

偏硼酸钡晶体本征吸收边的实验研究

杨延勇 张光寅 张春平

(南开大学物理系)

陈创天 吴柏昌

(中国科学院福建物质结构研究所)

提 要

本文测定了偏硼酸钡(β -BaB₂O₄)晶体在紫外-真空紫外波段(50 nm~350 nm)的吸收光谱,及其随温度的变化。用带隙间接光学跃迁的理论完美解释了吸收光谱的特性。进而,获得了该晶体的间接边位置为 $E_0=6.24$ eV(室温), E_0 随温度的变化平均为 -6.5×10^{-4} eV/K(288 K~363 K)。此外,还得到了参予带隙间接光学跃迁的六种声子的类型和德拜温度。

一、引 言

随着非线性光学研究的迅速发展,在紫外波段迫切需要性能优良的倍频晶体。中科院福建物构所首先研制成功的低温相偏硼酸钡晶体不仅有很高的谐波转换效率(d_{eff} 为KDP的6倍),而且物化及机械性好,是一种性能优良的新型紫外倍频晶体^[1]。因而它的光谱研究受到人们的重视^[2~5]。特别是紫外波段的透光性能和吸收边位置的实验研究不仅直接反映出它的光学性质,而且对其结构与非线性光学性能之间的相互关系的理论研究有着重要的意义。但由于真空紫外波段的光谱实验受到光源、探测器等多方面条件的限制,使得 β -BaB₂O₄晶体的本征吸收边一直未能得到实验确认。文献[2]曾提到的一次实验表明, β -BaB₂O₄晶体具有低于100 nm的本征吸收边,但未得到确认。而文献[3]中则提出:多次实验表明该晶体在190 nm附近有一个强吸收带。倾向地认为,本征吸收边即在该处。可见,对于这个问题,尚存在着相互矛盾的实验结果和说法。文献[2]、[3]还分别用不同的方法从理论上计算了 β -BaB₂O₄晶体的本征吸收边,得到的结果也有很大差别。此外该晶体的本征吸收边的性质尚未见研究报道。因而从实验上获得比较可靠的 β -BaB₂O₄晶体的紫外吸收光谱就显得十分必要。本文使用几种不同的光源和光谱仪,经过反复实验,测定了 β -BaB₂O₄晶体在50 nm~350 nm波段透过光谱分布及其随温度的变化,进而得到了该晶体在本征吸收边附近的吸收系数与入射光能量的依赖关系,及本征吸收边位置,并确定了其间接跃迁的性质。还得到了参予带隙间接光学跃迁的六种不同类型的声子。

二、实 验

β -BaB₂O₄晶体样品是由中科院福建物构所新材料室提供的。样品呈片状,表面经光

收稿日期:1986年2月13日;收到修改稿日期:1986年4月17日

学抛光。其中, 1[#] 样品厚度为 1.67 ± 0.005 mm, 2[#] 样品厚度为 2.5 ± 0.01 mm, 有效通光面积 ≥ 15 (mm)²。

为得到可靠的实验结果, 我们用几种不同光源在不同的光谱仪上对两块样品进行测试, 得到了一致的结果。

(1) 摄谱。本实验所用仪器为英国 Hilger-Watts 公司制造的 E525 型 3 米掠入射式真空紫外摄谱仪, 工作时主体真空度 $< 5 \times 10^{-4}$ Torr。光源为电容气体脉冲放电光源, 电容为 $0.67 \mu\text{F}$, 充电电压为 7 kV。光源充氩、氦等惰性气体, 放电时光源气压为 $1.3 \sim 1.7$ Torr。使用 2[#] 样品, 所得照片见图 1。

