

H⁺注入锗酸铋晶体表面层的性质*

冯锡淇

邵天浩

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050) (中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

S. M. Mahdavi P. D. Townsend

(英国 Sussex 大学数学物理系)

摘 要 H⁺注入锗酸铋(Bi₄Ge₃O₁₂或BGO)晶体引起某些效应,如辐射损伤,光学吸收和近表层区域的晶体分解.经H⁺注入后,BGO晶体的颜色变成棕色,但实验中证实不了该变化是由色心的产生所引起.此外,实验中也未观察到H⁺注入BGO晶体中有离子束诱发的光学活性变化.可见在注入过程中,未发生从Bi₄Ge₃O₁₂转变到Bi₁₂GeO₂₀的结构相变,由此预见,注入过程中可能发生离子束引起的晶体分解.H⁺注入也在晶体表层形成平面波导层,波导层的折射率有微小提高(蓝光0.07%).该效应也有可能由于H⁺注入诱发的晶体分解所导致.

关键词 质子注入, 锗酸铋晶体, 光学效应.

1 引 言

H⁺注入锗酸铋Bi₄Ge₃O₁₂(BGO)晶体,以其大尺寸,高质量及其电光、磁光和激光性质吸引了人们广泛的兴趣.BGO的晶体结构为立方结构,对应于 $\bar{4}3m$ 点群,晶体呈无色透明状.据最近Mahdavi等报道^[1],用He⁺注入BGO晶体,可在其衬底上形成平面光学波导.至今为止,还没有关于质子注入BGO晶体的报道.在以前的工作中,用H⁺注入LiNbO₃晶体在其表层形成了低损耗的平面波导^[2],这是由于H⁺在注入过程中几乎不损伤晶体中的波导层.本文将讨论H⁺注入BGO晶体所引起的某些效应,并分析H⁺注入对晶体近表层的光学性质的影响情况.

2 实验过程

采用高纯5N的Bi₂O₃和6N的GeO₂粉末,以2:3的比例混合,用Bridgeman-Stockbarger法生长BGO晶体.样品沿(001)轴切割,尺寸为30×20×1mm,光学级抛光.在注入前,用临界角法测量样品的折射率,入射光波长分别为0.6328μm和0.488μm,其值分别为2.09802和2.14812,与文献^[3]所提供的值十分接近.

样品在室温下均匀注入H⁺,注入能量为0.60MeV,0.65MeV和1.5MeV,剂量为1×10¹⁶到8×10¹⁶/cm².束流密度保持低于0.4μA/cm²,以减少靶上的热效应.注入的样品分别进

收稿日期:1992年3月15日

* 本工作由国家自然科学基金提供资助

行等时退火,时间各为 30 min,从 200°C 到 500°C,退火温度差为 50°C. H^+ 注入平面波导的有效折射率分别用波长为 0.6328 μm 和 0.488 μm 的入射光测量,测量装置为标准的金红石单棱镜耦合系统. 折射率的分布曲线由 Chandle 的反射率分析法经计算机模拟得出^[4].

用 Shimadzu UV-265 光谱仪测量 H^+ 注入 BGO 的光学吸收谱,谱线范围 300~800 nm,此时各样品的退火时间为 1 hr. 样品的热释光谱的测量,在 Ar 气氛下进行的,以 1°C/s 的速率从 50°C 加热到 300°C. 样品的热释光发射谱的测量,由一带冷却装置的 EMI 光电放大器的光学系统来进行,它将接受到的信号耦合进光子计数器,并用微型计算机记录结果.

3 结果与讨论

经质子注入后,原透明状的 BGO 晶体变成褐色. 在吸收谱线 300~700 nm 的范围内有一较宽的吸收带. 实验发现仅当注入样品在大气中退火,温度超过 500°C 后样品的褐色才会退去,并恢复透明状. 图 1 表明了 H^+ 注入 BGO 样品与未注入的样品间的差值吸收谱. 图中也显示了等时(1 hr)退火对 H^+ 注入 BGO 样品的吸收谱的影响情况.

BGO 晶体中的色心由-氧空穴和两个被捕获的电子所组成,类似于 BGO 样品受 r 射线, x 射线或 UV 光照射后的情况^[5,6]. 这几种不同种类的辐射在 BGO 中产生了同样类型的吸收谱,它分别位于 320, 410 和 540 nm 处. 图 2 显示了质子注入 BGO 的吸收谱和 UV 光辐射(暴露于汞灯下)

的 BGO 样品的吸收谱的比较情况. 可见 H^+ 注入 BGO 的光学吸收谱的形状与 UV 光辐射的 BGO 的色心吸收谱有明显差别. 结果表明, H^+ 注入 BGO 的颜色变化与注入时晶体中产生的色心关系不大. 另外,为鉴定色心机制,对注入的 BGO 样品进行热释光谱(TL)的测量. 图 3 表明了经 UV 光辐射后的 BGO 晶体的热释光谱曲线,其中,该样品从室温加热到 300°C. 图中同时表明,对 H^+ 注入的 BGO 样品,却测不到热释光谱,由此可见, H^+ 注入 BGO 的色彩变化并非由色心的形成所导致.

