

退火对 He 注入及随后²⁰⁸Pb²⁷⁺ 辐照的 Al₂O₃ 单晶 PL 谱的影响^{*}

宋 银[†] 王志光 魏孔芳 张崇宏 刘纯宝 臧 航 周丽宏

(中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

(2006 年 3 月 6 日收到, 2006 年 6 月 6 日收到修改稿)

利用高能离子研究了 110 keV 的 He⁺ 注入 Al₂O₃ 单晶及随后 230 MeV 的²⁰⁸Pb²⁷⁺ 辐照并在不同温度条件下退火样品的光致发光的特性. 从测试结果可以清楚地看到在 375 nm, 390 nm, 413 nm 和 450 nm 出现了强烈的发光峰. 经过 600 K 退火 2 h 后测试结果显示, 390 nm 发光峰增强剧烈, 而别的发光峰显示不明显. 在 900 K 退火条件下, 390 nm 的发光峰开始减弱相反在 510 nm 出现了较强的发光峰, 到 1100 K 退火完毕后 390 nm 的发光峰完全消失, 而 510 nm 的发光峰相对增强. 从辐照样品的 FTIR 谱中看到, 波数在 460—510 cm⁻¹ 间的吸收是振动模式, 经过离子辐照后, 吸收带展宽. 随着辐照量的增大, Al₂O₃ 振动吸收峰消失, 说明 Al₂O₃ 振动模式被完全破坏. 1000—1300 cm⁻¹ 之间为 Al-O-Al 桥氧的伸缩振动模式, 辐照后吸收带向高波数方向移动. 退火后的 FTIR 谱变化不大.

关键词: 重离子辐照, Al₂O₃, PL 谱, FTIR 谱

PACC: 7855, 6180J, 6180M, 3320E

1. 引 言

离子注入作为一种表面改性新技术, 可控性强、均匀性好、重复性高, 可是材料表面的成分和结构发生变化, 而离子辐照可导致显著的物理-化学改性, 研究这些效应一方面有助于认识离子与固体相互作用的最基本问题, 如能量损失过程、损伤产生及变化规律等; 另一方面也可为离子束在新型材料的制备工艺中的应用提供有价值的信息. 单晶 Al₂O₃ 的离子注入改性研究主要侧重于辐照损伤、力学效应、磁学性能、纳米晶的形成, 以及宝石的着色、惰性气体注入形成起泡、稀土离子发光等光学性能.

目前, Ti³⁺, Cr³⁺, V²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe⁺ 离子注入对 Al₂O₃ 单晶光学性能的影响已有研究. 而惰性气体注入以及重离子辐照条件下对 Al₂O₃ 单晶光学性能的研究还未见报道. 本文将 110 keV 的 He⁺ 注入 Al₂O₃ 单晶及随后 1.1 MeV/u 的²⁰⁸Pb²⁷⁺ 辐照并经过高温退火样品通过荧光光谱仪测试研究其光致发

光性能的变化, 并用红外光谱仪观察了其辐照损伤和内部结构的变化.

2. 实验部分

实验样品为高纯抛光的 Al₂O₃ 单晶片(10 mm × 10 mm × 1 mm). He 离子注入是在中科院近代物理研究所的重离子注入机上完成. 靶室的真空为 5 × 10⁻⁴ Pa, 流强为 35 μA, 注入能量 110 keV. ²⁰⁸Pb²⁷⁺ 辐照是在兰州重离子加速器国家实验室的 HIRFL-SFC 终端上进行的, 能量为 230 MeV. 真空(9 × 10⁻⁴ Pa) 退火实验是在中科院近代物理研究所材料辐照研究组完成的, 实验条件和参数如表 1 所示.

样品在室温下进行了傅里叶变换红外光谱和光致发光谱的测试, 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 110 keV 的 He⁺ 注入 Al₂O₃ 单晶及随后 1.1 MeV/u 的²⁰⁸Pb²⁷⁺ 辐照并经过高温退火样品的 PL 光谱.

^{*} 甘肃省自然科学基金(批准号 3ZS051-A25-053), 国家自然科学基金(批准号: 10475102, 10376039) 和中国科学院近代物所所长基金资助的课题.

