

用正电子湮没寿命谱学法研究BBO单晶缺陷

史子康 林 翔 唐鼎元

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州)

摘要: 低温相偏硼酸钡 (BBO) 单晶是一种新型的非线性光学晶体。本文用正电子湮没寿命谱学法首次研究了它的缺陷, 分析了它的缺陷类型及其成因。为克服缺陷、生长高质量的晶体提供科学依据。

The research for defects of the BBO crystal by means of the positron annihilation lifetime spectroscopy

Shi Zikang, Lin Xiang, Tang Dingyuan

(Fujian Institute of Material Structure, Academia Sinica)

Abstract: The bismuth metaborate crystal in low temperature phase is a new nonlinear optical material. In this paper, the measuring results of crystal defects by means of the positron annihilation lifetime spectroscopy are reported, the kind of defects and the formation mechanism are analysed and the study provides scientific basis for overcoming defects and growing high quality crystals.

用的 5×10^{-4} mol/L Rh6G—乙醇溶液的激光输出相当, 因此, 我们认为 Rh6G—水—聚乙二醇溶液是染料激光器, 尤其是连续染料激光器的一种良好的工作物质。

参 考 文 献

- [1] Reisfeld R. Chem Phys Lett, 1989; (1): 43
- [2] 楼立人, 高成岳, 李银妹 *et al.* 中国激光, 1989; 16 (1): 256
- [3] 李银妹, 楼立人, 高成岳 *et al.* 发光学报, 1990; 11 (3): 199
- [4] 舍费尔 F P. 染料激光器. 北京: 科学出版社, 1987
- [5] 李银妹, 邓杰. 聚乙二醇增强 Rh6G 发光能力的机制研究, 中国科技大学学报 (待发表)

作者简介: 李银妹, 女, 1953年4月出生。实验师。长期从事光学、激光物理、激光光谱研究, 现从事激光生物研究。

收稿日期: 1991年2月24日。 收到修改稿日期: 1991年7月7日。

一、引 言

BBO单晶是一种性能优良的非线性光学晶体,可制造可见光波段高功率脉冲激光倍频器件和紫外区的倍频、和频器件^[1]。BBO单晶又是一种具有热释电效应的晶体,并具有极性稳定、能承受高的辐照功率等特点,因此,作为高功率脉冲激光探测器材料是可望的^[2]。该晶体熔点是 $1095 \pm 5^\circ\text{C}$,固-固相变温度是 $925 \pm 10^\circ\text{C}$ 。利用添加助熔剂法可生长出BBO单晶^[3~5]。本文所用晶体是熔盐籽晶提拉法生长的,助熔剂是 Na_2O 。

由于BBO单晶是 Ba^{++} 与 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 组成的离子型晶体,所以本文用正电子湮没寿命谱学法研究此晶体缺陷,分析 Ba^{++} 它的类型和成因,为生长晶体服务。

二、样 品 制 备

晶体沿极性轴Z向生长。坩埚熔体温度处于正梯度状态。经控温,使生长的晶体成近似“半球”型,见图1。垂直Z向切三片,前两片相连,它们处于生长中低的均匀降温区。

第三片处于略有升温的区域,其目的是为了消除杂晶引入晶体。切割后的晶片经细磨、抛光,厚度为1mm,在每片晶体表面Z轴正向标志“正”记号,再沿中心切成两半,形成三组夹心测量用的样品对。

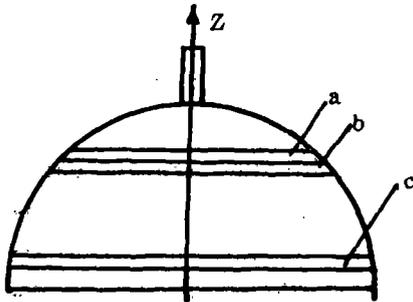


图1 BBO晶体外貌及取样形式

第三片处于略有升温的区域,其目的是为了消除杂晶引入晶体。切割后的晶片经细磨、抛光,厚度为1mm,在每片晶体表面Z轴正向标志“正”记号,再沿中心切成两半,形成三组夹心测量用的样品对。