H^+ 注入 BGO 晶体引起较为强烈的光学吸收效应的另一解释为 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 组份或其它 BGO 组份层的形成,它为 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的一种或几种变相,这些变相可能因注入过程中晶格受损伤发生重构所导致. $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 有很大的光学活性,在短波长区(波长短于 500 nm)有较大的光学吸收. 并已在 He^+ 注入的 BGO 晶体中观察到离子注入引起的光学活性,它由 He^+ 注入过程中 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 相的形成所引起^[7,8]. 然而,实验中沿垂直于样品的注入表面却观察不到离子束引起的旋光性,其中旋光实验测量装置的旋转角分辨率大于 0.1°. 绝缘体样品的表面对电子束或离子束造成的损伤十分敏感. 过去,曾用 XPS 光谱分析了 Ar^+ 轰击所引起的 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 晶体的分解情况^[9,10]. 在离子束的轰击下, BGO 晶体表层先非晶化, $\text{Ge}\sim\text{O}$ 键和 $\text{Bi}\sim\text{O}$ 键将逐渐被打

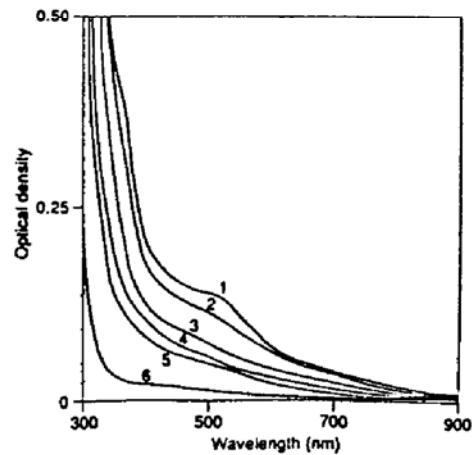


Fig. 1 Net-increased optical absorption spectra of H^+ -implanted BGO with an un-implanted BGO as a reference and the influence of isochronal anneals in air (0.65 MeV , $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$)

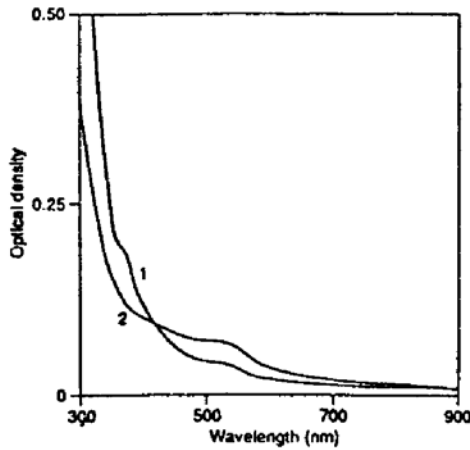


Fig. 2 Comparison of optical absorption spectrum of the H^+ -implanted BGO with colour center absorption spectrum in UV-irradiated BGO

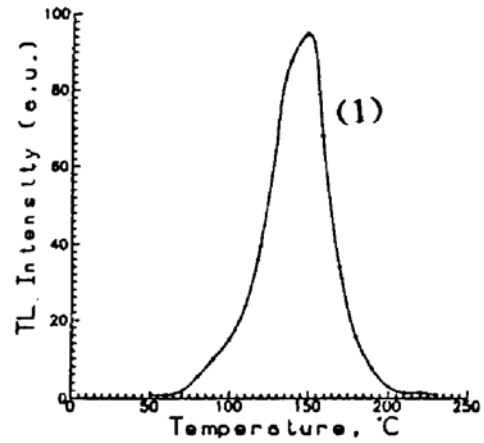


Fig. 3 Thermoluminescence glow curves of the UV-irradiated BGO (1) and the H^+ -implanted BGO, no thermoluminescence

断. 因此氧原子的择优溅射过程将导致更多的氧原子逃离晶体表面, 从而晶体近表层区域有 Ge 和 Bi 原子积存在. 由于 Ge 离子和 Bi 离子无稳定的低价态存在, 它们只能以类金属态存在. 由此可见, H^+ 注入 BGO 同样可能发生类似现象. 然而, 实验中仍有几个问题有待探讨: 1) 为何 He^+ 注入 BGO 晶体并未引起如此强烈的光学吸收^[1]? 2) 若 H^+ 注入的 BGO 晶体表面有分解现象, 则其中类金属的 Ge 和 Bi 呈什么形态?. 3) BGO 晶体的分解会对其折射率有什么影响?