[†] E-mail: songyin@impcas.ac.cn

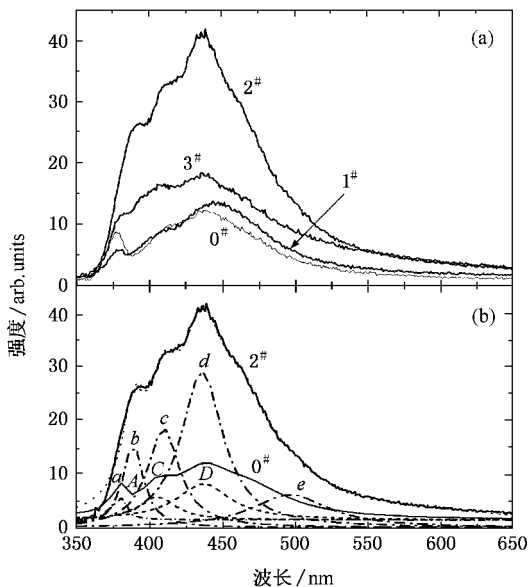
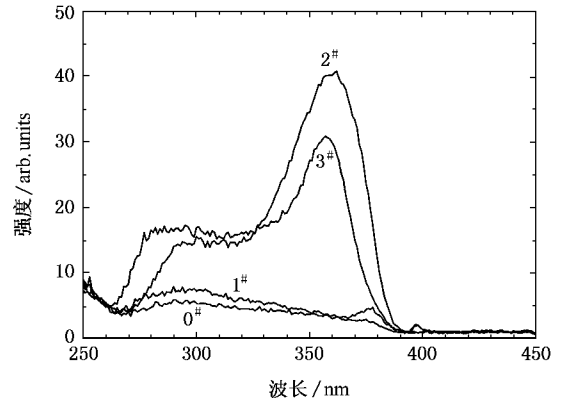
表 1 辐照和退火参数

样品 编号	注入 离子	能量 /keV	注入剂量 / 10^{17} ion/cm ²	辐照 离子	辐照量 / 10^{13} ion/cm ²	辐照能 /MeV	温度 /K	退火温度 /K	退火温度 /K	退火温度 /K
1 [#]	He	110	0.5					600	900	1100
2 [#]	He	110	0.5	Pb	5	230	320	600	900	1100
3 [#]	He	110	0.5	Pb	25	230	320	600	900	1100
0 [#]	高纯的 Al ₂ O ₃ 单晶									

3. 实验结果及分析

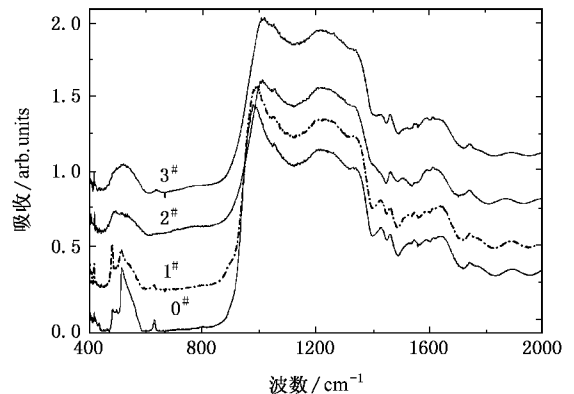
3.1. ²⁰⁸Pb²⁷⁺ 辐照注 He 的 Al₂O₃ 的光致发光谱

图 1(a) 示出了室温条件注入 110 keV 能量的 5×10^{16} He⁺/cm² 并且随后分别用能量为 1.1 MeV/u 的 2.5×10^{14} ion/cm² 和 5×10^{13} ion/cm² 辐照剂量的 ²⁰⁸Pb²⁷⁺ 辐照后的 Al₂O₃ 的光致发光谱, 激发光波长为 340 nm, 并且在图 1(b) 中对 5×10^{13} ion/cm² 辐照和空白 Al₂O₃ 样品的 PL 谱作了高斯拟合, 从图 1(a) 可以看到, 室温下 He⁺ 注入样品的 PL 谱变化不大 (图 1(a) 中 1[#]), 但 ²⁰⁸Pb²⁷⁺ 离子辐照后, 出现了发光峰明显增强的现象 (图 1(a) 中 2[#], 3[#]), 并在 390 nm 出现新的发光峰 (图 1(b) 中高斯拟合的 b 峰). 图 2 为 450 nm 波长荧光下测得的 ²⁰⁸Pb²⁷⁺ 离子辐照注 He⁺ 的 Al₂O₃ 的激发光谱, 显示了在 350 nm 附近激发波长条件下样品的 PL 谱效果最佳.