由于生长的单晶直径较大,容易产生圆周方向进杂、包裹不均,于是对晶片周向不同位置标志 i ($i=1,2,3$)点进行测量,它们分别对应于圆周角 $\varphi=90^\circ, 0^\circ, -90^\circ$ 。晶体中央缺陷与边缘不同。对晶体中央测量标志 $i=4$ 。测量方法原理及仪器设备见文献〔6,7〕。测量结果列在表1。样品号No i ,中 i 代表样品号码(与图1对应)。No J 边代表 J 样品周向测量加权平均值。

$J=c$ 样品 670°C 恒温6h,然后缓慢降温,测量结果列在表2。根据三态无逃逸模型, $k_A = I_2(T_1^{-1} - T_2^{-1})$,代表空位、小空位团、位错线中深捕获陷阱对 e^+ 的捕获率。 $k_D = I_3(T_1^{-1} - T_3^{-1})$ 是大空团、空洞(包括有、无芯空洞)的捕获率。 $T_3 = \left[\sum_i^3 I_i T_i^{-1} \right]^{-1}$ 。

$\lambda_0 = T_0^{-1}$ 是自由 e^+ 的湮没率。若洞包裹有异物, T_3 变短, λ_0 变大。 λ_0 大小与单位体积中物质重量有关。 λ_0 愈大,比重愈大。

适量的 Na_2O (或 BaB_2O_4 、 Na_2O)作助熔剂,可使生长温度下降到低于固-固相变点,生长出BBO单晶。然而,生长时熔体是粘稠的。当搅拌不均的情况下,杂质和异物可以以进杂和包裹形式进入晶体,空气也会包裹在晶体内部。熔体包裹后,高含杂的 BaB_2O_4 和异物随晶体生长出液面变成固体,在晶体内形成有芯洞。过量的杂质(如 Na^+)被排到芯表面,在芯内形成高杂质分布梯度,出现组分位错网络,同时,存在高致密的空位和空位团。若包裹

三、实验结果及分析

表1. BBO单晶Z轴正向的正电子湮没寿命谱学参数

样品 号No.	T_1 (ns)	T_2 (ns)	T_3 (ns)	I_1 (%)	I_2 (%)	I_3 (%)	T_4 (ns)	T_m (ns)	k_f ($10^9/s$)	k_D ($10^9/s$)
1a	0.2106 ± 0.0013	0.4509 ± 0.0014	2.0107 ± 0.0035	44.511 ± 2.442	42.15 ± 0.83	13.34 ± 0.08	0.321	0.552	1.07	0.57
2a	0.2195 ± 0.0009	0.4447 ± 0.0011	1.9364 ± 0.0026	43.998 ± 1.506	42.06 ± 0.68	13.94 ± 0.07	0.331	0.554	0.97	0.56
3a	0.1991 ± 0.0015	0.4320 ± 0.0017	1.9083 ± 0.0042	40.880 ± 3.013	45.21 ± 1.08	13.91 ± 0.10	0.315	0.542	1.22	0.63
4a	0.2075 ± 0.0017	0.4298 ± 0.0017	1.9235 ± 0.0044	40.755 ± 3.011	45.44 ± 1.18	13.81 ± 0.11	0.323	0.545	1.13	0.59
1b	0.1853 ± 0.0008	0.4568 ± 0.0011	1.9589 ± 0.0030	47.620 ± 2.107	39.02 ± 0.59	13.36 ± 0.07	0.286	0.528	1.25	0.65
2b	0.1923 ± 0.0012	0.4631 ± 0.0017	1.9489 ± 0.0043	48.432 ± 3.045	38.31 ± 0.87	13.26 ± 0.10	0.293	0.529	1.17	0.62
3b	0.1931 ± 0.0012	0.4658 ± 0.0019	1.9361 ± 0.0042	49.284 ± 3.232	37.47 ± 0.94	13.24 ± 0.11	0.292	0.526	1.14	0.62
4b	0.1919 ± 0.0011	0.4796 ± 0.0019	2.0948 ± 0.0054	50.325 ± 3.148	37.10 ± 0.88	12.57 ± 0.11	0.289	0.538	1.16	0.60
1c	0.1962 ± 0.0013	0.4535 ± 0.0016	1.9552 ± 0.0042	45.727 ± 2.922	40.94 ± 0.90	13.33 ± 0.10	0.303	0.536	1.18	0.61
2c	0.2374 ± 0.0024	0.5206 ± 0.0062	1.9792 ± 0.0063	56.998 ± 4.097	29.87 ± 2.38	13.13 ± 0.16	0.329	0.551	0.69	0.49
3c	0.2080 ± 0.0014	0.4628 ± 0.0021	1.9385 ± 0.0048	49.448 ± 3.092	37.19 ± 1.07	13.37 ± 0.11	0.308	0.534	0.98	0.57
4c	0.1898 ± 0.0008	0.4495 ± 0.0011	1.9400 ± 0.0028	46.368 ± 1.968	40.18 ± 0.59	13.45 ± 0.07	0.294	0.530	1.22	0.64
a边	0.2117 ± 0.0082	0.4482 ± 0.0073	1.9524 ± 0.0411	43.411 ± 1.424	42.90 ± 1.36	13.73 ± 0.28	0.323	0.550	1.06	0.58
b边	0.1894 ± 0.0037	0.4610 ± 0.0039	1.9497 ± 0.0093	48.323 ± 0.686	38.390 ± 0.635	13.30 ± 0.05	0.290	0.528	1.19	0.63
c边	0.2093 ± 0.0195	0.4655 ± 0.0213	1.9557 ± 0.0157	50.074 ± 4.484	37.64 ± 2.42	13.29 ± 0.09	0.306	0.540	0.99	0.57

