2004-09-28

### 2 实 验

辐照所采用蓝宝石单晶体分别为提拉法和温度梯度法生长的,两种晶体样品均经过退火处理,经定向切割成 10 mm×10 mm×1 mm 的薄片状样品,呈无色透明状,表面平行(0001),并进行光学检测抛光。

样品辐照过程所采用中子源强度为  $1 \times 10^{12}$  neutron/(s·cm<sup>2</sup>),中子的平均能量为 1.5 MeV,晶体样品辐照时间为 12 h,辐照的总剂量达  $4.32 \times 10^{16}$  neutron/cm<sup>2</sup>。

对辐照后的样品在室温下进行吸收光谱检测,所采用的仪器为 JASCO V-570 UV/VIS/NIR 光谱仪。采用 JASCO FP-6500 荧光光谱仪对样品进行荧光发射谱及荧光激发谱检测。热致发光的检测采用 FJ-427A 热致发光计量仪,测试温度范围为室温至 500 °C,升温速度为 10 °C/s。

### 3 结果与讨论

提拉法与温度梯度法生长的蓝宝石晶体中子辐照前后的吸收光谱如图 1 所示。可以发现经过中子辐照后蓝宝石吸收明显增大。而对比两种样品,提拉法样品吸收增加主要集中在 190~300 nm 紫外波段,而温度梯度法生长的蓝宝石样品从 190~500 nm 的波长都有不同程度的增加。两种样品在 205 nm 都有明显吸收峰出现。为了使辐照引起的吸收增加更加明显,将两种样品辐照后的吸收与辐照前的吸收相减,如图 2 所示。可以清晰地发现辐照使得蓝宝石产生 205 nm,229 nm 和 256 nm 三个较明显的吸收峰。从样品吸收增加幅度来看,提拉法生长的蓝宝石样品的 205 nm 的吸收增加幅度要高于温度梯度法样品,而提拉法的 229 nm 和 256 nm 吸收增加幅度要低于温度梯度法样品。

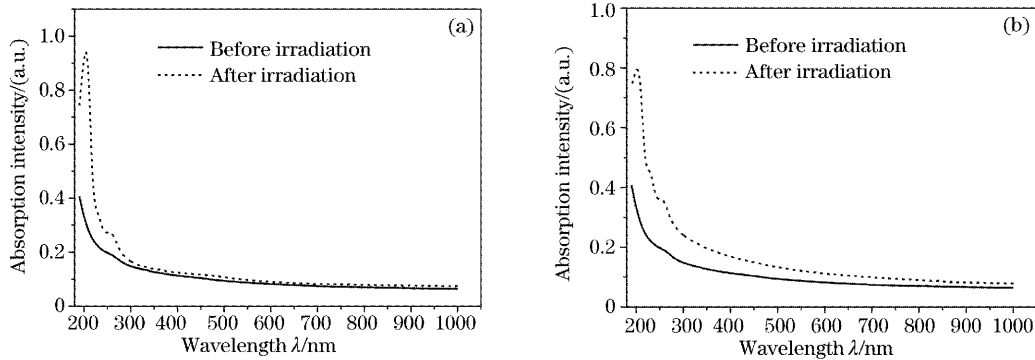


图 1 中子辐照蓝宝石吸收谱(a)提拉法生长样品,(b)温梯法生长样品,中子能量为 1.5 MeV,辐射剂量为  $4.3 \times 10^{16}$  neutron/cm<sup>2</sup>

Fig. 1 Absorption spectra of neutrons irradiated sapphire, (a) grown by CZ method, (b) grown by TGT method. Neutrons power is 1.5 MeV, Irradiation dose is  $4.32 \times 10^{16}$  neutron/cm<sup>2</sup>

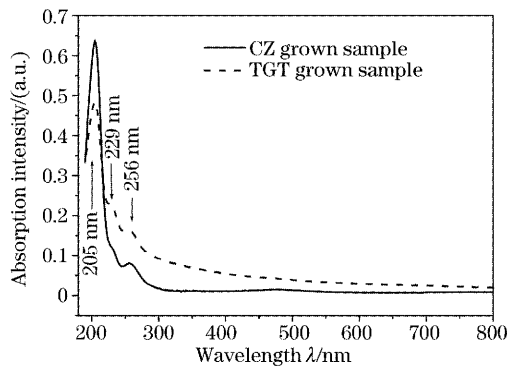


图 2 中子辐照蓝宝石引起的附加吸收  
Fig. 2 Additional absorption of sapphire crystals irradiated by neutrons

