

文章编号: 1007-4627(2006)02-0198-04

## 离子注入/辐照引起 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 单晶的改性研究\*

宋 银, 张崇宏, 王志光, 赵志明, 姚存峰, 周丽宏, 金运范

(中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

**摘 要:** 600 K 温度下用 110 keV 的  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ar}^+$  离子注入及 320 K 温度下用 230 MeV 的  $^{208}\text{Pb}^{27+}$  辐照  $\text{Al}_2\text{O}_3$  单晶样品, 研究了离子注入和辐照对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  单晶样品结构和光学特性的影响。从测得的光致发光谱可以清楚地看到, 所有样品在波长为 375, 413 和 450 nm 处出现了强的发光峰, 且所有  $5 \times 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> 注入样品的发光峰均最强。经过高能 Pb 辐照后的样品, 在 390 nm 处出现了新的发光峰。透射电镜分析发现在注入氩样品 100 nm 入射深度以内形成了高浓度的小空洞(1—2 nm), 在 Ne 沉积区域有少量大空洞形成。傅立叶变换红外光谱分析发现, 波数在 460—510 cm<sup>-1</sup> 间的振动吸收带经过离子辐照后展宽, 随着辐照量的增大, 该振动吸收强度显著减弱。1 000—1 300 cm<sup>-1</sup> 对应 Al-O-Al 桥氧伸缩振动模式的吸收带, 辐照后向高波数方向移动。对离子注入和辐照对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  单晶样品结构损伤机理进行了初步探讨。

**关键词:** 离子注入; 重离子辐照;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 光致发光谱; 透射电镜分析; 红外光谱

**中图分类号:** O571 **文献标识码:** A

### 1 引言

$\text{Al}_2\text{O}_3$  是聚变反应堆第一批候选材料和太阳能电池窗材料, 又常用做中子辐射损伤标准监测器。在反应堆等辐射环境中, 高通量中子长期辐照产生的辐照损伤将影响材料性能, 严重时可导致事故。低能离子注入和高能重离子辐照作为一种材料改性的新技术, 可控性强、均匀性好和重复性高, 可使材料的表面甚至体成分或结构发生变化, 对于模拟研究一定注量的中子辐照后  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的内部结构的变化有很大帮助。单晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的离子注入改性研究主要侧重于辐照损伤、力学性能、磁学性能和纳米晶形成, 以及宝石着色、惰性气体注入形成气泡、空洞和稀土离子发光等光学性能。本工作用 He, Ne, Ar 等惰性气体注入和重离子 Pb 辐照  $\text{Al}_2\text{O}_3$  单晶后, 测试其光致发光性能的变化, 并用红外光谱仪和透射电镜观察了它们的辐照损伤和内部结构的变化。

### 2 实验

实验样品为高纯抛光的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  单晶片(10 mm ×

表 1 实验参数

样品编号	离子种类	E / MeV	注(辐照)量 / (ion/cm <sup>2</sup> )	T / K
1 <sup>#</sup>	He	0.110	$5.0 \times 10^{16}$	600
2 <sup>#</sup>	He	0.110	$1.0 \times 10^{17}$	600
3 <sup>#</sup>	He	0.110	$2.0 \times 10^{17}$	600
4 <sup>#</sup>	Ar	0.110	$5.0 \times 10^{16}$	600
5 <sup>#</sup>	Ar	0.110	$9.5 \times 10^{16}$	600
6 <sup>#</sup>	Ar	0.110	$5.0 \times 10^{16}$	320
7 <sup>#</sup>	Ne	0.110	$5.0 \times 10^{16}$	600
8 <sup>#</sup>	Ne	0.110	$1.4 \times 10^{17}$	600
9 <sup>#</sup>	Ne	0.110	$2.0 \times 10^{17}$	600
10 <sup>#</sup>	$^{208}\text{Pb}^{27+}$	230	$2.0 \times 10^{12}$	320
11 <sup>#</sup>	$^{208}\text{Pb}^{27+}$	230	$1.0 \times 10^{13}$	320
12 <sup>#</sup>	$^{208}\text{Pb}^{27+}$	230	$5.0 \times 10^{13}$	320
13 <sup>#</sup>	$^{208}\text{Pb}^{27+}$	230	$5.0 \times 10^{14}$	320
0 <sup>#</sup>	高纯的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 单晶			

