

# 掺 Cr 和掺 Pr 的 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 晶体的 线性光伏效应\* 1)

冯锡淇 程朝阳<sup>2)</sup> 殷之文 胡关钦

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**关键词** 光伏效应、掺杂  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  晶体、Glass 常数

锆酸铋  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) 属于立方晶系,  $43m$  点群, 是硅铋矿  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ (BSO) 的同型晶体。BGO 晶体也是一种极好的闪烁材料, 用于高能粒子或射线的探测。此外, Moya 等报道了 BGO:Cr 是一种很有希望的光折变材料<sup>[1]</sup>。

本文报道两种掺杂 BGO 晶体 (BGO:Cr 和 BGO:Pr) 在杂质吸收区的线性光伏效应的实验结果, 并根据 Fridkin 提出的 PVE 极化涨落模型进行了初步讨论<sup>[2]</sup>。

## 一、实 验

BGO 晶体是由上海硅酸盐研究所用 Bridgeman-Stockbarger 方法生长的。先从熔融的纯度 5N 的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和 6N 的  $\text{GeO}_2$  混合物中生长出大晶体, 两种组分的摩尔比是 2:3。然后,

以该晶体为原料, 掺以不同的杂质, 掺杂浓度分别为 0.025 wt% ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 和 0.2 wt% ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ )。长成的 BGO:Cr 和 BGO:Pr 分别呈绿色和黄绿色, 颜色分布均匀。垂直于 [010] 轴从大块晶体上切出样品。样品两面抛光, 光照面涂以氧化铟锡 (ITO) 透明电极, 背面为烧银电极。样品厚度 2mm, 面积  $1\text{cm}^2$  左右。

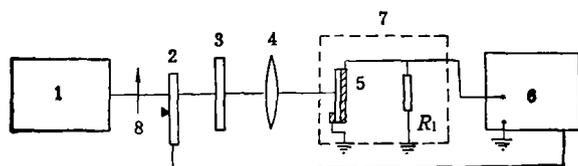


图 1 用锁相放大器测量光伏电流

1. 溴钨灯, 2. 斩波器, 3. 滤光片, 4. 透镜, 5. 样品,  
6. 锁相放大器, 7. 屏蔽盒, 8. 偏振片

光吸收谱采用 Shimadzu UV-265 自动分光光度计测量。

图 1 是线性光伏电流测量装置图, 其中考虑到合成线性光伏电流方向为垂直于样品受光面。从 250W 卤钨灯发出的白光, 先经偏振片成为线偏振光, 再经 400Hz 的调制后, 经滤色片成为准单色光, 照射于样品(010)面上。光线经扩束以使光斑均匀覆盖整个样品表面, 一个高值电阻  $R_i$  与样品的一对电极相联, 输入锁相放大器以检测线性光伏电流。电阻  $R_i$  远小于晶体体电阻, 因此光伏效应是在短路条件下测量的。所有实验均于室温下进行。

1992-01-20 收稿, 1992-05-30 收修改稿

\* 国家自然科学基金资助项目

1) 上海交通大学应用物理系 87 级李浩参加了部分工作

2) 现在机电部 51 研究所工作

## 二、实验结果和讨论

图2和图3是BGO:Cr, BGO:Pb和BGO:Pr的光吸收谱。掺Cr的BGO从580nm到BGO光吸收边呈宽带吸收。该宽带包括3个未分解的吸收带,分别位于520nm, 440nm以及1个与吸收边重叠的高能带。另外,长波区还可看到有3个峰重叠而成的吸收带。掺Pr BGO的吸收谱包括了Pr<sup>3+</sup>离子的几个特征吸收谱,其中与主要谱线对应的电子跃迁为<sup>3</sup>H<sub>4</sub>-<sup>3</sup>P<sub>2</sub>(435nm), <sup>4</sup>H<sub>4</sub>-<sup>1</sup>I<sub>6</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub>(465nm), <sup>4</sup>H<sub>4</sub>-<sup>3</sup>P<sub>0</sub>(480nm)以及<sup>3</sup>H<sub>4</sub>-<sup>1</sup>D<sub>2</sub>(580, 590, 605nm)。光吸收系数 $\alpha$ 根据样品的界面反射率进行了修正。