对辐照后的蓝宝石晶体进行了荧光光谱的检测。采用波长 256 nm 光对提拉样品的进行激发,检测到 331 nm 和 649 nm 两个荧光峰(如图 3 所示)。

其中 331 nm 的荧光强度要大于 649 nm 荧光峰。分别对两个荧光峰进行激发谱的检测,发现两个荧光峰的激发峰分别为 256 nm 和 538 nm(如图 4)。

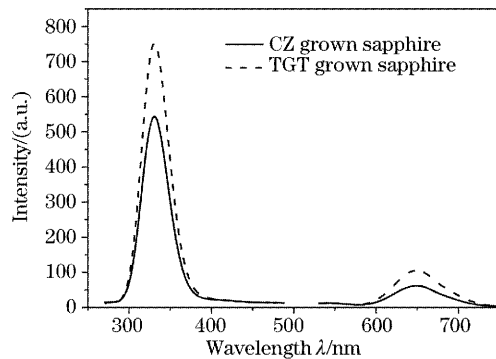


图 3 蓝宝石在 256 nm 光激发下的荧光发射谱  
Fig. 3 Emission spectra of sapphire crystals excited at 256 nm

中256 nm吸收对应331 nm发光,而538 nm吸收对应649 nm发光。对比辐照后的吸收光谱发现538 nm吸收强度很弱而淹没在背底中并没有出现。

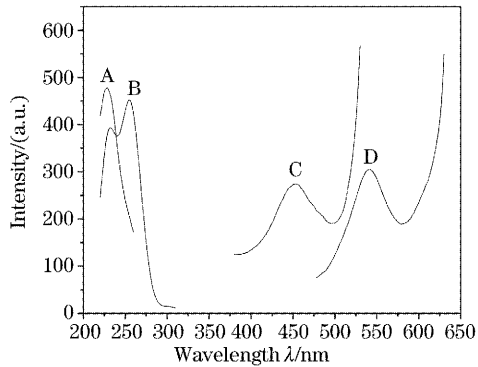


图4 中子辐照蓝宝石的荧光激发谱。(A) 281 nm 荧光激发曲线(强度放大 12 倍), (B) 331 nm 荧光的激发曲线, (C) 452 nm 荧光的激发曲线(强度放大 50 倍), (D) 649 nm 荧光的激发曲线(强度放大 50 倍)

Fig. 4 Excitation spectra of sapphire crystals irradiated by neutrons; (A) excitation curve of 281 nm luminescence (intensity was magnified by 12; (B) excitation curve of 331 nm luminescence; (C) excitation curve of 452 nm luminescence (intensity was magnified by 50); (D) excitation curve of 649 nm luminescence (intensity was magnified by 50)

对样品采用 228 nm 光进行激发时可以检测到 281 nm, 331 nm 和 548 nm 有荧光产生(如图 5 所示), 由上述可知 331 nm 是与 256 nm 吸收峰相对应的。通过对其余的两个荧光峰激发谱的检测, 发现 548 nm 发光的激发峰位于 452 nm, 对比吸收谱可知此峰也与 538 nm 吸收峰一样淹没在吸收背底线内。而采用 256 nm 激发所检测到的 649 nm 发射峰因检测仪器的倍频效应而淹没在背底中无法显示出(图中已将相关部分曲线删除)。

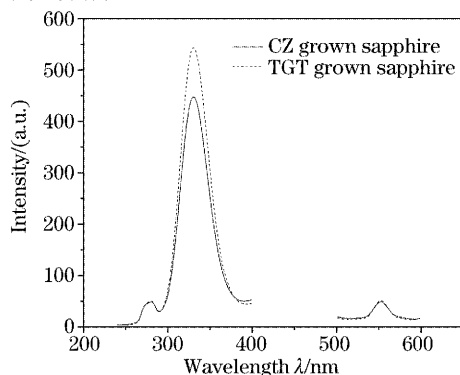


图5 蓝宝石在 228 nm 激发下的荧光发射谱  
Fig. 5 Emission spectra of sapphire crystals excited at 228 nm

同样在温度梯度法生长的蓝宝石吸收谱中, 也发现了 205 nm, 229 nm 和 256 nm 吸收峰, 有其荧光发射谱及激发谱中, 也发现了 281 nm, 331 nm, 548 nm 及 649 nm 荧光发射峰, 以及没有在吸收谱中出现的 538 nm 及 456 nm 激发峰。与提拉法样品不同的是, 温度梯度法蓝宝石的 331 nm 和 649 nm 荧光峰强度略大于提拉法样品。

