

# $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 单晶的三维热释发光谱研究\*

张纯祥<sup>1)</sup> 林理彬<sup>2)</sup> 唐 强<sup>1)</sup> 罗达玲<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 中山大学物理系, 广州 510275)

<sup>2)</sup> 四川大学辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064)

(2003 年 9 月 2 日收到, 2004 年 2 月 27 日收到修改稿)

测量了  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 单晶中子辐照前后的三维热释发光谱. 观察到  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 单晶  $\gamma$  射线照射后测量的三维热释发光谱中, 峰温在 350℃ 波长为 680nm 处有一宽发光峰, 这可能与 Mn<sup>2+</sup> 离子有关. 波长为 695nm 峰温在 170℃ 和 350℃ 的线状光谱, 叠加在 680nm 宽发光峰上, 是 Cr<sup>3+</sup> 离子的发光谱线, 其中可能有 Mn<sup>4+</sup> 离子的贡献. 与纯  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的热释发光谱相比, 掺入 Mn 杂质后,  $\gamma$  射线照射的三维热释发光谱中完全地抑制了波长为 416nm 的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 F 心发光峰. 经 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup> 中子注量辐照和退火后,  $\gamma$  射线照射后测量的三维热释发光谱中, 在 150℃ 出现了波长为 416 和 695nm 的发光峰, 以及在 250℃ 波长为 680 和 695nm 的发光峰, 其中 695nm 新发光峰的强度略超过了中子辐照前  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 在 350℃ 波长为 695nm 的发光峰, 说明中子辐照产生了大量浅陷阱能级和 F 心. 然而, 经 10<sup>18</sup> cm<sup>-2</sup> 中子注量辐照和退火后,  $\gamma$  射线照射后测量的三维热释发光谱中, 出现了峰温 150℃, 190℃ 和 250℃ 波长为 520nm 的 Mn<sup>2+</sup> 离子发光峰, 以及 300℃ 波长为 680 和 695nm 的 Cr<sup>3+</sup> (或 Mn<sup>4+</sup>) 的发光峰, 表明增高中子注量的辐照, 产生了温度为 190℃, 250℃ 和 300℃ 深陷阱能级和 F 心, 并使 Mn<sup>2+</sup> 离子发光峰明显加强.

关键词:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn, 三维发光谱, 缺陷结构, 发光机理

PACC: 7860K, 7630M

## 1. 引 言

人工方法制备掺杂的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体, 已有多年的历史. 其中, 掺入过渡金属离子的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的热和光学特性, 更加引人注目. 虽然人们对这些晶体中缺陷有一定的了解, 但受中子辐照后产生的缺陷和阳离子价态的变化, 以及复合中心发光等复杂问题, 仍缺乏研究. Lin 等人<sup>[1, 2]</sup> 曾用热释光、电子顺磁共振 (EPR) 和正电子湮没等方法研究了掺 Mn 的蓝宝石经中子辐照产生的缺陷与 Mn 价态的关系. 实验观测到中子辐照后, 产生新的 154℃ 发光峰, 认为辐射产生了新的 F 心和邻近的 Mn 离子形成聚合物, 即在 EPR 谱中所看到的 [Mn<sup>2+</sup>-F] 聚合物.

热释光发光特性对材料中的杂质和缺陷结构非常敏感, 同种基质中掺入杂质的成分、浓度和价态的变化, 会引起热释光发光谱和辐射剂量特性的很大改变<sup>[3]</sup>. 热释光材料的发光是多个量子态同时存在

的复杂系统, 这一系统中任一杂质能级或价态的变化都会导致发光特性的改变. 热释光材料常常包含多种类型缺陷和发光中心, 它们对发光峰温和发光波长有很大的影响. 常规的热释光发光曲线是采用蓝色宽带滤光片和宽光谱响应的光电倍增管测量的, 是各种不同波长的热释光的累加. 若加热发光过程中发射多种波长的光谱时, 它们又分别在不同的温度下发光, 则常规热释光仪所测到的发光曲线, 不能完全反映相关真实的物理过程. 测量热释光三维发光谱, 即在加热过程中同时测定不同温度和波长下的发光强度, 便可同时得到温度和波长与发光强度的三维图谱, 其结果有助于研究发光中心和缺陷结构的关系, 为研究热释光发光机理和缺陷结构提供重要的手段<sup>[4, 5]</sup>.