体是带正电的,那么,在空洞周围形成许多负性空位,以达到电中性。因此,包裹体会对 e^+ 捕获;同时,包裹的物质不同也会对 e^+ 湮没发生影响。熔体包裹后产生的芯是混晶的。质谱FAB分析表明,BBO单晶除了含有Na、Ba外还存在 Na_2O 、 BaO 。这些 Na_2O 、 BaO 是混杂在包裹体中。当然也会包裹其它更重的物质。

BBO单晶中还大量存在管道缺陷,有电中性的,也有包裹非中性异物的。中性管道及空气包裹对 e^+ 无法捕获。一旦掺杂的离子和处于填隙位置的 Ba^{2+} 被排斥到中性洞和管道缺陷中,使它们变成非中性。并在它们的周围形成大量空位和空位团。这些非中性洞和管道及它们周围空位、空位团,形成对 e^+ 捕获的复合空洞。

晶体生长温度高于塔曼(T_m)温度。在高温有大量 Ba^{2+} 离开原格位形成弗朗克尔缺

表2 J=c样品热处理后正电子湮没寿命谱学参数

样品 号No	T_1 (ns)	T_2 (ns)	T_3 (ns)	I_1 (%)	I_2 (%)	I_3 (%)	T_s (ns)	T_m (ns)	k_d ($10^9/s$)	k_D ($10^9/s$)
1c'	0.1912 ±0.0012	0.4611 ±0.0016	2.1205 ±0.0048	48.33 ±3.20	39.64 ±0.87	12.03 ±0.09	0.290	0.530	1.21	0.57
2c'	0.2004 ±0.0013	0.4721 ±0.0018	2.1488 ±0.0051	49.78 ±3.37	38.22 ±0.94	12.00 ±0.09	0.299	0.538	1.10	0.54
3c'	0.2012 ±0.0009	0.4632 ±0.0011	2.1325 ±0.0031	48.91 ±2.14	38.83 ±0.61	12.26 ±0.06	0.301	0.540	1.09	0.55
4c'	0.2024 ±0.0013	0.4786 ±0.0019	2.1474 ±0.0053	51.16 ±3.17	37.09 ±0.92	11.75 ±0.09	0.298	0.533	1.06	0.53
c'边	0.1979 ±0.0045	0.4649 ±0.0044	2.1334 ±0.0106	48.98 ±0.55	38.90 ±0.54	12.12 ±0.12	0.297	0.536	1.13	0.56