收稿日期: 2005 - 11 - 20; 修改日期: 2006 - 01 - 19

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10376039, 10125522, 10475102); 甘肃省自然科学基金资助项目(3ZS051-A25-053)

作者简介: 宋 银(1975 -), 男(汉族), 甘肃兰州人, 学士, 从事重离子与材料科学研究; E-mail: songyin@impcas.ac.cn

10 mm × 1 mm)。He, Ar 和 Ne 离子注入是在中国科学院近代物理研究所的重离子注入机上完成的。靶室的真空为  $5 \times 10^{-4}$  Pa, 靶托温度 600 K, 注入离子能量为 110 keV, 流强为 35  $\mu$ A。<sup>208</sup>Pb<sup>27+</sup> 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。实验条件和参数如表 1 所示。

在室温下对样品进行了傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 和光致发光 (PL) 光谱的测试。FTIR 用 PE 公司 Spectrum GX 型光谱仪测得; PL 光谱用 RF-5301PC 光谱仪测得, 激发光波长为 340 nm。透射电子显微镜 (TEM) 观测是在 JEOL JEM2 OX 上进行的。

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 He, Ar 和 Ne 离子注入效应

图 1 给出了能量为 110 keV 的 He, Ar 和 Ne 离子注入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 PL 谱。可以看出, 在 375, 413 和 450 nm 处出现了发光峰变强的现象。而且在 600 K,  $5 \times 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> 注量点, 样品发光峰是最强的。

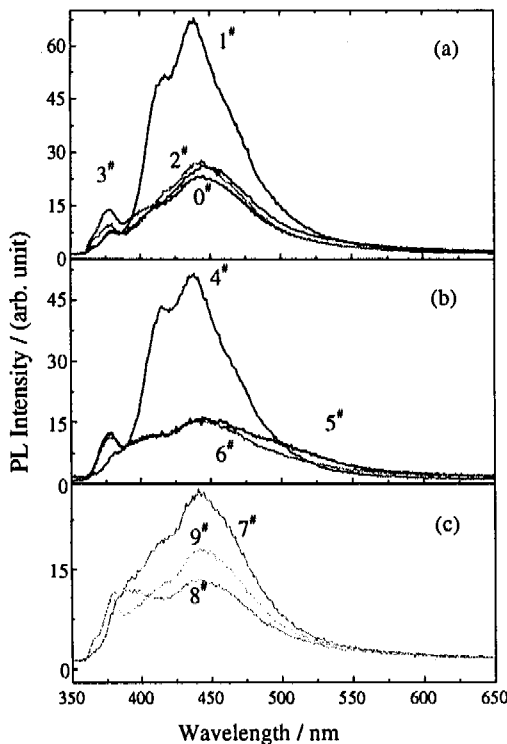


图 1 He, Ar 和 Ne 离子注入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的 PL 谱 (各样品的注量见表 1)

室温条件下, 离子注入对发光峰的影响不大 (6<sup>#</sup> 样品), 由于温度的升高, 组成晶体的原子热振动加剧, 有一部分原子会脱离格点位置跑到间隙处, 在格点处留下空格点这样的缺陷。由于点缺陷的存在极大地增强了其发光强度。当大量的离子注入时样品的结晶化程度降低, 发光也变得不明显。

TEM 分析发现, 在 Ne 注量为  $2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品中距表面约 100 nm 深度形成了高浓度的小空洞 (尺寸约 1—2 nm), 并且呈某些有序的排布, 而在对应 Ne 的高能量沉积区域的更深区域有少量大空洞形成 (如图 2 所示)。

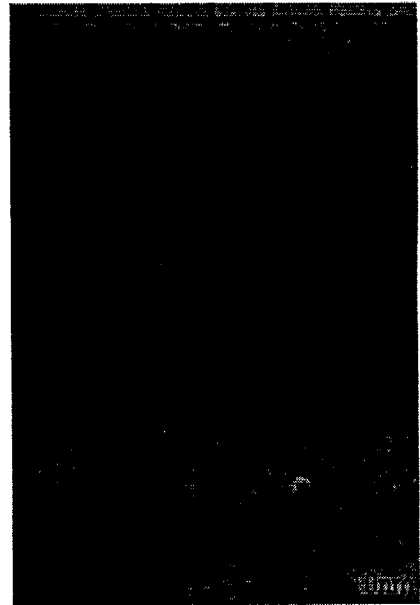


图 2 注 Ne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的透射电镜照片 (注量为  $2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>)