图 1 ²⁰⁸Pb²⁷⁺ 离子辐照注 He 的 Al₂O₃ 的 PL 谱图 2 ²⁰⁸Pb²⁷⁺ 离子辐照注 He 的 Al₂O₃ 的激发谱

3.2. ²⁰⁸Pb²⁷⁺ 辐照注 He 的 Al₂O₃ 的红外光谱 (FTIR)

图 3 给出了 Pb 离子辐照注 He 的 Al₂O₃ 样品的 FTIR 谱, 其中波数在 460—510 cm⁻¹ 间的吸收是 Al₂O₃ 振动模式, 经过离子辐照后, 吸收带展宽, 说明离子辐照破坏了 Al₂O₃ 的吸收振动模式, 其中含有许多纳米颗粒^[1]. 而 1000—1300 cm⁻¹ 之间为 Al-O-Al 桥氧的伸缩振动模式, 辐照后吸收带向高波数方向移动, 说明其振动模式受到了影响.

图 3 ²⁰⁸Pb²⁷⁺ 辐照注 He 的 Al₂O₃ 的红外光谱

3.3. ²⁰⁸Pb²⁷⁺ 辐照注 He 的 Al₂O₃ 经过退火后的光致发光谱

图 4 为经过 600 K 退火 2 h 后测试结果,390 K 发光峰增强剧烈,辐照量为 5×10^{13} ion/cm² 的样品的发光峰是最强的,而其他波段的发光峰表现不明显. 在 900 K 退火条件下,390 nm 的发光峰开始减弱,相反在 510 nm 左右出现了新的发光峰(图 5),至到 1100 K 退火完毕后 390 nm 的发光峰完全消失,而 510 nm 的发光峰相对增强(图 6),这时辐照量最大的 2.5×10^{14} ion/cm² 的样品发光峰最强. 退火后的 FTIR 谱变化不大(图 7),说明样品的振动模式没有大的变化.