陷。同时BBO单晶是由 $(B_3O_6)^{3-}$ 层状交替排列而成的, $(B_3O_6)^{3-}$ 中垂线与Z轴平行, 因此在层间易进杂, 特别是半径较小的 Na^+ 容易通过层间间隙进入 Ba^{++} 格位。过饱和点缺陷也会雍痛成不同类型的位错环。进杂到层间的离子及 Ba^{++} 也可排到位错环、位错线上, 降低晶体形变能和位形熵。综上所述, 在位错环、位错线上及其周围有大量空位、小空位团和 e^+ 深捕获陷阱。由于单晶是由 $(B_3O_6)^{3-}$ 、 Ba^{++} 层状交替排列而成的, 容易实现范性滑移和包裹, 形成点缺陷、空位、空位团、空洞, 使点阵应力得到松弛, 得到较好的光学均匀性, 然而, 晶体的缺陷状态能用 e^+ 湮没给予检测。

由表1各样品不同测量位置的 T_2 不同, 可知BBO单晶的空位、小空位团的形态及相对组成各不相同。 Ba^{++} 离开格形成二“价”负性空位, 称 Ba^{++} 空位, 记“ Ba^{++} ”。当被一个 Na^+ 填后形成单“价”空位, 记“ $Ba^{++}(Na^+)$ ”。相邻的“ Ba^{++} ”被2个 Na^+ 填后, 形成二“价”的隔有一个 $(B_3O_6)^{3-}$ 的 Ba^{++} 空位, 记“ $2Ba^{++}(2Na^+)$ ”。以此类推, 晶体中可出现三“价”的“ $2Ba^{++}(Na^+)$ ”、“ $3Ba^{++}(3Na^+)$ ”及四“价”的“ $2Ba^{++}$ ”、“ $3Ba^{++}(2Na^+)$ ”、“ $4Ba^{++}(4Na^+)$ ”。二个一“价”和一个二“价”的空位就要用一个 Ba^{++} 进入晶格间隙来补偿。由于热运动和进杂, 在形成各种类型的空位和小空位团的同时, 造成了BBO单晶中 Ba^{++} 和 Na^+ 的集聚。各样品不同测量位置的 T_2 是 e^+ 被这些空位、小空位团捕获后的寿命平均

值, I_2 是与这些空位、小空团总数有关的量。
$$I_2 = \sum_g^n I_{2g}, T_2 = \left(\sum_g^n T_{2g} \cdot I_{2g} \right) + \sum_g^n I_{2g}$$

g 是各种空位、小空位团的标号。表1中 T_2 均在误差范围外, 说明了每块样品不同测量点的诸空位、小空团的比例都不相同。即 Ba^{++} 、 Na^+ 集聚的情况各不相同。这结果与电镜观察一致。

$J=a$ 的No3a T_s 比Noa边小了2.5%, k_d 大了15.1%, k_D 大了8.6%, T_3 小了2.2%, T_2 小了2.5%, I_2 大了5.4%。它说明No3a比其它周向测量点包裹了大量重原子物质, 如 Ba^{++} 、 BaO 等其它重原子物质。包裹的重元素离子(如 Ba^{++})后, 就会在晶体中产生对应总“价”数的一定数量“ B^{++} ”。使得 T_2 变小, 而 I_2 增多。若实心包裹, 周围有点阵应力存在, 也会产生大量“ B^{++} ”, 使 T_2 变小, I_2 增多。由于包重物空洞和实心包裹结果, 使 k_d 变大, T_s 变