#### 3.2 <sup>208</sup>Pb<sup>27+</sup> 辐照效应

图 3 给出了 1.1 MeV/u 的 <sup>208</sup>Pb<sup>27+</sup> 辐照后的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光致发光谱。可以看到, <sup>208</sup>Pb<sup>27+</sup> 离子辐照后, 出现了发光峰明显增强的现象, 随着辐照量的增加, 发光峰的变化增强在  $1.0 \times 10^{13}$  Pb/cm<sup>2</sup> 注量点达到最大值, 并在 390 nm 出现新的发光峰。从图 3 给出的 PL 谱可以看出, 波数在 460—510 cm<sup>-1</sup> 间的对应 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 振动模式的吸收带经离子辐照后展宽, 说明出现了部分非晶化或者产生了纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒。随着辐照量的增大, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 振动模式被完全破坏。1 000—1 300 cm<sup>-1</sup> 吸收带 (对应 Al-O-Al 桥氧的伸缩振动模式) 向高波数方向移动, 说明有其

它离子参与成键。

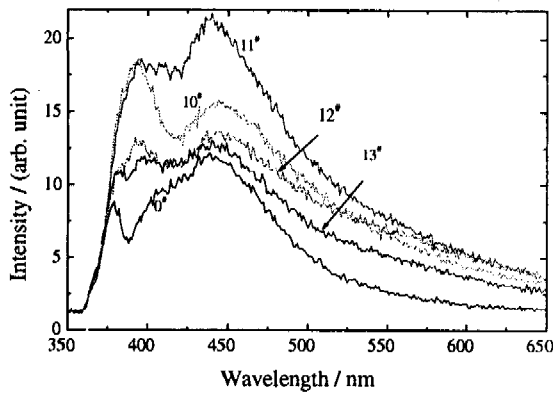


图 3 Pb 离子辐照 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 PL 谱(各样品辐照量见表 1)

### 3.3 可能的机理

文献[1]中提出了中心为氧空穴的严重扭曲的铝离子四面体的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结构模型。文献[2]中计算

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。3 个退化的类 *p* 激发态被晶体场分裂为 1A, 2A 和 2B 轨道<sup>[3]</sup>。这些波函数证明捕获的电子被很好地束缚在最接近的阳离子的平均距离为半径的球形内。图 4 给出了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能带图。根据这个能带结构图可知, 450 nm (2.75 eV) 为本征激发发光(图 4 的 d), 来源于电子从价带跃迁到导带形成的导带电子和价带空穴, 或者通过杂质电离的方式产生的电子和空穴。380 nm (3.26 eV), 413 nm (3.0 eV) 和 516 nm (2.4 eV) 为复合发光<sup>[3]</sup>(图 4 的 a, c 和 e), 发光强度的增强和发光伴随的蓝移现象说明了离子注入使带隙中深的辐射中心数量增多, 复合效率大幅度提高。经过<sup>208</sup>Pb<sup>27+</sup> 辐照后, 在 390 nm 出现了新的发光峰, 可能是由于 Pb 离子沉积层出现了部分晶化或者有纳米尺寸的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒形成。