由Bi<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>12</sub>所属的 $\bar{4}3m$ 点群可知:其结构对称性具有3个2次轴和3个4次反转轴(均沿基矢方向),以及4个3次轴。容易证明,其三阶线性光伏张量只有3个相等的非零元素,即 $\beta_{14} = \beta_{25} = \beta_{36}$ 。当光线以(010)方向入射时,

$$(J_{LPV})_y = -I\beta_{14} \sin 2\theta, \quad (1)$$

其中 $\theta$ 为偏振方向与(100)或(001)轴(即 $x$ 轴或 $z$ 轴)的夹角, $I$ 是光强。

实验发现掺Cr和掺Pr的BGO存在线性光伏电流。图4表明白光照射下BGO:Cr晶体线性光伏电流对人射光偏振方向的依赖。它是正弦关系,与(1)式一致。从图中还可以看到

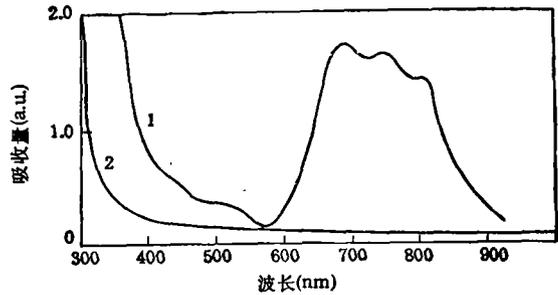


图2 BGO:Cr和BGO:Pb的光吸收谱  
1——室温下掺铬Bi<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>12</sub>晶体的光吸收谱,  
2——掺铅Bi<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>12</sub>晶体的室温光吸收谱,它实际上与纯晶体相同

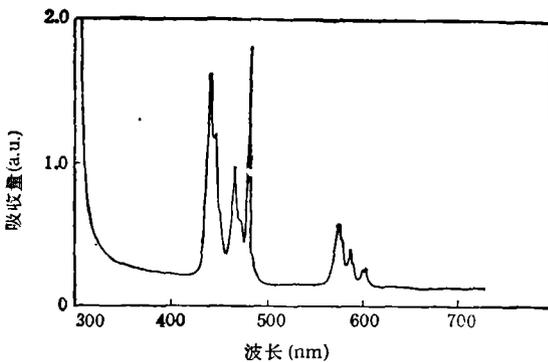


图3 掺铬Bi<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>12</sub>晶体的室温光吸收谱

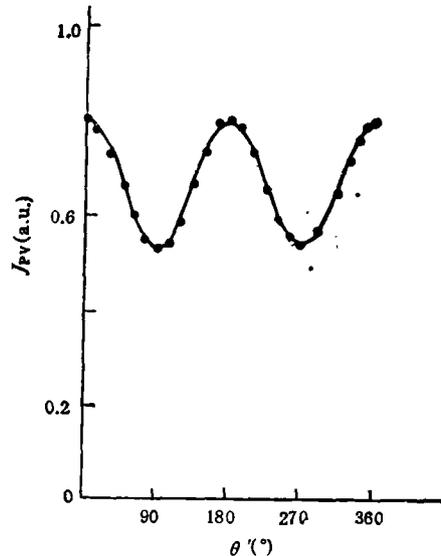


图4 掺铬Bi<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>12</sub>晶体中线性光伏电流与偏振方向的关系(白光)

$\theta'$ 是偏振方向与起始偏振方向的夹角,不同于式(1)中的 $\theta$ ,  $\theta' = \theta + \theta_0$ 。

总的光伏电流大于呈正弦变化的线性光伏电流,另外这部分不随 $\theta$ 变化的光伏电流起因尚不清楚,可能来自电极与 BGO 的接触部分,类似半导体/金属接触电势。