小。 k_a 、 k_D 增大。

No1a与Noa边相比, T_2 、 T_3 大而 I_2 、 I_3 小。包裹空洞中无芯、小芯空洞成分多, 总数量少。小空位团中尺寸较大的成分, 如“ $2B^{++}$ ”、“ $2B^{++}(2Na^+)$ ”、“ $2B^{++}(1Na^+)$ ”、“ $3B^{++}(3Na^+)$ ”增多, 空位、小空位团总数减少。 Na^+ 、 Na_2O 的进杂和包裹较多。使得 T_2 略有减少, k_a 、 k_D 有所变化。 $J=a$ 中对应于各测量点, 进杂和包裹的情况均不相同。 $J=b$ 、 c 与 $J=a$ 相仿。然而, $J=b$ 的均匀性比 $J=a$ 好, $J=c$ 最差。No1b边与Noa边相比, T_2 大、 I_2 小, T_3 小、 I_3 大, T_4 小, T_m 小, k_a 大, k_D 大。说明了 $J=b$ 中低“价”的空位集聚成较高“价”的空位, 如“ $1B^{++}(1Na^+)$ ” + “ $1B^{++}(1Na^+)$ ” → “ $2B^{++}(2Na^+)$ ”, 较高价的单空位集聚成同“价”的小空位团, 如“ B^{++} ” + “ B^{++} ” → “ $2B^{++}(2Na^+)$ ”, 使得 T_2 变小, I_2 变小。大量包裹 Ba^{++} 、 BaO 及其它重元素的杂质后, 使得 T_3 变小, I_3 变大, λ_1 变大, T_4 变小。由于单位体积中金属原子增多, 使得 T_m 变小。 k_D 增大主要由于 I_3 增大造成的。 k_a 增加与比捕获率变大有关。进杂、包裹十分严重。离子半径小的杂质通过晶格间隙进入“ Ba^{++} ”。半径大的、原子量大的离子和它的化合物以包裹形式进入晶体, 当然, Na^+ 、 Na_2O 也会形成包裹体。

No1c边的 T_2 、 T_3 均比Noa边、b边大, I_2 、 I_3 均小。空位、小空位团中尺寸小的成分有部分聚合成大的小空位团, 少量小空洞也会由于热运动变成小空位团。前者是主要的。空位、小空位团总数减少了。由于 Na^+ 继续进杂, 填入这些高价的小空位团内, 使得 T_2 略有增大。在晶体生长中包裹物减少, 芯变小, 洞尺寸变大, 洞总数量减少了。 T_3 增大、 I_3 减小。 $J=c$ 样品, 圆周方向大部分区域进杂、包裹比较少, 而且均匀, 点阵应力较松弛, 缺陷较少, k_a 、 k_D 均有下降。然而, 也存在局部进杂、包裹较严重的测量点, 如No1c。它的分析与Noa相仿。前者 T_2 、 T_3 较大, 可能与样品c在生长时的熔体液面上下温度略高、液上温度梯度略小有关。

经退火, 晶体内部结构发生了调整, 样品边缘的空位、空位团、空洞的分布均匀性提高了。退火前后 ΔT_2 比值是2.6。空位、小空位团聚合成较大空位团; 洞内芯的部分逸出, 较多小洞通过热运动形成较小的空位团。 I_2 增加, T_3 加大, I_3 减小, 晶体向较小的自由能方向转化。No1c边的 T_m 下降了0.7%。由于小洞向小空位团转化, 样品中心部分离子半径小的杂质经扩散, 占领了空位和小空位团, 使得圆周方向空位、空位团、空洞总体积减少了, 晶体密度上升了。No1c边的 T_2 减少了2.9%。

样品中心部分除了大量进杂和包裹外, 还存在大量的中心管道缺陷。中心管道大大地松弛了由于大量进杂和包裹产生的点阵应力。同时本身又是进杂和包裹的驻存地。使得中心部分 e^+ 湮没参数从表面上看与边缘差不多, k_a 、 k_D 也不太大。然而, 仍然存在No4a、4c的 k_a 、 k_D 高于Noa边、c边(注: No4b与No1b边接近)。由于中心管道可容许进杂和包裹重物质原子及其化合物, 使得中心部分比重比边缘高。No4b、4c的 T_2 低于No1b边、c边给予说明。经退火、进杂、包裹产生的应力进一步得到松弛, 空位、小空位团和小空洞它们之间数量比例得到调整, 部分有芯洞内物质逸出, 有的逃到管道中, 有的沿样品径向扩散, k_a 、 k_D 下降了, T_2 、 T_3 上升了, I_2 、 I_3 下降了。同时, 样品中心的比重比退火前减小了, λ_1 下降, T_4 上升了, T_m 增加了。因此, 退火时改善中心质量有一定好处。