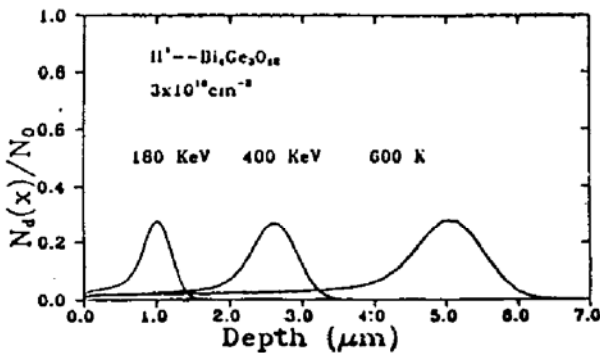


Fig. 4 Calculated depth distribution $N_d(x)/N_o$ of the H^+ -implanted BGO for different energies. N_d is the density of displaced atoms and N_o is the density of total atoms in BGO crystal

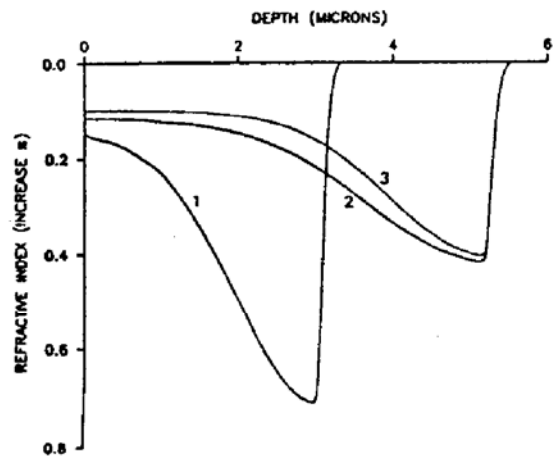


Fig. 5 Refractive index profiles determined after ion implantation in BGO at room temperature

curve	energy, MeV	dose $\times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	wavelength, μm
1	0.4 H^+	8	0.633
2	0.65 H^+	3	0.488
3	0.65 H^+	3	0.633

图 4 显示了 H^+ 注入 BGO 晶体的理论计算损伤分布, 其中的计算程序基于 Brice 的核能淀积理论和 Kinchin-Pease 模型^[11]. 能量 0.65 MeV, 剂量 $3 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 的 H^+ 注入 BGO 晶体, 用暗模法测量其有效折射率. 用波长为 0.6328 μm 的红光测出一细而较弱的模线, 而用波长为 0.488 μm 的蓝光可测出两条细而较弱的模线. 这些暗模线除了较弱以外, 非常类似于测量 He^+ 注入 BGO 晶体中的模线^[1]. 实验结果列在表 1 和图 5 中, 其中 n_{uni} 和 n_{im} 分别为注入前和注入后的 BGO 的折射率. 以上实验数据表明, 注入后的晶体中有折射率变化, 特别对蓝光, 折射率有微小提高. 正如 Mahdavi 等报道过的 He^+ 注入 BGO 晶体可引起其折射率提高. 他们认

为折射率的提高是由电子激发和核碰撞的组合结果所导致,其中电子激发为要机制.而核碰撞产生的缺陷的辐射增强扩散效应所驱使的叠加效应也将使 BGO 的折射率有所提高.

Table 1. The refractive index of both sides of H⁺-implanted BGO sample

λ (μm)	n (uni)	n (im)	Δn
0.6328	2.09802	2.09873	0.03%
0.488	2.14812	2.14954	0.07%

作者从 BGO 样品的光学活性实验中无法证明在 H⁺ 注入条件下,从 Bi₄Ge₃O₁₂ 到 Bi₁₂GeO₂₀ 的结构相变的发生.因此,在 H⁺ 注入的 BGO 晶体中,核碰撞引起的辐射损伤并非为损伤的主要机制.而事实上,在 H⁺ 注入 BGO 中的折射率的提高远小于 He⁺ 注入 BGO 中的提高幅度.因而可认为 H⁺ 注入 BGO 中的折射率的提高可能是注入过程中 BGO 晶体的分解所导致.英国的 Zhang 等曾报道过 PMMA 中存在这种现象^[12],He⁺ 注入 PMMA 在其中形成光学波导,而他们的实验结果证明了该种波导的形成机制由材料的分解所造成.当然,这只是一种类比,若要证明 H⁺ 注入确实引起了 BGO 晶体的部分分解和解释清楚晶体分解的机制,还有很多实验在做.例如,可比较不同注入温度的样品的折射率,用掩膜来保护波导层免受离子注入的损伤,及用其它表面分析手段来测定晶体表层是否分解等.综上所述,H⁺ 注入 BGO 所引出的这许多现象,有待人们去研究和应用.