本工作用热释光三维光谱方法, 测量  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 单晶中子辐照前后发光光谱的变化, 探讨热释发光谱与晶体中缺陷结构、发光中心和 Mn 价态的关系, 发现中子辐照后的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 单晶, 产生了新

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10275100) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20020558015) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: stszex@zsu.edu.cn

的缺陷结构和 F 心,并和邻近的 Mn 离子形成的缺陷复合体产生了新发光带。

## 2. 材料与方法

实验所用样品均为用火熔法制成的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 单晶,切割成 5mm × 5mm 大小,厚度约为 1.5mm.经 Engle II Micro-XRF 装置进行 x 射线荧光分析,除 Mn(0.5%) 外其他主要杂质为 Fe 369 ppm, Cr 347ppm.

样品是在反应堆上进行混合型中子辐照,其热中子平均能量为 0.023eV,快中子平均能量为 2MeV,注量为 10<sup>17</sup>—10<sup>18</sup> cm<sup>-2</sup>.辐照后样品变成茶色<sup>[6]</sup>.

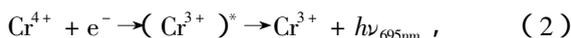
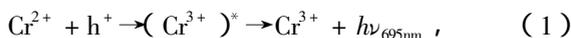
在测量三维发光谱前,样品在空气中加热至 600℃保温 15min,缓慢冷却至室温,然后用 <sup>60</sup>Co 的  $\gamma$  射线照射 1000Gy 的吸收剂量后测量其三维发光谱.

热释光三维发光谱是用计算机控制的线性升温方法,升温速率选在 5℃/s,升温范围由室温至 500℃.样品加热后发出的光,经加热盘上方的聚光镜聚焦到光谱仪上,用 CCD 测量.测量的波长范围为 200—800nm,分辨率约为 3nm,全部测量数据用计算机获取和处理,以得到三维发光谱图.

## 3. 实验结果与讨论

### 3.1. $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 单晶的三维发光谱

图 1 和图 2 给出中子辐照前  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 经  $\gamma$  射线照射的三维热释发光谱和等高线图.从图中可看到温度在 350℃,有一峰值波长为 680nm 的宽带发光峰和 695nm 线状发光谱.此外,在 170℃有 695nm 很弱的发光谱线.图 1 和图 2 中 695nm 的线状发光峰是 Cr<sup>3+</sup> 产生的,Cr<sup>3+</sup> 在晶格中取代 Al<sup>3+</sup> 离子,不需要电荷补偿.测量热释光三维发光谱前  $\gamma$  射线的辐照,可使 Cr<sup>3+</sup> 成为电子陷阱(Cr<sup>2+</sup>)或空穴陷阱(Cr<sup>4+</sup>),受热激发后,发光过程如下<sup>[7]</sup>:



式中 (Cr<sup>3+</sup>)<sup>\*</sup> 表示 Cr<sup>3+</sup> 离子的 <sup>2</sup>E 激发态,发光为 <sup>2</sup>E → <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 之间的能级跃迁,h<sup>+</sup> 表示受热激发释放的空穴.

因  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 晶体中 Mn 直接置换 Al 离子后

形成八面体结构,从 EPR 谱和原子吸收光谱中可以看到,Mn 离子在晶格场中有 Mn<sup>2+</sup>,Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 等多种价态<sup>[2]</sup>.但因 Mn<sup>4+</sup>(3d<sup>3</sup>) 外层电子数与 Cr<sup>3+</sup>(3d<sup>3</sup>) 相同,所以同样存在 <sup>2</sup>E → <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 之间的能级跃迁,由于高电荷态的 Mn<sup>4+</sup> 晶格场比 Cr<sup>3+</sup> 更强,其晶格振动也比 Cr<sup>3+</sup> 强<sup>[8]</sup>,从而可能形成波长与 Cr<sup>3+</sup> 相近但谱线较宽的发光峰.Ceschwind 等人<sup>[9]</sup>在实验中观察到温度在 77K 时, $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn<sup>4+</sup> 单晶的荧光谱中,Mn<sup>4+</sup> 有 14866 和 14786cm<sup>-1</sup> 两条发光谱线,因此,695nm 的线状发光峰亦可能有 Mn<sup>4+</sup> 的贡献,因其波长与 Cr<sup>3+</sup> 非常接近,从谱线中很难将它们区分开来.此外,Mn<sup>2+</sup>(d<sup>5</sup>) 的发生与基质的晶格场有密切关系,通常发射宽带光谱,颜色可由绿色至深红色,在四面体的晶格场中(弱晶格场),通常发绿色光(约为 500nm),而在八面体晶格场中(强晶格场),一般发橙色至红光<sup>[9]</sup>.Zhang 等人<sup>[10]</sup>在 MgSO<sub>4</sub>:Mn 的研究中,观察到 Mn 发光带的中心波长约在 680nm.Lin 等人<sup>[2]</sup>用热释光研究掺 Mn 的蓝宝石经中子辐照产生的缺陷与热释光的关系时,观测到中子辐照前的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 热释光发光曲线 320℃ 发光峰温,这与  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 三维发光谱中 350℃ 发光峰温相近,这表明图 1 和图 2 所示的 350℃,680nm 发光带与 Mn 离子有关.