人们通过对于蓝宝石色心的多年研究已经初步建立起 F 心及 F<sup>+</sup> 心的能级结构。一般认为蓝宝石晶体的 228 nm 及 256 nm 吸收峰是由 F<sup>+</sup> 心所引起的, 而 205 nm 吸收峰则是由 F 心引起的。方佩莹等人<sup>[6]</sup>在对蓝宝石晶体低剂量中子辐照时, 检测到了 203 nm、256 nm、302 nm 和 450 nm 吸收峰以及分别对应的 410 nm、330 nm、515 nm 和 580 nm 发光。本实验与之不同的是并没有发现 302 nm 吸收峰, 而且 450 nm 吸收峰(本实验为 452 nm)所对应的发光峰位于 548 nm, 比方佩莹等人所报道的发光峰向短波处移动了 32 nm, 这可能是由晶体间的差异以及辐照条件不同而形成的。本实验从蓝宝石中测得的吸收峰(激发)及与之对应的荧光发射峰列于表 1。

表 1 中子辐照蓝宝石的吸收峰和发射峰

Table 1 Absorption and emission peak of sapphire irradiated by neutrons

Absorption /nm	Emission /nm	Color center
205		F
228	281	F <sup>+</sup>
256	331	F <sup>+</sup>
452	548	F <sup>2+</sup>
542	649	

从两种不同方法生长的蓝宝石辐照后的光谱来看, 辐照所产生的色心种类基本相同, 但浓度有较大差异, 由于两种方法生长的蓝宝石样品尺寸相同, 而产生荧光的强度与色心浓度有直接关系。根据 Smakula 公式<sup>[7]</sup>通过对吸收曲线积分面积来计算出色心浓度, 计算结果表明温度梯度法生长的蓝宝石样品 205 nm 吸收峰积分面积为提拉法样品面积的 87%, 而对于 256 nm 吸收肩峰, 由于吸收峰形不完整, 所以对两种样品的 256 nm 所对应的 331 nm 荧光发射峰进行积分(采用图 3 荧光曲线), 计算结果表明提拉法样品荧光峰面积为温度梯度法样品荧光峰面积的 76.5%。由此可见, 两种不同方法生长蓝宝石晶体在同样条件下进行中子辐照, 所产生的色心浓度却不同, 其中提拉法产生的 F 色心浓度要高于温度梯度法 F 色心浓度, 而温度梯度法 F<sup>+</sup> 色心浓度

要高于提拉法样品的  $F^+$  色心浓度。

在同样条件下进行中子辐照,形成的氧空位应差异不大,而两种不同色心浓度的差异则可能与捕获的电子数目有关。虽然这两种方法生长的晶体其杂质含量已经很低(小于  $10^{-6}$ ),但杂质浓度的微小差别对辐照后所产生缺陷就会产生很大的影响。温度梯度法由于工艺上优势,其生长出的晶体中杂质浓度要略低于提拉法生长的晶体<sup>[8]</sup>,辐照时中子与杂质离子作用时产生的电子浓度要低于提拉法晶体,因此温度梯度法生长的蓝宝石晶体中氧空位捕获电子的几率则低于提拉法样品,也就是说提拉法晶体更易于捕获到电子,所以最终导致温度梯度法蓝宝石的  $F^+$  色心浓度较高,而提拉法样品的  $F$  色心浓度较高。

对辐照后的蓝宝石晶体进行了热致发光检测,其热致发光谱如图 6 所示。对于两种方法生长的蓝宝石晶体经过中子辐照后,都引入了一个明显的热致发光峰,但两种样品的峰值位置稍有差异,其中提拉法样品的峰值位于  $145\text{ }^\circ\text{C}$ ,而温度梯度法的样品峰值位于  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ,考虑到测量仪器误差的影响,可以推断两种样品的热致发光峰对应同一种缺陷的电子陷阱,从热致发光的强度来看,温度梯度法样品的该缺陷浓度要高于提拉法样品。

