

Fe:BSO 晶体的缺陷能级及 光折变效应的研究

李铭华 赵业权 徐玉恒

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

韩爱珍 高元恺

(哈尔滨工业大学控制工程系, 哈尔滨 150001)

摘 要 在硅酸铋($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, BSO)晶体中掺入少量 Fe_2O_3 , 生长出 Fe:BSO 晶体, 由于 Fe 杂质在 BSO 晶体禁带中造成了一些缺陷能级, 使得晶体的衍射效率和四波混频位相共轭反射率等光折变性能指标有较大提高。文中根据吸收光谱, 初步确定了晶体中缺陷能级。

关键词 Fe:BSO 晶体, 光折变, 吸收光谱。

1 引 言

BSO 是一种电光和光电导晶体, 在迄今为止发现的具有光折变效应的晶体中, 它的灵敏度最高, 响应速度最快, 在光存储、光计算领域具有广阔的应用前景, 引起人们的极大关注^[1]。由于晶体的光折变性能强烈地依赖于光生载流子的产生和运动, 因此, 通过掺入微量的杂质离子, 引入杂质缺陷, 可以大幅度地提高光折变晶体的性能。本文研制的 Fe:BSO 晶体, 它具有优良的光折变性能, 通过吸收光谱的测试, 初步确定了晶体中 Fe 杂质的缺陷能级。

2 晶体生长

BSO 晶体按固液同成分 $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=6:1$ 配比, 掺杂剂 Fe_2O_3 的含量(熔体中)为 0.03~0.05 mol. %, 所用原料的纯度均为 99.99% 以上。在电阻加热炉中, 用提拉法从熔体中生长晶体, 其主要工艺参数如下: (1) 纵向温度梯度 20~30 °C/cm, 径向温场均匀对称, (2) 晶体生长速度 1~2 mm/hr, (3) 晶体旋转速度 25~35 r/min。由于晶体的生长环境缺氧, 刚生长出来的晶体颜色发黑, 透光率低, 且内应力大, 容易开裂。作者将刚生长出来的晶体置于 800 °C 的电炉中, 进行通氧退火处理, 保温 8 hr, 结果晶体的光学质量和加工成品率都有较大改善, 光透过率由 60% 提高到约 70%。

BSO 晶体由硅氧四面体和多面体的铋氧化物构成。多面体铋氧化物由七个氧原子围绕一个铋原子组成, 其中五个氧原子组成了半个氧八面体, 另二个氧原子距铋较远, 位于半个氧八面体的另一侧。从其结构上看, 离铋原子较远的两个氧原子与铋之间的结合力较弱, 有可能失去这些氧原子而形成缺位。适当的高温通氧退火处理, 对于减少氧空位缺陷, 提高

晶体的光学性能是有效的。

为了更好地说明问题,作者生长了未掺杂 BSO 晶体,与 Fe:BSO 相比,未掺杂晶体的生长速度可以稍快,达到 2~3 mm/hr。

3 光折变性能

3.1 衍射效率 η

采用如图 1 所示的二波耦合光路,测试了 BSO 和 Fe:BSO 的衍射效率,从 Ar⁺ 激光器发出的激光,经分束器 BS 分为两束 I_R 和 I_s ,以 2θ 夹角入射在晶体上,在晶体内产生干涉,形成折射率光栅。晶体尺寸为 $10 \times 10 \times 10$ (mm³),其取向和光折变效应如图 2 所示。

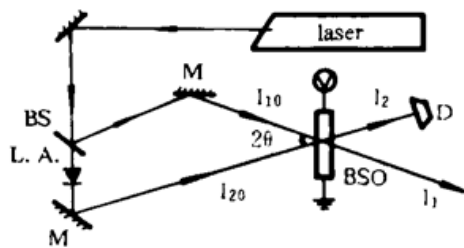


Fig. 1 Optical path of two-beam coupling

M; reflector, BS; beam, splitter, D; detector

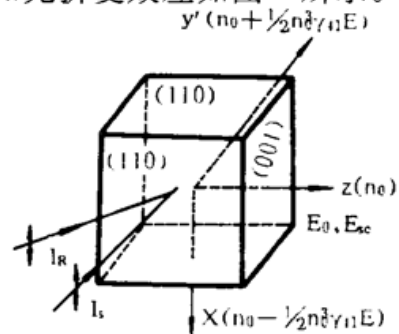


Fig. 2 Crystallographic orientation and photorefractive effect of BSO (I_R : reference light, I_s : signal light)

当光栅建立完毕后,用其中的一束参考光 I_R 照射光栅,则在 I_s 的透射方向上产生衍射光,它表示照明光通过晶体中所记录的衍射光栅时,用于有效成像的部分。衍射效率 η 定义为衍射光强 I_2 与 I_s 的透射光强 I_2 之比

$$\eta = (I_2/I_2)100\% \tag{1}$$

本实验中,晶体外加电场 5.8 kV/cm, $I_R = 95$ mW/cm², $I_s = 88$ mW/cm²,测得 Fe:BSO 和未掺杂 BSO 晶体的衍射效率分别为 6% 和 3%。

3.2 位相共轭反射率 R

利用简并四波混频方法产生位相共轭波,实验光路如图 3 所示,采用 He-Ne 激光器的光源,输出波长 632.8 nm,晶体取向见图 2。 $2\theta = 8^\circ$,测得 Fe:BSO 和 BSO 晶体的位相共轭反射率分别为 9% 和 3.5%。