Glass 等曾发现短路光伏电流  $J_{PV}$  与对应的光强度  $I$  严格成正比。可以表示为

$$J_{PV} = K_G \cdot \alpha \cdot I, \quad (2)$$

其中  $\alpha$  是光吸收系数。比例常数  $K_G$  称为 Glass 常数。它与吸收中心的性质有关。另外,人们还发现许多材料如过渡金属掺杂的  $\text{LiNbO}_3$  中,  $K_G$  随波长减小而增加<sup>[3]</sup>。我们的实验中也发现 BGO:Cr 和 BGO:Pr 的光伏电流呈现相当明显的波长依赖。虽然目前精确测量 BGO:Cr 和 BGO:Pr 线性光伏电流的光谱曲线尚有一定困难,但是,可以指出,可测量的线性光伏电流仅出现在几个特定的杂质吸收区。例如,仅仅在同  $\text{Pr}^{3+}$  离子的特征吸收峰相对应的区域(430—480nm)存在可检测的线性光伏电流。

表 1 列出了 430 nm 附近的线性光伏电流和对应的 Glass 常数  $K_G$ 。  $K_G$  的大小与 Belinicher 提出的非铁电体离化杂质引起的线性光伏效应一致<sup>[4]</sup>。

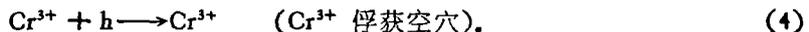
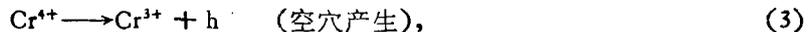
综上所述,最有意义的结果是: BGO 样品的光伏效应是由于 Cr 和 Pr 杂质引起的。与此相比较,纯净的 BGO 晶体和掺 Pb 的 BGO 中未发现可检测的线性光伏电流。

表 1 波长  $\lambda = 430\text{nm}$  附近 BGO:Cr 和 BGO:Pr 的线性光伏电流及 Glass 常数

| 样 品    | 线性光伏电流 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) | Glass 常数 ( $\text{A} \cdot \text{cm}/\text{W}$ ) |
|--------|-----------------------------------|--|
| BGO:Cr | $1.3 \times 10^{-14}$             | $6 \times 10^{-12}$                              |
| BGO:Pr | $2.4 \times 10^{-14}$             | $2.6 \times 10^{-12}$                            |

在一些氧八面体铁电体如  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  等中的反常光伏效应,可以用 Fridkin 提出的极化涨落模型加以解释。该理论对 BGO 也近似适用。

根据魏宗英的研究, BGO 中  $\text{Cr}^{3+}$  离子主要取代 Ge 位于氧四面体中<sup>[5]</sup>。另外, Moya 等认为, Cr 离子以  $\text{Cr}^{4+}$  形式进入 Ge 位,并可能作载流子陷阱<sup>[6]</sup>。这样,可能发生如下空穴过程:



当用与杂质跃迁相对应的波长光照时,在光照区会激发出空穴载流子,并在晶格中移动,随后被陷获于新的位置上。根据文献[7],由杨-泰勒效应,被陷获的载流子与横光学声子相互作用,导致陷获位置附近光致极化涨落。亦即导致宏观自发极化的改变  $\Delta P$ , 产生局域场  $E \approx \Delta P/\epsilon$  ( $\epsilon$  为介电系数),从而导致样品中载流子的定向漂移,产生光伏电流。

当然,以上只是定性讨论了掺杂 BGO 晶体线性光伏效应的现象及可能解释。随着对不同掺杂浓度和不同杂质掺杂晶体的深入研究,相信会得出更满意的结论。

## 参 考 文 献

- [1] Moya, E., *J. Opt. Soc. Am.*, **B5**(1988), 1737.
- [2] Fridkin, V. M., *Appl. Phys.*, **13**(1977), 357.
- [3] Glass, A. M., *Appl. Phys. Lett.*, **25**(1974), 233.
- [4] Belinicher, V. I., Sturman, B. I., *Sov. Phys. USP.*, **23**(1980), 199.
- [5] 魏宗英、何崇藩、殷之文, *无机材料学报*, 1990, 5; 139.
- [6] Moya, E. et al., *Solid State Comm.*, **76**(1990), 10.
- [7] Chanussot, G., *Ferroelectrics*, **13**(1976), 313.