四、讨 论

BBO单晶的中央存在大量的类似管状的缺陷, 它与晶体生长方向相同, 会正面吞食熔体

中杂质、重原子及其它的化合物,甚至会吞食液相中固体微小颗粒,进杂、包裹是严重的。因此,晶体中心部分无法使用。

BBO单晶处于熔体粘稠状态生长的。熔体温度波动的有效频率 $W_{eff} \sim 26.05 \times \frac{k_L f}{D_T^{3/2} \eta^{1/3} \rho_L^{2/3} C_P}$, 高于 W_{eff} 的温度波动受到强烈衰减。由于 η 大, W_{eff} 小, 温度波动造成溶质、杂质的分层结构影响较小。然而, 由于搅拌不均, 就有可能在径向造成不均匀进杂和包裹, 如 $J = a, c$ 中 $No3a, 1c$ 。对于样品 a, b , 虽然生长时坩埚温度下降不大, 晶体直径不断扩大, 组分过冷不断增加, 样品 a 中缺陷除了延生外还存在增殖, 进杂、包裹加剧。随着晶体生长, 坩埚中熔体不断减少, 处于正温度梯度的熔体表面温度有所上升。液面上的坩埚壁起了后热器的作用, 加强了保温。同时, 通过控温略增加了坩埚温度, 使得在相同的晶转速下组分过冷有所克服, 进杂、包裹有所减少。 No_c 边较 No_b 边的 T_b 大以及 k_a, k_D 均减小给予定量说明。然而, 仍然存在进杂、包裹的不均匀性。

高温退火会部分改变晶体中进杂、包裹的均匀性。晶体中心部分半径小的离子向径向边缘扩散, 晶体中部分位错线因高温范性滑移有的被消除, 有的通过离子扩散得到消失或部分消失。空位、空位团集聚, 空洞内较轻原子逸出以及处于填隙位置的离子占领了空位和空位团都对提高晶体完整性有利。使得晶体不论中心部分还是在边缘, k_a, k_D 均得到减少。

五、结束语

我国的BBO单晶在1990年初美国世界激光集锦评奖中被认为是世界光电子工业技术成就之一, 是激光非线性光学材料、激光技术的进步。因此, 研究此晶体缺陷及生长具有大的科学价值。本文用正电子湮没技术研究晶体缺陷, 讨论其成因, 为生长优质晶体提供科学依据。同时可看出, 该测试方法对BBO单晶缺陷是敏感的, 是一种检测此类型晶体质量的好手段。

参 考 文 献

- [1] 陈创天, 吴柏昌, 江爱栋 *et al.* 中国科学, 1984; B(7): 598
- [2] 史子康, 叶海涛, 江爱栋 *et al.* 物理学报, 1985; 34(10): 1354
- [3] Jiang Aidong, Chen Fen, Lin Qi *et al.* J crystal Growth, 1986; 94: 963
- [4] 唐鼎元, 林斯太, 戴桂琴. *et al.* 人工晶体, 1985; 14(3~4): 149
- [5] 江爱栋, 陈 莱, 林 琦 *et al.* 人工晶体, 1985; 14(3~4): 148
- [6] 史子康. 应用激光, 1989; 9(3): 106
- [7] 史子康, 俞贤椿, 郑桂英. 激光技术, 1990; 14(4): 35
- [8] 史子康. 人工晶体, 1983; 12(4): 230

* * *

作者简介: 唐鼎元, 男, 1951年出生。副研究员。现从事晶体生长研究工作。

林 翔, 女, 1969年出生。实习研究员。现从事晶体生长及缺陷研究。

收稿日期: 1990年12月4日。

收到修改稿日期: 1991年4月5日。