(2) 使用中科院长春光机所研制成功的 N100 型 Seya-Namiaka 1 米正入射式真空紫外单色仪, (用 1200 g/mm 凹面光栅), 工作时主体真空度 $< 5 \times 10^{-6}$ Torr, 入射和出射狭缝均为 0.2 mm 。仪器分辨率优于 0.1 nm , 读数精度为 $\pm 0.05 \text{ nm}$ 。所用光源为: 在 120 nm 至 350 nm 波段, 用长春光机所研制的 UV-VUV 无窗式壁稳氩弧光源 (2.5 kW), 连续放电, 电流为 30 A , 灯室内气压为 1.75 atm 。弧光光强的稳定性和重复性在 $\pm 0.5\%$ 以内^[6]。在 50 nm 至 220 nm 波段范围使用美国 Chelsea Instrument Ltd. 公司制作的 B.R.V. 连续谱光源。U 电极, 脉冲式放电, 放电电压为 $20,000 \text{ V}$ 。出射光经水杨酸钠荧光转换后, 由光电倍增管接收, (光电倍增管电源电压为 $1,000 \text{ V}$, 电源长时间稳定性达到 10^{-5}), 经放大后, 送微型计算机采集和处理数据。采用相对测量方法, 并且每点都经多次测量后(一般为 $10 \sim 20$ 次)取平均, 加之光源的良好重复性和稳定性, 保证了实验结果的可靠性。

(3) 我们还在日本岛津公司的 UV-365 型紫外、可见分光光度计上重复测试了 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 晶体在 190 nm 至 350 nm 波段的透过光谱。结果与上述实验符合得很好。此外, 利用岛津的变温样品室测量了 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 晶体从 $15 \sim 90^\circ\text{C}$ 温度范围内吸收系数的光谱分布随温度的变化。实验中升降温速率 $< 1^\circ\text{C}/\text{min}$, 每点恒温时间为 30 分钟。

三、结果与讨论

实验(1)中所得照片如图 1 所示。图 1 中, 第 ① 条谱带是在 175 nm 至 210 nm 波段的样品谱线, 曝光火花数为 $n_1 = 10,000$ 个, 光源充氩气。第 ② 条谱带为无样品时在上述波段拍摄的 Δr_2 的谱线, $n_2 = 1,000$ 个。第 ③ 条谱带是与第 ② 条谱带的条件相同的 N_2 谱线。从照片上可以看出, 样品的透光截止波长大于 191 nm 。另外, 在 $100 \sim 175 \text{ nm}$ 波段用同一

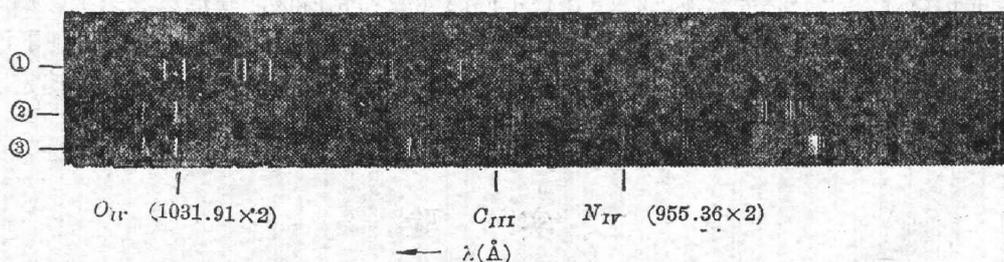


Fig. 1 Photograph of transmission spectrum of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ single-crystal in the range from 175 nm to 210 nm

样品在与上述完全相同的实验条件下摄谱,结果未发现任何透射谱线。为比较,我们还用两块 LiF 晶片做过同样的试验,测得其截止波长分别为 106 nm 和 117.5 nm。

实验 (2) 中使用两种光源所得到的 β -BaB₂O₄ 晶体的透过率光谱,在 150 nm 以上波长范围内基本相同;150 nm 以下直到 50 nm 波段范围内,入射光被晶体全部吸收,所得结果示于图 2 中。在 190 nm 以上波段范围,实验 (3) 与实验 (2) 结果一致。

对于弱吸收介质,其吸收系数 α 与透过率 T 之间满足下面的关系式

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d), \quad (1)$$

式中, R 为晶体反射率,由实验测得,实验中反射角 $\theta \approx 5^\circ$, 相对误差小于 1%。 d 为样品厚度。我们由实验所得到的透过光谱曲线,按 (1) 式计算了吸收系数 α 。