图 3 和图 4 给出纯  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的三维发光谱和等高线图,可以看出主要发光峰温约为 200℃,波长为 416nm<sup>[11]</sup>,同时还可看到极微弱的 695nm 的 Cr<sup>3+</sup> 发光谱,峰温略高于 200℃.比较图 1 和图 2 与图 3、图 4,可以看出,当掺入 Mn 和 Cr 杂质时,大大改变了  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的缺陷结构,完全抑制了纯  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶 420nm 的 F 心的发光峰.

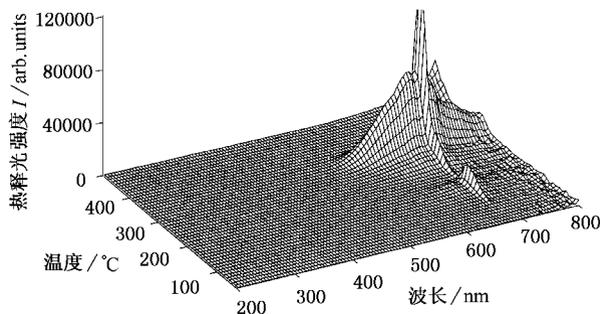


图 1  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 单晶的三维热释发光谱 <sup>60</sup>Co 的  $\gamma$  射线照射剂量为 1000Gy,升温速率为 5℃/s.

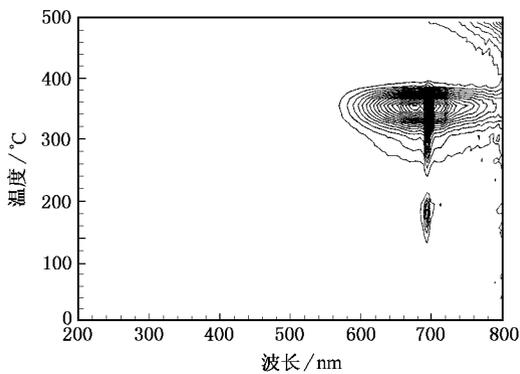


图2  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Mn}$  单晶的三维热释发光谱的等高线图  $^{60}\text{Co}$  的  $\gamma$  射线照射剂量和升温速率同图 1

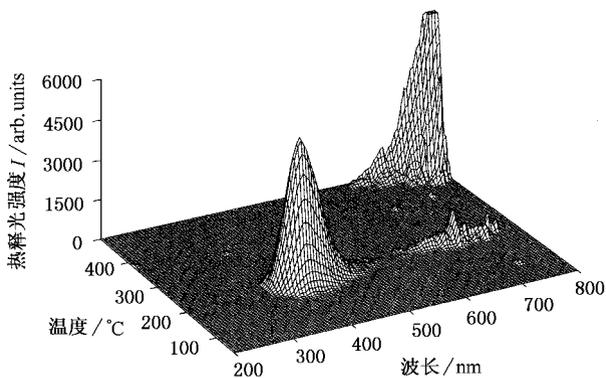


图3 纯  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  单晶的三维热释发光谱  $^{60}\text{Co}$  的  $\gamma$  射线照射剂量和升温速率同图 1