由实验结果知,掺杂 Fe:BSO 晶体的光折变性能比未掺杂晶体有大幅度提高,这与杂质离子的作用有关。

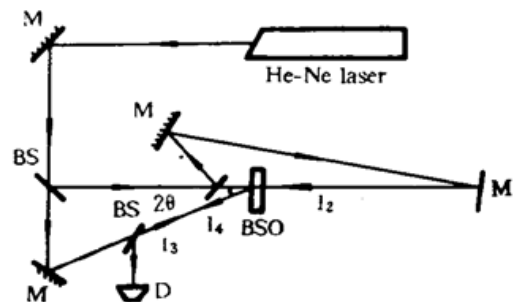


Fig. 3 Experimental arrangement of degenerate four-wave mixing

4 讨 论

4.1 吸收光谱

用岛津 UV-360 型分光光度计测试了 Fe:BSO 和 BSO 晶体的吸收光谱,如图 4 所示。Fe:BSO 晶体位于 420~520 nm (2.39~2.96 eV) 区域出现了一个宽吸收带,与图 4 中虚线峰(二个虚线峰由曲线 2 通过计算机曲线拟合分解出来)相比,这无疑是由于 Fe 离子进入晶格造成的缺陷引起的。由 Urbach 方程拟合出二条吸收曲线的吸收边分别为:BSO 晶体是 476 nm

(2.60 eV), Fe:BSO 晶体是 485 nm(2.56 eV)。

4.2 缺陷能级

纯 BSO 晶体的能带结构如图 5 所示^[4], 带隙宽度 3.15~3.25 eV, 其本征吸收边对应于从 Si 空穴到导带的跃迁(2.60 eV, 约 477 nm), 在其它可见光区无本征吸收。当 Fe 杂质离子进入晶体时, Fe³⁺ 将取代 Si 原子, 形成 Fe_{Si} 点缺陷, 在它周围有四个氧原子与之配位, 形成四面体结构; 同时在其附近还产生 Bi_{Si} 点缺陷, 两者的电荷相互补偿, 保证晶体电荷平衡^[3]。由于这种缺陷结构的形成, 使得 Si 空穴的能级能量升高, 掺杂晶体的吸收边由原来的 477 nm 变为 485 nm, 略有红移。在小于 440 nm 的波长范围内, BSO 的吸收大于 Fe:BSO 的吸收。

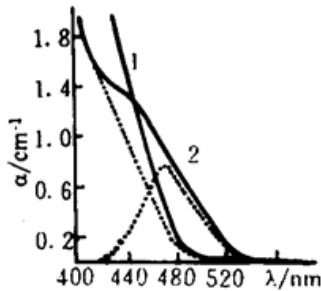


Fig. 4 Absorption spectra of BSO (1) and Fe:BSO (2)

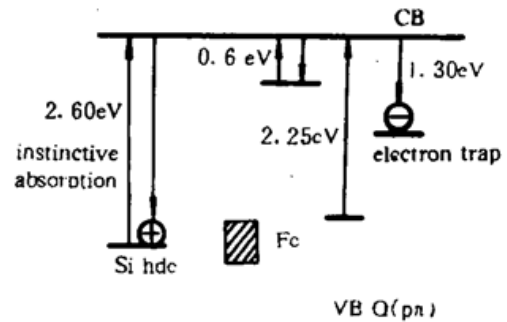


Fig. 5 Energy band structure of BSO crystal

Fe 杂质离子在晶体内产生了一系列缺陷能级, 对应于吸收光谱中 420~520 nm 的宽带吸收峰, 缺陷能级位置距导带底 2.39~2.96 eV, 如图 5 所示。杂质能级的存在, 影响到晶体的光吸收和光电离过程, 有利于晶体内电荷载流子的产生, 同时对电荷载流子的输运及复合过程产生影响, 这是 Fe:BSO 晶体光折变增强的原因所在。

参 考 文 献

- [1] 宋桂莲, BSO 单晶及其在光功能器件方面的应用. 压电与声光, 1983, (5): 10~15
- [2] R. E. Aldrich, S. L. Hou, M. L. Harrill, Electrical and optical properties of Bi₁₂SiO₂₀. *J. Appl. Phys.*, 1971, **42** (2): 493~497
- [3] H. J. Von Bardeleben, The EPR characterisation of Czochralski grown Bi₁₂SiO₂₀ single crystal. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1983, **16**(1): 29~31
- [4] P. Günter, Holography, coherent light amplification and optical phase conjugation with photorefractive materials. *Phys. Rep.*, 1982, **93**(4): 241

Defect Energy Level and Photorefractive Effect in Fe:BSO Crystal

Li Minghua Zhao Yequan Xu Yuheng

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Han Aizhen Gao Yuankai

(Department of Control Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(Received 9 March 1995; revised 28 June 1995).

Abstract Fe:BSO crystal has been grown by doping Fe₂O₃ into BSO. Because of the defect energy level in forbidden band induced by Fe impurity, the photorefractive properties of the crystal, such as diffractive efficiency and four-wave mixing phase conjugate reflectivity, have been greatly improved. The defect energy level of Fe impurity is identified according to the absorption spectra.

Key words Fe:BSO crystal, photorefraction, absorption spectra.