作者感谢中国科学院上海冶金所的阮元绩先生帮助测量 BGO 样品的光学活性.

参 考 文 献

- [1] S. M. Mahdavi, P. J. Chandler, P. D. Townsend, Formation of planar waveguide in Bi₄Ge₃O₁₂ by 'He⁺ ion implantation. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1989, **22**: 1354
- [2] T. H. Shao, X. Y. Jiang, B. Y. Jiang *et al.*, Fabrication of optical waveguide by H⁺ implantation in LiNbO₃. *Proceedings of C-MRS' 90*, Vol. 4, (Elsevier; Amsterdam 1990), pp. 499
- [3] D. P. Bortfeld, H. Meier, Refractive indices and electro-optic coefficient of the eulities Bi₄Ge₃O₁₂ and Bi₄Si₃O₁₂. *J. Appl. Phys.*, 1972, **43**: 5110
- [4] P. J. Chandler, F. L. Lama, A new approach to the determination of planar waveguide profiles by means of a non-stationary mode index calculation. *Opt. Acta.*, 1986, **33**: 127
- [5] C. Laviron, P. Lecog, Radiation damage of bismuth germanate crystals. *Nucl. Instr. & Meth.*, 1984, **227**: 45
- [6] T. Q. Zhou, H. R. Tan, C. F. He *et al.*, Determination of trace elements in BGO by neutron activity analysis. *Nucl. Instr. & Meth.*, 1987, **A258**: 58
- [7] S. M. Mahdavi, P. D. Townsend, Optical activity induced in BGO waveguides by ion implantation. *Electronics Lett.*, 1990, **26**: 371
- [8] S. M. Mahdavi, P. D. Townsend, Optical effects of defect diffusion in Bi₄Ge₃O₁₂ and Bi₁₂GeO₂₀ produced by ion implantation. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, **88**: 1287
- [9] X. Q. Feng, Z. Y. Wei, W. Y. Zou, Ion-beam-induced decomposition of bismuth germanium oxide crystal surfaces. *Nucl. Instr. & Meth.*, 1987, **B21**: 576
- [10] X. Q. Feng, W. Y. Zou, Z. Y. Wei, Ion-beam-induced decomposition of Bi₁₂GeO₂₀ and Bi₄Ge₃O₁₂ crystal surfaces. *2nd Inter. Workshop on the Industrial Applications of Surface Analysis Techniques*, April, 1990, Hong Kong pp. 349
- [11] J. F. Ziegler, Determination of lattice disorder profiles in crystals by nuclear backscattering. *J. Appl. Phys.*,

1972, 43 : 2973

- [12] L. Zhang, P. D. Townsend, P. J. Chandler *et al.* , Ion implanted waveguides in polymethylmethacrylate. *J. Appl. Phys.* , 1989, 66 : 4547

Properties of Surface Layer of H⁺-Implanted Bi₄Ge₃O₁₂ Crystals

Feng Xiqi

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica Shanghai 200050)

Shao Tianhac

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica Shanghai 200050)

S. M. Mahdavi P. D. Townsend

(School of Mathematical and Physical Sciences, University of Sussex, Brighton, BN1 9QH, UK)

(Received 15 March 1993)

Abstract

H⁺-implantation in Bi₄Ge₃O₁₂ (BGO) crystals causes radiation damage, optical absorption and decomposition of the near-surface region of the crystals. The colour of the BGO samples after H⁺-implantation changed to brown, but it is failed to prove that this change was caused by the producing of colour centers. In addition, no ion beam-induced optical activity was experimentally observed in H⁺-implanted BGO. It implied that there was no structure phase transition from Bi₄Ge₃O₁₂ to Bi₁₂Ge O₂₀ version during H⁺-implantation. It can be assumed that ion beam-induced decomposition may happen during ion implantation. Optical waveguide has been formed in BGO substrate by H⁺-implantation. There was a refractive index enhancement in the implanted BGO sample, specially for blue light (0.488 μm). It might be resulted from the ion beam-induced decomposition.

Key words H⁺-implantation, Bi₄Ge₃O₁₂, optical effects.