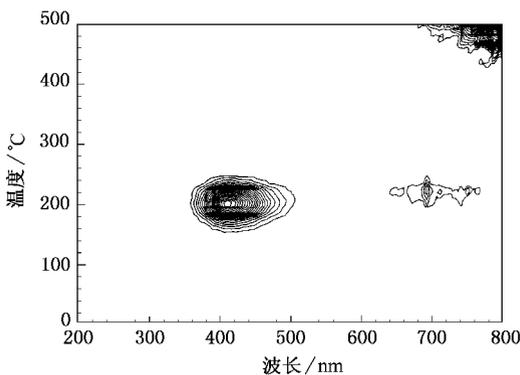


图4 纯  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  单晶的三维热释发光谱的等高线图  $^{60}\text{Co}$  的  $\gamma$  射线照射剂量和升温速率同图 1

### 3.2. 中子辐照 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Mn}$ 三维发光谱

#### 3.2.1. $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 中子注量辐照

经  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  中子注量辐照后的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Mn}$  单晶,再经  $500^\circ\text{C}$  退火,然后用  $^{60}\text{Co}$  的  $\gamma$  射线照射,照

射剂量为  $1000\text{Gy}$ ,数小时后测量三维发光谱.图 5 和图 6 给出  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  中子注量辐照后的三维发光谱和等高线图.

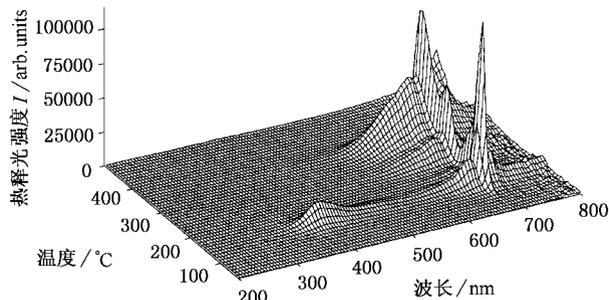


图5  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  中子注量辐照后  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Mn}$  单晶的三维热释发光谱  $^{60}\text{Co}$  的  $\gamma$  射线照射剂量和升温速率同图 1

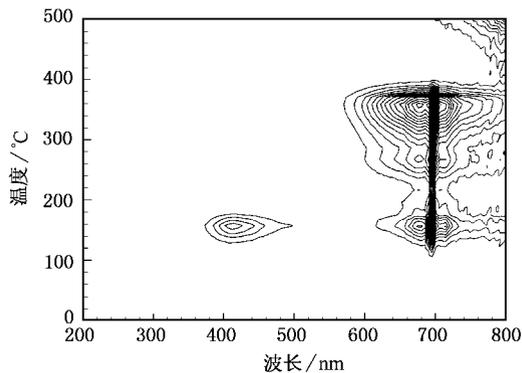


图6  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  中子注量辐照后  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Mn}$  单晶的三维热释发光谱的等高线图  $^{60}\text{Co}$  的  $\gamma$  射线照射剂量和升温速率同图 1

比较图 1 与图 5 可看出,中子辐照产生了温度为  $150^\circ\text{C}$  波长为  $416, 680$  和  $695\text{nm}$  的新发光峰.其中温度为  $150^\circ\text{C}$  波长为  $416\text{nm}$  的发光峰,是人们所熟悉的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体中阳离子空位俘获一个电子产生  $\text{F}^+$  心与电子复合为  $\text{F}$  心的发光.温度为  $150^\circ\text{C}$  波长为  $695\text{nm}$  的新发光峰与  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Mn}$  有关,它的发光强度稍大于温度为  $350^\circ\text{C}$  波长为  $695\text{nm}$  的发光峰.显然,  $150^\circ\text{C}$  发光带是中子辐照后产生的新陷阱能级,与  $\text{F}$  心的发光中心有关.此外,辐照还产生了温度为  $250^\circ\text{C}$  波长为  $680$  和  $695\text{nm}$  的新发光峰.

#### 3.2.2. $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 中子注量辐照

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Mn}$  样品经  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  中子注量辐照后,再经  $500^\circ\text{C}$  退火,然后用  $^{60}\text{Co}$  的  $\gamma$  射线照射,照射剂量为  $1000\text{Gy}$ ,数小时后测量的三维发光谱如图 7 和图 8 所示.  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  中子注量辐照后,除产生了温度在  $150^\circ\text{C}$  波长为  $416, 680$  和  $695\text{nm}$  的发光峰外,