图 3 示出了不同温度下 β -BaB₂O₄ 晶体吸收系数的平方根 $\alpha^{1/2}$, 对入射光能量 $h\nu$ 的依赖关系。图 3 中“.....”所示为实验结果。它们构成了 $\overline{F'E'}$, $\overline{E'D'}$, ... $\overline{AA'}$... \overline{EF} 等段直线。随着温度的升高,整条曲线向低能量方向平移,并且各段直线段的斜率也相应增大,特别是 A 点以下的低 α 值部分尤为明显。具有这些特征的本征吸收可以用带间间接光学跃迁的理论^[7,8]来解释。对于允许跃迁的情况,在一种声子参与下,

$$\alpha = A(T) \cdot (\exp(\theta/T) - 1)^{-1} \cdot [(h\nu - E_0 + k\theta)^2 + \exp(\theta/T) \cdot (h\nu - E_0 - k\theta)^2], \quad (2)$$

其中: T 为温度; E_0 为禁带宽度; θ 为吸收 ((2) 式中第一项) 或发射 ((2) 式中第二项) 声子的德拜温度; k 是玻尔兹曼常数; $h\nu$ 是入射光能量; $A(T)$ 为比例系数。(2) 式表明, $\alpha^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系接近两根直线,它们分别对应吸收和发射一个声子。开始吸收声子到开始发射声子的能量差应等于 $2k\theta$, 其中间位置则对应于 E_0 。低 α 值的直线 (相应于吸收声子) 的斜率 P_1 为

$$[\exp(\theta/T) - 1]^{1/2};$$

较高 α 值直线 (相应于发射声子) 的斜率 P_2 为 $[\coth(\theta/2T)]^{1/2}$ 。

但图 3 中 $\alpha^{1/2}$ 对 $h\nu$ 的曲线是由多段直线组成,因此可以认为存在着不只一种声子参与了带间间接光学跃迁过程,因而其吸收系数为

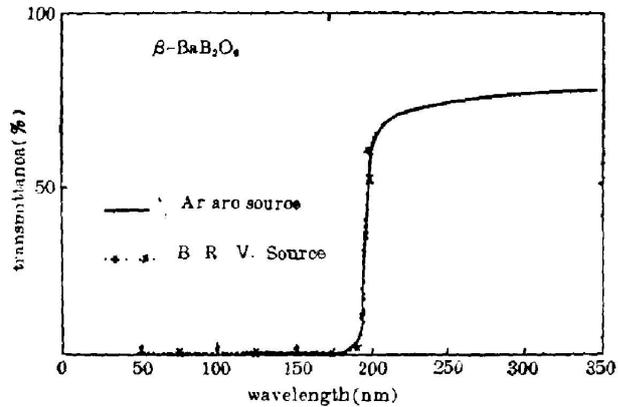


Fig. 2 Transission spectrum of β -BaB₂O₄ crystal over the range of 50 nm to 350 nm

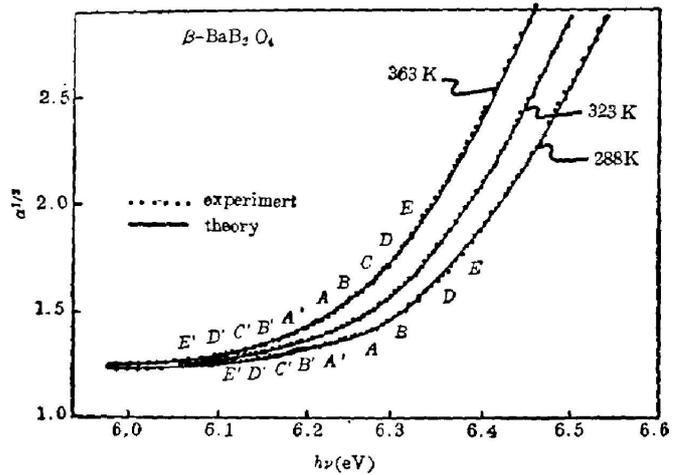


Fig. 3 Dependence of $\alpha^{1/2}$ on $h\nu$ at different temperatures for β -BaB₂O₄ crystals

$$\alpha = \sum_{j=1}^S A_j(T) \cdot (\exp(\theta_j/T) - 1)^{-1} \cdot [(h\nu - E_0 + k\theta_j)^2 + \exp(\theta_j/T) \cdot (h\nu - E_0 - k\theta_j)^2], \quad (3)$$