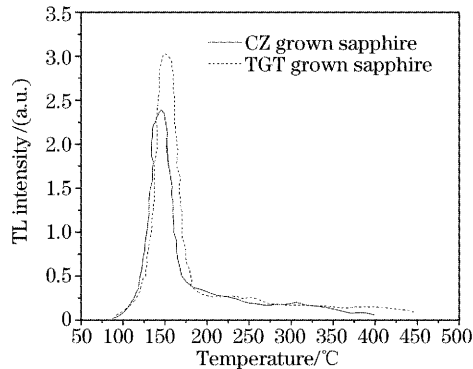


图 6 蓝宝石热致发光谱

Fig. 6 Thermoluminescence spectra of sapphire crystals

Lin 等<sup>[9]</sup>在蓝宝石的热致发光谱中,发现了  $169.8\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $222.2\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $300.6\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $350.6\text{ }^\circ\text{C}$  和  $244.8\text{ }^\circ\text{C}$  五个发光峰,其中  $169.8\text{ }^\circ\text{C}$  峰最为明显,而后四个发光峰强度很低,并认为这五个发光峰都是由蓝宝石色心所引起的,在对掺 Mn 的蓝宝石经中子辐照的报道中,也产生了以  $154\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $201\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $226\text{ }^\circ\text{C}$  和  $288\text{ }^\circ\text{C}$  发光峰,其中以  $226\text{ }^\circ\text{C}$  的发光强度最高。Kozo Atobe 等<sup>[10]</sup>在对蓝宝石晶体进行中子辐照后进行热致发光的检测,发现了  $145\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $180\text{ }^\circ\text{C}$  和  $270\text{ }^\circ\text{C}$

热致发光峰,并将  $145\text{ }^\circ\text{C}$  归结于  $F^+$  心。张纯祥等<sup>[10]</sup>在经  $\beta$  及  $\gamma$  射线辐照的蓝宝石中  $207\text{ }^\circ\text{C}$  处检测到热致发光。

实验结果中的  $145\text{ }^\circ\text{C}/150\text{ }^\circ\text{C}$  热致发光峰在 Kozo Atobe 及 Lin 中子辐照的结果也同样出现,但与之不同的是本实验除了该峰外没其它明显的热致发光出现,为了进一步确定所对应缺陷的种类,对热致发光谱进行解谱分析。对于固体的热致发光来讲,每一个热致发光出现都对应着电子从其陷阱中的释放与复合。采用初始上升法<sup>[12]</sup>对陷阱深度进行计算,热致发光强度与温度的关系如式 1 所示:

$$I = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

其中  $A$  为常数,  $T$  为绝对温度,  $E$  为陷阱深度,  $k$  为玻尔兹曼常量,选取热致发光曲线的升温部分 ( $85\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ ),由(1)式可得(2)式,由此作  $\ln(I)$  与  $1/T$  的曲线,如图 7 所示。对其进行线性拟合[(3)式],根据直线斜率可以求得两样品热致发光所对应的陷阱深度。具体拟合参量及计算结果如表 2 所示。

$$\ln(I) = -\frac{E}{k} \frac{1}{T} + A', \quad (2)$$

$$Y = C + DX. \quad (3)$$

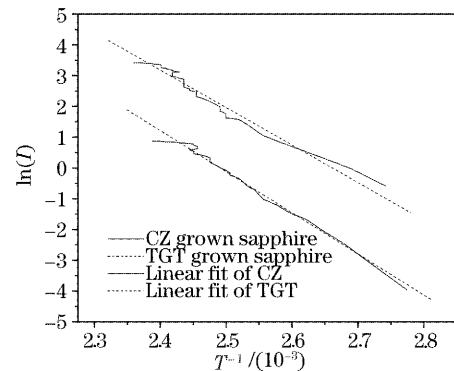


图 7 中子辐照蓝宝石热致发光的线性拟合

Fig. 7 TL linear fit of sapphire crystals irradiated by neutrons

表 2 中子辐照蓝宝石热致发光的拟合参数量

Table 2 Fit parameters of TL fit lines

		Value	Error	$E / \text{eV}$
CZ	C	33.26776	0.69326	1.15
	D	-13355.64096	276.55331	
TGT	C	32.4343	0.76847	1.05
	D	-12188.5986	312.0413	

从以上计算的结果来看,两种样品产生热致发光的陷阱深度分别为  $1.15\text{ eV}$  和  $1.05\text{ eV}$ ,略低于张泽纯等对  $207\text{ }^\circ\text{C}$  热致发光峰的陷阱深度(激活能)  $1.23\text{ eV}$ 。由缺陷结构及热致发光的复杂性来看,仅

仅从热致发光曲线及所计算的陷阱深度尚不能确定其是由哪种色心所引起的,但对比蓝宝石的吸收及荧光光谱,认为其产生热致发光的电子陷阱不应仅由一种色心所引起,可能与 F 心及  $F^+$  心都有关,但进一步证实还需与其它测试手段相结合。