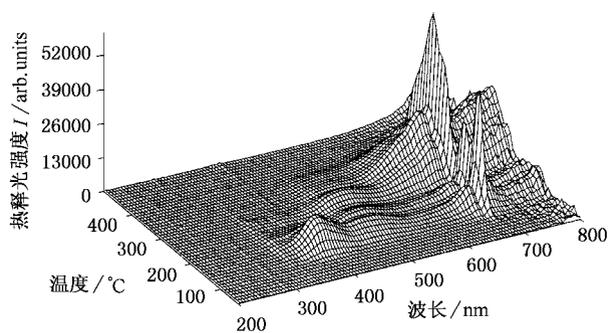


图 7  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  中子注量辐照后的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 单晶的三维热释发光谱  $^{60}\text{Co}$  的  $\gamma$  射线照射剂量和升温速率同图 1

因此,在三维发光谱图中,新出现了约 500nm 的  $\text{Mn}^{2+}$  发光峰.只有在足够高的中子注量辐照时,才能明显地观察到  $\text{Mn}^{2+}$  发光峰.因为增加中子注量的辐照,  $\text{Mn}^{3+}$  离子浓度有明显增加,因此  $\text{Mn}^{2+}$  发光概率增加,同时温度为 150°C 波长为 695nm 的  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  的发光峰相对强度减小.在更高的中子注量辐照后,温度为 150°C 波长为 416nm 的 F 心发光强度变化不明显,而大大地增加  $\text{Mn}^{2+}$  发光强度,可能是 F 心与  $\text{Mn}^{2+}$  之间相距很近,它们之间形成  $\text{Mn}^{2+}$ -F 心缺陷复合体,增强了  $\text{Mn}^{2+}$  的发光.

## 4. 结 论

中子辐照前的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 单晶,由于同时存在 Mn 和 Cr 杂质, $\gamma$  射线照射的三维热释发光谱中,出现了温度为 350°C 中心波长为 680nm 宽波长发光带,这可能与  $\text{Mn}^{2+}$  离子发光有关,而温度为 170°C 和 350°C 波长为 695nm 的线状光谱,叠加在宽发光峰上,这是  $\text{Cr}^{3+}$  离子的发光谱线,也可能包含  $\text{Mn}^{4+}$  发光的贡献,但因它们发光峰波长非常接近,难于将它们区分开来. Mn 和 Cr 杂质的掺入,大大地抑制了纯  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 416nm 波长的 F 心的发光峰,表明 Mn 离子和  $\text{Cr}^{3+}$  离子都是发光中心,它们的存在使 F 心发光概率大大减小,因而抑制了 416nm 波长的发光谱.当受到高中子注量辐照后,中子的辐射损伤在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 单晶中产生了新的空位,形成新的 F 心,从而出现了温度为 150°C 波长为 416nm 的新发光峰.更高中子注量辐照还出现了多个温度的 500nm  $\text{Mn}^{2+}$  发光峰,以及  $\text{Mn}^{2+}$ -F 心发光带,说明中子辐照使缺陷结构发生变化,产生了新的陷阱能级和 F 心,以及  $\text{Mn}^{2+}$ -F 聚合物.由于  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 单晶中含有微量的 Fe 杂质,它在三维发光谱中的作用还有待进一步研究.本工作还表明热释光三维发光谱是研究陷阱结构和发光机理的有效方法.

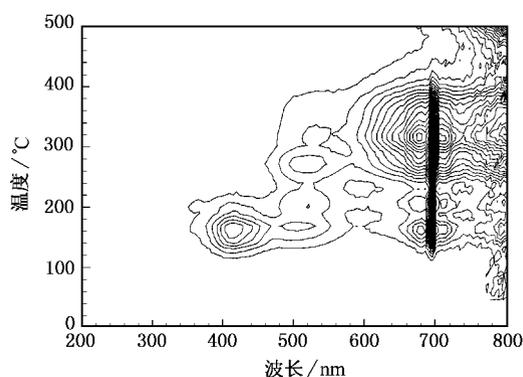
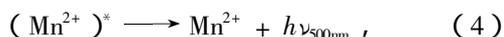
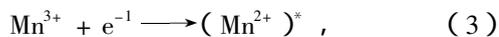


图 8  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  中子注量辐照后  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn 单晶的三维热释发光谱的等高线图  $^{60}\text{Co}$  的  $\gamma$  射线照射剂量和升温速率同图 1

还明显地出现了峰温在 150°C, 200°C 和 250°C, 波长为 500nm 的新发光峰,这是  $\text{Mn}^{2+}$  离子的发光峰<sup>[12]</sup>. Lin 等人在文献[1]中指出,中子辐照后  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  离子的浓度减小,而  $\text{Mn}^{3+}$  离子浓度有明显增加.作者认为, $\gamma$  射线照射后,三维发光谱测量时样品需要加热,使陷阱能级俘获的电子激发到导带,再与  $\text{Mn}^{3+}$  离子复合,则