\sum_j 表示对 S 种声子求和; j 为表示第 j 个声子的序号; 其余符号的意义与(2)式相同。按(3)式, $\alpha^{1/2} \sim h\nu$ 关系曲线是由多条直线($2S$ 条)组成的。与(2)式相同, 直线的斜率均随温度升高而增大, 特别是对应吸收声子的直线斜率的相对变化较大。(两部分斜率 P_i 的相对变化 $|\Delta P_i/P_i|$ 的比为 $|\Delta P_1/P_1|/|\Delta P_2/P_2| = [\exp(\theta/T) + 1]/2 > 1$)。这是由于热平衡状态下, 声子数密度按玻尔兹曼分布, 随温度升高, 使通过吸收声子实现的带间间接光学跃迁的几率增大。此外, 由于晶格的热膨胀以及电子-晶格的相互作用使得电子能带的宽度随温度变化而改变^[9]。因而这一理论可以很好地解释上述实验曲线的特征。如前所述, 取

$$2k\theta_1 = E_A - E_{A'}, \quad 2k\theta_2 = E_B - E_{B'}, \quad \dots \quad (4)$$

可得 $\theta_j (j=1, 2, \dots, 6)$ 和禁带宽度 $\bar{E}_0(T)$, 结果见表 1。将 $\bar{E}_0(T)$ 和 θ_j 代入(3)式, 计算获得的理论曲线(图 3 中的实线)与实验曲线重合得很好。此外, 该晶体在本征吸收边附近有较小的吸收系数, ($\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $E < 6.53 \text{ eV}$) 也表明其吸收边具有间接边的性质。由图 3 和表 1, 我们还获得 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 晶体的禁带宽度 \bar{E}_0 随温度的变化平均为 $-6.5 \times 10^{-4} (\text{eV/K})$ 。实验测得室温下 $\bar{E}_0 = 6.24 \text{ eV}$ 。另外, 比例系数 $A_j(T)$ 随 j 递增, 在 1.2~4.6 数值范围内变化, 且随温度升高稍有增大。

Table 1 Values of θ_j are calculated from Eq. (4) in which the energy $E_A, E_{A'}, E_B, \dots$ are taken from Fig. 3; θ_j is related to the Debye temperature of the j th phonon. The energy intervals $E_{0j}(T)$ between conductive band and valence band correspond to the j th phonon at different temperatures; and $\bar{E}_0(T)$ is the average of E_{0j} at different temperatures

T (K)	θ_1 (K)	θ_2 (K)	θ_3 (K)	θ_4 (K)	θ_5 (K)	θ_6 (K)	E_{01} (eV)	E_{02} (eV)	E_{03} (eV)	E_{04} (eV)	E_{05} (eV)	E_{06} (eV)	\bar{E}_0 (eV)
288	197	570	907	1135	1463	2184	6.248	6.252	6.251	6.252	6.249	6.251	6.251
323	202	570	886	1140	1474	2180	6.229	6.225	6.226	6.225	6.226	6.226	6.226
363	192	575	894	1140	1480	2180	6.203	6.201	6.203	6.203	6.205	6.202	6.203

四、结 论

(1) 在波长短于 188 nm 至 50 nm 波段范围内, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 晶体对入射光全部吸收, 吸收系数 α 大于 10^3 cm^{-1} 。

(2) $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 晶体在 190~210(nm) 区间的吸收是由带间间接光学跃迁造成的。这表明, 价带最大值与导带最小值不同在布里渊区中心 $k=0$ 处 (k 为波矢)。室温下, 间接边大约位于 $E_0 = 6.24 \text{ eV}$ 附近。禁带宽度 \bar{E}_0 在 288K~363K 温度范围内随温度的变化平均约为 $\Delta\bar{E}/\Delta T = -6.5 \times 10^{-4} (\text{eV/K})$ 。