## 4 结 论

在同样的中子辐照条件下,提拉法与温度梯度法所生长的蓝宝石晶体中均产生了 F、 $F^+$  及  $F_2^+$  型色心,但不同类型的色心在不同方法生长的样品中的浓度也不一样。其中对于 F 心来讲,提拉法的浓度要高于温度梯度法浓度,而温度梯度法  $F^+$  色心浓度要高于提拉法样品的浓度。不同方法生长的蓝宝石的色心浓度的差异可能与晶体杂质含量有关,温度梯度法样品中杂质浓度低于提拉法生长的晶体,辐照时中子与杂质离子作用时产生的电子浓度较低,因此温度梯度法生长的蓝宝石晶体中氧空位捕获电子的几率则低于提拉法样品,最终导致温度梯度法蓝宝石的  $F^+$  色心浓度较高,而提拉法样品的 F 色心浓度较高。当提拉法蓝宝石加热至 145 °C,温度梯度法的 150 °C 都有明显的热致发光出现,采用初始上升法计算出其陷阱深度分别为 1.15 eV 及 1.05 eV。其产生原因很可能由 F 及  $F^+$  心共同作用所引起的。

## 参 考 文 献

- 1 Nils C. Fernelius, George A. Graves. Characterization of candidate laser window materials[C]. *Proc. SPIE*, 1981, **297**: 188~195
- 2 Wang Li, Yang Jian, Huang Liu. BBO crystal optical parametric amplifier of a narrow linewidth, ns tunable pulse Ti:sapphire laser on injection-seeded[J]. *Chin. J. Lasers*, 2002, **A29**(2): 104~106 (in Chinese)
- 3 王 丽,杨 建,黄 骢. 纳秒级窄线宽脉冲钛宝石激光注入 BBO 晶体光参量放大器[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(2): 104~106
- 3 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
- 4 Turner T. J., Crawford J. H.. Nature of the 6.1-eV band in neutron irradiated  $Al_2O_3$  single crystals[J]. *Phys. Rev. (B)*, 1976, **13**(4): 1735~1740
- 5 B. G. Draeger, G. P. Summers. Defects in unirradiated  $\alpha-Al_2O_3$ [J]. *Phys. Rev. (B)*, 1979, **19**(2): 1172~1177
- 6 Fang Peiyong, Li Shenghua. Color centers in  $\alpha-Al_2O_3$  crystals[J]. *Chin. J. Laser*, 1990, **17**(8): 487~490 (in Chinese)
- 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
- 7 Fang Shujin, Zhang Qiren. *Color Center Physics of Crystal* [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1989. 17~19 (in Chinese)
- 方书淦,张启仁. 晶体色心物理学[M]. 上海:上海交通大学出版社,1989. 17~19
- 8 Xu Weijian. *Research of Color Centers and Impurities of Large Size Sapphire* [D]. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Science, 1996. 21~25 (in Chinese)
- 徐建卫. 温梯法大尺寸蓝宝石晶体色心和杂质的研究[D]. 中国科学院上海光学精密机械研究所,1996. 21~25
- 9 Lin Libin, Luo Daling, Zhang Chunxiang *et al.*. Defects in sapphire: Mn induced by neutron irradiation [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (B)*, 1998, **141**: 450~454
- 10 Kozo Atobe, Masuo Nakagawa, Moritami Okada. Recombination luminescence in reactor and 14 Mev neutron irradiated  $Al_2O_3$ [J]. *J. Luminescence*, 1998, **40/41**: 317~318
- 11 Zhang Chunxiang, Lin Libin, P. L. Leung *et al.*. Thermoluminescence and optical stimulated luminescence of undoped  $\alpha-Al_2O_3$  single crystals[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **52**(1): 291~295 (in Chinese)
- 张泽纯,林理彬,梁宝璠等.  $\alpha-Al_2O_3$  单晶的热致发光和光释光特性[J]. *物理学报*, 2004, **52**(1): 291~295
- 12 S. W. S. McKeever. *Thermoluminescence of Solid* [M]. Cai Gangang, Wu Fang, Wang Suoting transl., Beijing: Atomic Energy Press, 1993. 83~84 (in Chinese)
- S. W. S. McKeever. 固体热释光[M]. 蔡干钢,吴 方,王所亭译,北京:原子能出版社,1993. 83~84