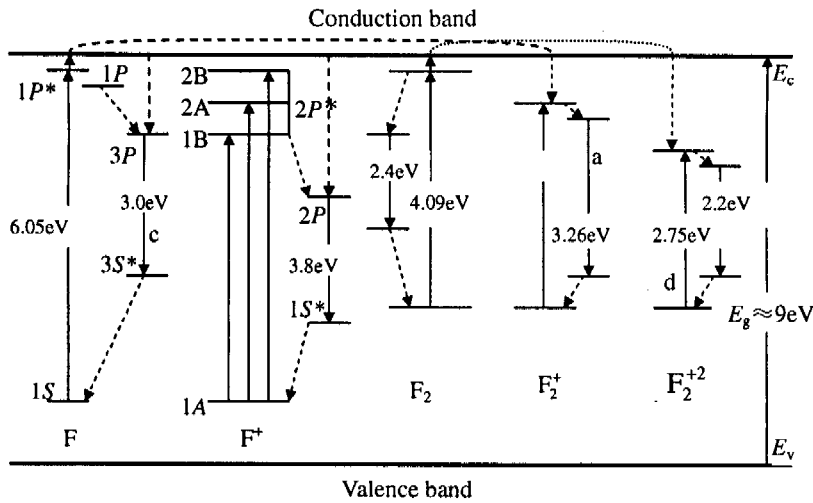


图 4 不同电荷态的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的能带图

## 4 结论

惰性气体离子注入的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中, 在 375, 413 和 450 nm 处出现强的发光峰, 且 600 K, 5 × 10<sup>16</sup> ion/cm<sup>2</sup> 注入样品的发光峰都是最强的。惰性气体离子注入使带隙中深的辐射中心复合的效率大幅度提高, 发光强度增强, 而且发光伴随着蓝移现象。氟离子注入的样品中在入射深度 100 nm 以内形成

了高浓度的小空洞(1—2 nm), 而在 Ne 的沉积区形成少量的大空洞。经过<sup>208</sup>Pb<sup>27+</sup> 离子辐照后的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶, 出现了与惰性气体离子注入样品类似的发光峰变强的现象。375, 413 和 450 nm 处的发光峰来源于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不同能级之间的跃迁。Pb 离子辐照 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品中在 390 nm 处出现的新发光峰可能来自于 Pb 离子沉积层出现的部分晶化或者纳米尺寸 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒的形成。

## 参考文献:

- [1] Gourary B S, Adrian F J. *Solid State Phys*, 1960, **10**: 127.  
[2] La S Y, Bartram R H, Cox R T. *J Phys Chem Solids*, 1973, **34**: 1 079.  
[3] Song Yin, Jin Yunfan, Wang Zhiguang, *et al.* *High Energy Physics and Nuclear Physics*, 2004, **28**(6): 626.

## Modification of Ion Implanted or Irradiated Single Crystal Sapphire\*

SONG Yin, ZHANG Chong-hong, WANG Zhi-guang, ZHAO Zhi-ming, YAO Cun-feng, ZHOU Li-hong, JIN Yun-fan  
(*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

**Abstract:** Single crystal sapphire ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) samples were implanted at 600 K by He, Ne and Ar ions with energy of 110 keV to doses ranging from  $5 \times 10^{16}$  to  $2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> or irradiated at 320 K by  $^{208}\text{Pb}^{27+}$  ion with energy of 1.1 MeV/u to the fluences ranging from  $1 \times 10^{12}$  to  $5 \times 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup>. The modification of structure and optical properties induced by ion implantation or irradiation were analyzed by using photoluminescence (PL) and Fourier transformation infrared spectrum (FTIR) spectra and transmission electron microscopy (TEM) measurements. The PL measurements showed that absorption peaks located at 375, 413 and 450 nm appeared in all the implanted or irradiated samples, the PL intensities reached up to the maximum for the  $5 \times 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> implanted samples. After Pb-ion irradiation, a new peak located at 390 nm formed. TEM analyses showed that small size voids (1—2 nm) with high density were formed in the region from the surface till to about 100 nm in depth and also large size Ne-bubble formed in the Ne-doped region. From the obtained FTIR spectra, it was found that Pb-ion irradiation induced broadening of the absorption band in  $460\text{—}510\text{ cm}^{-1}$  and position shift of the absorption band in  $1\ 000\text{—}1\ 300\text{ cm}^{-1}$  towards to high wavenumber. The possible damage mechanism in single crystal sapphire induced by energetic ion implantation or irradiation was briefly discussed.

**Key words:** ion implantation; heavy ion irradiation;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; photoluminescence spectra; transmission electron microscopy analysis; Fourier transformation infrared spectra

\* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (10376039, 10125522, 10475102); Natural Science Foundation of Gansu Province (3ZS051-A25-053)