(3) 有 6 种声子参与了上述带间间接光学跃迁过程, 它们是 $\theta_1 = 196 \text{ K} (136 \text{ cm}^{-1})$; $\theta_2 = 570 \text{ K} (396 \text{ cm}^{-1})$; $\theta_3 = 894 \text{ K} (621 \text{ cm}^{-1})$; $\theta_4 = 1138 \text{ K} (790 \text{ cm}^{-1})$; $\theta_5 = 1474 \text{ K} (1024 \text{ cm}^{-1})$; $\theta_6 = 2182 \text{ K} (1516 \text{ cm}^{-1})$ 。比较该晶体的喇曼光谱^[4]和红外光谱^[5]知, 这些声

子均为红外激活的光学声子。其中除 θ_3 、 θ_4 与 $A(TO)$ 声子的频率吻合外,其余均与 $E(LO)$ 声子的频率相吻合。

文献 [2]、[3] 在计算 β - BaB_2O_4 晶体的本征吸收边时,尽管方法不同,但都仅考虑 $(B_3O_6)^{3-}$ 这样一个离子基团,完全忽略了基团之间的相互耦合。并且只计算了布里渊区中心 ($k=0$) 点处 $(B_3O_6)^{3-}$ 基团的能级,而未涉及整个布里渊区中晶体的能带问题。因而不能用来满意地解释这种具有间接跃迁性质的本征吸收边。文献 [3] 中,作者将实验中获得的波长位于 190 nm 附近的吸收边按 $k=0$ 点的带间直接光学跃迁来解释,和本文的实验结果不符。从我们的实验中得出的结论是,波长位于 190 nm 附近的吸收边为间接边,而非直接边。直接边的波长应短于间接边的波长,故 $k=0$ 处直接跃迁的吸收边应位于波长短于 190 nm 的波段范围内。其具体位置有待于进一步实验测定。

本文中摄谱工作部分是由中科院北京物理所沈立康、江德仪、聂玉昕等同志协助完成的。实验中还得到中科院长春光机所李福田、钱莉民、孙国华和南开大学张存洲等同志的大力支持和热情帮助。作者在此一并表示衷心感谢!

参 考 文 献

- [1] 陈创天等;《中国科学(B)》,1984, No. 7 (Jul), 598.
- [2] 李如康,陈创天;《物理学报》,1985, **34**, No. 6 (Jun), 823.
- [3] 祝继康等;《光学学报》,1985, **5**, No. 3 (Mar), 217.
- [4] 张光寅等;《光学学报》,1985, **5**, No. 6 (Jun), 546.
- [5] 杨延勇等;《红外研究》,1984, **3**, No. 4 (Dec), 335.
- [6] 李福田等;《光学学报》,1984, **4**, No. 11 (Nov), 1011.
- [7] L. H. Hall, J. Bardeen *et al.*; *Phys. Rev.*, 1954, **95**, No. 2 (Jul), 559.
- [8] T. S. Moss; *Optical Properties of Semi-conductors*, (Butterworths Scientific Pub., London, 1959), **37**.
- [9] T. S. Moss; *ibid* [8], 45.

Experimental investigation of the intrinsic absorption edge for barium maborate crystals

YANG YANYONG, ZHANG GUANGYIN AND ZHANG CHUNPING

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin)

CHEN CHUANGTIAN AND WU BOCHANG

(Fujian Institute of the Structure of Matters, Academia Sinica, Fuzhou)

(Received 13 February 1986; revised 17 April 1986)

Abstract

In the present paper, the absorption spectra and their temperature-dependence of barium maborate (β -BaB₂O₄) crpstals in the wavelength range of UV-VUV (50 nm~350 nm) are reported. The characteristis of the absorption spectra can be well explained with the theory of the indirect interband transition. The indirect absorption dege of this crystal is $E_0=6.24\text{eV}$ (at room temperature), and the average temperature coefficient of the indirect band gap is $-6.5\times 10^{-4}\text{eV/K}$ (288 K~363 K). The types and Debye temperatures of the phonons participating in the indirect transition have also been determined.