- [1] Lin L B, Luo D L, Zhang C X and Lu T C 1998 *Nucl. Instr. Methods B* **141** 450  
 [2] Lin L B et al 1996 *Appl. Radiat. Isot.* **47** 1523  
 [3] Zhang C X, Tang Q and Luo D L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2881 (in Chinese) 张纯祥、唐强、罗达玲 2002 物理学报 **51** 2881 ]

- [4] Zhang C X, Chen L X, Tang Q, Luo D L and Qiu Z R 2000 *Radiat. Meas.* **32** 123  
 [5] Zhang C X, Tang Q and Luo D L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2072 (in Chinese) 张纯祥、唐强、罗达玲 2000 物理学报 **49** 2072 ]  
 [6] Lin L B, Zhang Y Y and Lu T C 1996 *J. Sichuan Univ. (Natur.*

- Ed. )33 46( in Chinese ] 林理彬、张一云、卢铁成 1996 四川大学学报(自然科学版)33 46 ]
- [ 7 ] McKeever S W S, Moscovitch M and Townsend P D 1995 *Thermoluminescence Dosimetry Materials : Properties and Uses* ( Ashford , UK : Nuclear Technology Publishing )
- [ 8 ] Blasse G and Grabmaier B C 1994 *Luminescent Materials*( Berlin : Springer )
- [ 9 ] Ceschwind S , Kisliuk P , Klein M P , Remeika J P and Wood W L 1962 *Phys. Rev.* **126** 1684
- [ 10 ] Zhang C X , Leung P L , Tang Q , Luo D L and Stokes M J 2001 *J. Phys. D :Appl. Phys.* **34** 1533
- [ 11 ] Zhang C X *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 291( in Chinese ] 张纯祥 等 2004 物理学报 **53** 291 ]
- [ 12 ] Jassemnejad B , Abbundi R J , Brown M D and McKeever S W S 1988 *Phys. Stat. Sol. ( a )* **108** 753

## Study on 3D thermoluminescence spectra in sapphire :Mn<sup>\*</sup>

Zhang Chun-Xiang<sup>1)†</sup> Lin Li-Bin<sup>2)</sup> Tang Qiang<sup>1)</sup> Luo Da-Ling<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>( Department of Physics , Zhongshan University , Guangzhou 510275 , China )

<sup>2)</sup>( Key Laboratory of Radiation Physics and Technology , Ministry of Education of China , Sichuan University , Chengdu 610064 , China )

( Received 2 September 2003 ; revised manuscript received 27 February 2004 )

### Abstract

The 3D thermoluminescence( TL ) spectra were used to study the defect structure and luminescence mechanism produced by neutron irradiation in sapphire :Mn. The TL spectra of sapphire :Mn irradiated with 1000 Gy <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -rays before neutron irradiation show a broad wavelength band around 680nm at about 350°C which may be related to the Mn<sup>2+</sup> ions emission , and there is the 695 nm line spectrum which superposes to 680 nm broad band that is emitted from Cr<sup>3+</sup> ions. Comparison between the spectra of undoped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal and that of sapphire :Mn shows that the emission spectra of undoped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 416nm at about 207°C related to the relaxation of an electron from the excited 3P state to the ground state 1S of the F center , is seriously suppressed. After neutron irradiation with fluence 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup> , new glow peaks occur at about 150°C at wavelengths 416 nm , 680 nm and 695 nm. The intensity of the glow peak at 150°C , 695 nm is greatly enhanced compared to that before neutron irradiation. The glow peaks at wavelength 520 nm at about 150°C , 190°C and 250°C emitted probably from Mn<sup>2+</sup> ions are observed after 10<sup>18</sup> cm<sup>-2</sup> fluence neutron irradiation. This indicates that neutron irradiation produces a quite amount shallow traps and F centers , and that 3D spectra are useful for studying the trap structures and luminescence mechanism.

**Keywords :**  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :Mn , 3D TL spectra , defect structure , luminescence

**PACC :** 7860K , 7630M

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant No. 10275100 ) , and the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China( Grant No. 20020558015 ).

† Corresponding author. E-mail :tszcx@zsu.edu.cn