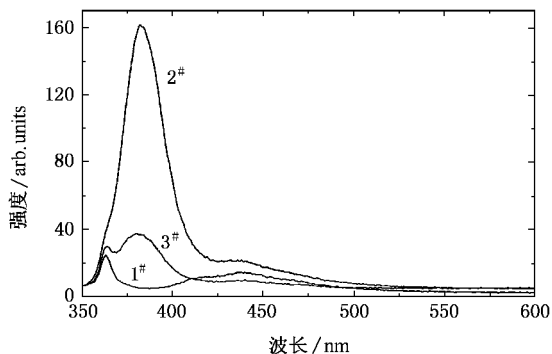


图 4 600 K 退火后的 PL 谱

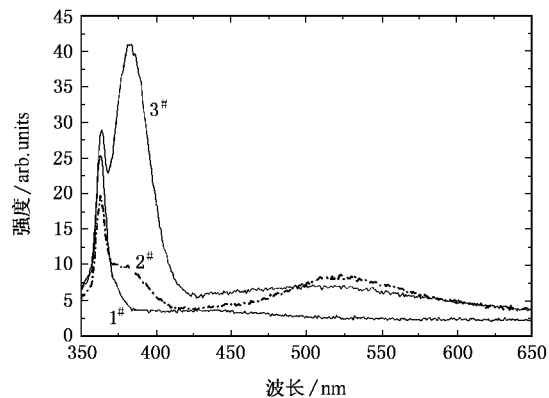


图 5 900 K 退火后的 PL 谱

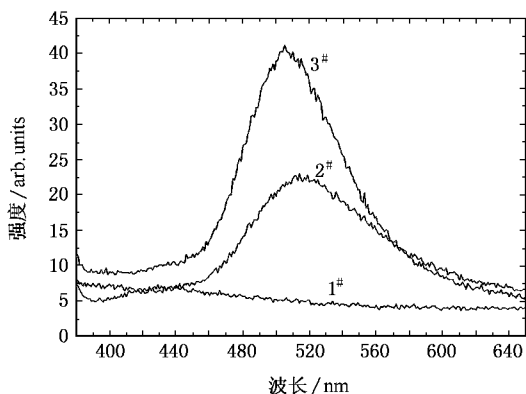


图 6 1100 K 退火后的 PL 谱

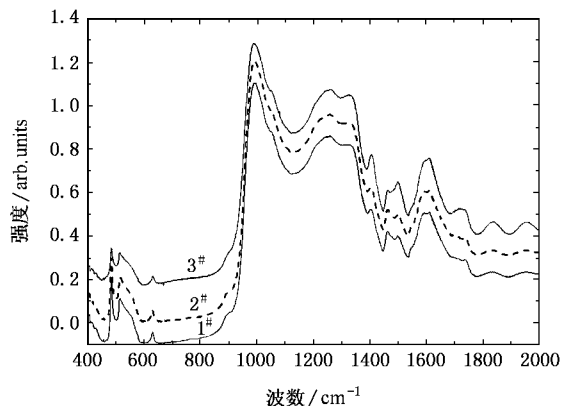


图 7 1100K 退火后的 FTIR 谱

3.4. 实验结果讨论

文献 2 提出了中心为氧空穴的严重扭曲的铝离子的四面体的 Al₂O₃ 结构模型. 文献 3 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. 三个退化的类 p 激发态被晶体场分裂为 1A,

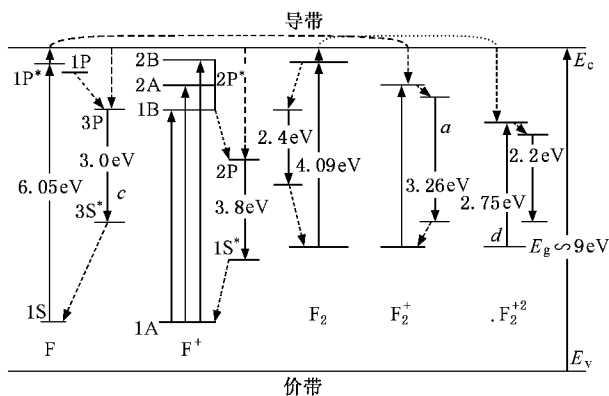


图 8 不同电荷态的 Al₂O₃ 的能带图^[8]

2A 和 2B 轨道. 这些波函数证明俘获的电子被很好的束缚在最接近的阳离子的平均距离为半径的球形内. 图 8 给出了 Al₂O₃ 能带图. 利用这个结构和能带图,能够很好地解释注 He 的 Al₂O₃ 经过²⁰⁸Pb²⁷⁺ 辐照以及随后高温退火后样品的 PL 谱. 在图 1 的 PL

谱中 450 nm (2.75 eV) 为本征激发发光 (图 8 的 *d*), 电子从价带跃迁到导带形成导带电子和价带空穴, 电子和空穴也可以通过杂质电离的方式产生, 当电子从施主能级跃迁到导带时产生导带电子, 当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) 和 516 nm (2.4 eV) 为复合发光^[4-7] (图 8 的 *a*, *c* 和 *e*), 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, 说明了离子注入使带隙中深的辐射中心复合的效率大幅度提高, 极大地增强了其发光强度. 而且发光伴随着蓝移现象. 在 390 nm 出现了新的发光峰. 由于 $^{208}\text{Pb}^{27+}$ 离子辐照样品相对沉积膜出现一定的辐照损伤, 其中含有许多纳米晶粒所致. 经过退火处理后, 辐照样品相对沉积膜的辐照损伤程度迅速恢复, 所以出现了剧烈的发光峰 (图 4). 随着退火温度的提高和退火时间的延长, 辐照损伤完全被恢复, 随之发光消失, 而在 1100 K 高温下将原来难以形成复合发光的 516 nm 波段的发光激活, 使之发出蓝绿色的光 (略有蓝移趋势).

4. 结 论

实验结果表明, 在室温条件下 He 离子注入

Al_2O_3 后 PL 谱变化不大, 退火对其影响也不大, 但经过 230 MeV 的 $^{208}\text{Pb}^{27+}$ 辐照注 He 的 Al_2O_3 样品的光致发光谱中可以清楚地看到在波长为 375, 390, 413 和 450 nm 处出现了强的发光峰. 辐照量为 5×10^{13} ion/cm² 时, 样品的发光峰是最强的. 经过 600 K 退火后测试结果显示, 390 nm 处发光峰增强剧烈, 而别的发光峰显示不明显. 在 900 K 退火条件下, 390 nm 的发光峰开始减弱, 相反在 510 nm 出现了新的发光峰, 至到 1100 K 退火完毕后 390 nm 的发光峰完全消失, 而 510 nm 的发光峰相对增强. 这表明高温条件下辐照样品相对沉积膜的辐照损伤恢复程度迅速提高, 极大的增强了其发光强度, 而且发光伴随着蓝移现象. 从 FTIR 谱中看到, 波数在 460—510 cm^{-1} 间的吸收是振动模式, 经过离子辐照后, 吸收带展宽, 随着辐照量的增大, Al_2O_3 振动吸收峰消失, 说明 Al_2O_3 振动模式被完全破坏. 1000—1300 cm^{-1} 之间为 Al-O-Al 桥氧的伸缩振动模式, 辐照后吸收带向高波数方向移动. 退火后的 FTIR 谱变化不大, 说明样品振动模式没有大的变化. 总之, 这些发光现象的出现对 Al_2O_3 在光器件中的应用将起到至关重要的作用.

[1] Song Y, Zhang C H, Wang Z G, Zhou L H 2006 *Nuclear Physics Review* **23** 198 (in Chinese) [宋 银、张崇宏、王志光、周丽宏 2006 原子核物理评论 **23** 198]

[2] Gourary B S, Adrian F J 1960 *Solid State Phys* **10** 127

[3] La S Y, Bartram R H, Cox R T J 1973 *Phys. Chem. Solids* **34** 1079

[4] Song Y, Jin Y F, Wang Z G, Zhang C H, Zhao Z M, Duan J L 2004 *High Energy Phys. and Nucl. Phys.* **28** 626 (in Chinese) [宋 银、金运范、王志光、张崇宏、赵志明、段敬来 2004 高能物理与核物理 **28** 626]

[5] Song Y, Zhang C H, Wang Z G, Zhao Z M, Duan J L, Yao C F 2005 *High Energy Phys. and Nucl. Phys.* **29** 1112 (in Chinese) [宋 银、张崇宏、王志光、赵志明、段敬来、姚存峰 2005 高能物理与核物理 **29** 1112]

[6] Song Y, Zhang C H, Wang Z G, Sun Y M, Duan J L, Zhao Z M 2006 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **245** 210

[7] Jiang L, Yang D R, Yu X G, Ma X Y, Xu J, Que D L 2003 *Acta Pysi. Sin.* **52** 2000 (in Chinese) [蒋 乐、杨德仁、余学功、马向阳、徐 进、阙端麟 2003 物理学报 **52** 2000]

[8] Druce D, Evans 1995 *Journal of Nuclear Materials* **219** 202

Effects of annealing on the photoluminescence of He ion implanted sapphire after 230-MeV Pb ion irradiation *

Song Yin Wang Zhi-Guang Wei Kong-Fang Zhang Chong-Hong Liu Chun-Bao Zang Hang Zhou Li-Hong

(*Institute of Modern Physics , Chinese Academy of Sciences , Lanzhou 730000 , China*)

(Received 6 March 2006 ; revised manuscript received 6 June 2006)

Abstract

Single crystal sapphire (Al₂O₃) samples implanted with 110 keV He and irradiated at 320 K by ²⁰⁸Pb²⁷⁺ ions with energy of 1.1 MeV/u to the fluences ranging from 1×10^{12} to 5×10^{14} ion/cm² and subsequently annealed at 600 , 900 and 1100 K. The obtained PL spectra showed that emission peaks centred at 375 , 390 , 413 , and 450 nm appeared in irradiated samples. The peak of 390 nm became very intense after 600 K annealing. The peak of 390 nm weakened and 510 nm peak started to build up at 900 K annealing , the peak of 390 nm vanished and 510 nm peak increased with the annealing temperature rising to 1100 K. Infrared spectra showed a broadening of the absorption band between 460 cm⁻¹ , and 510 cm⁻¹ indicating strongly damaged regions being formed in the Al₂O₃ samples and position shift of the absorption band at 1000—1300 cm⁻¹ towards higher wavenumber after Pb irradiation.

Keywords : heavy ion irradiation , Al₂O₃ , PL spectra , FTIR spectra

PACC : 7855 , 6180J , 6180M , 3320E

* Project supported by the Natural Science Foundation of Gansu (Grant No. 3ZS051-A25-053) , the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10475102 , 10376039) and Director Foundation of Institute of Modern Physics , CAS.