

# 含易挥发组分多元化合物红外非线性单晶的退火方法

申请号: [201210020053.0](#)

申请日: 2012-01-19

申请(专利权)人 [中国科学院安徽光学精密机械研究所](#)  
地址 [230031 安徽省合肥市合肥蜀山湖路350号](#)  
发明(设计)人 [王振友 吴海信 倪友保 黄昌保 毛明生 程旭东](#)  
主分类号 [C30B33/02 \(2006.01\) I](#)  
分类号 [C30B33/02 \(2006.01\) I](#)  
公开(公告)号 [102618935A](#)  
公开(公告)日 [2012-08-01](#)  
专利代理机构  
代理人



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102618935 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 01

(21) 申请号 201210020053. 0

(22) 申请日 2012. 01. 19

(71) 申请人 中国科学院安徽光学精密机械研究所

地址 230031 安徽省合肥市合肥蜀山湖路  
350 号

(72) 发明人 王振友 吴海信 倪友保 黄昌保  
毛明生 程旭东

(51) Int. Cl.

C30B 33/02 (2006. 01)

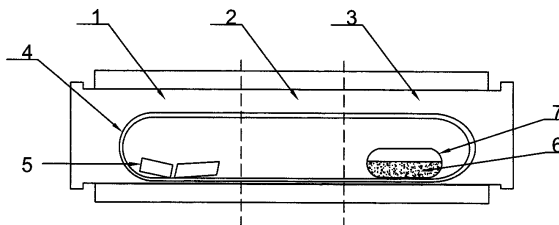
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

含易挥发组分多元化合物红外非线性单晶的退火方法

(57) 摘要

本发明涉及无机化合物单晶退火改性领域，尤其涉及含易挥发组分多元化合物红外非线性晶体材料的退火方法。本发明采用近化学计量比多晶料作为退火气氛，并将多晶料的挥发与单晶退火分离克服了在未了解含易挥发组分晶体缺陷种类及其比例情况下，通过改变各种退火参数尝试退火实验的盲目性。根据晶体生长与温度梯度退火组分挥发互补的特点，通过改变高温区温度和温度梯度，即可改变挥发成分的比例和退火速率，实现对单晶快速、有效的退火。



1. 含易挥发组分多元化合物红外非线性晶体材料的退火方法,其特征在于包括以下步骤:

①设计并制作三段退火炉,分为退火区,梯度区和高温区;

②去离子水清洗并烘干石英坩埚,将欲退火晶片置于坩埚的一端,多晶料放入镀碳小舟并置于所述坩埚的另一端,室温下抽真空至  $10^{-3}$ Pa 时熔封该坩埚;

③将所述熔封后的石英坩埚置入所述三段退火炉内,将该石英坩埚装有多晶料的一端置于高温区内,将该石英坩埚装有退火晶片一端置于退火区内;所述高温区以  $10 \sim 50^{\circ}\text{C} / \text{h}$  的速率升至晶体熔点以下  $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ ,所述退火区以相应的升温速率升至晶体熔点以下  $150 \sim 400^{\circ}\text{C}$ ,所述梯度区保持其温度在高温区与低温区之间随位置线性变化,升温完成后进入恒温阶段,保持炉体温度不变并持续  $100 \sim 200\text{h}$  进行晶体退火;

④以  $10 \sim 50^{\circ}\text{C} / \text{h}$  的降温速率将高温区匀速降至室温,同时低温区、梯度区温度也在该段时间内匀速降至室温,将晶片从石英坩埚中取出,即完成整个退火过程。

2. 根据权利要求 1 所述含易挥发组分多元化合物红外非线性晶体材料的退火方法,其特征在于:所述多晶料为所述欲退火晶片的近化学计量比多晶原料。

3. 根据权利要求 1 所述含易挥发组分多元化合物红外非线性晶体材料的退火方法,其特征在于:所述多晶料为多晶粉末。

4. 根据权利要求 1 所述含易挥发组分多元化合物红外非线性晶体材料的退火方法,其特征在于:所述三段退火炉的退火区,梯度区和高温区的长度分别为  $30\text{cm}$ 、 $20\text{cm}$  和  $30\text{cm}$ 。

## 含易挥发组分多元化合物红外非线性单晶的退火方法

### 【技术领域】

[0001] 本发明涉及无机化合物单晶退火改性领域,尤其涉及含易挥发组分多元化合物红外非线性晶体材料的退火方法。

### 【背景技术】

[0002] 多元化合物单晶  $\text{ZnGeP}_2$ 、 $\text{AgGaS}_2$ 、 $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ 、 $\text{AgGaSe}_2$ 、 $\text{CdGeAs}_2$  等是性能优异的红外非线性晶体材料。其可采用  $\text{CO}_2$  激光器、Nd:YAG 激光器、Ti 宝石激光器、Ho, Tm:YAG 激光器作为泵浦源,进行倍频 (SHG)、光参量振荡 (OPO) 等激光实验,实现中、远红外波段变频激光输出。因此,这些红外非线性晶体在大气成分检测、红外医疗、红外对抗等领域有着重要的应用。

[0003] 此类晶体通常使用竖式布里奇曼法 (B ~ S 法) 进行单晶生长。由于它们熔点相对较高且含有高温易挥发组分,在多晶原料合成和单晶生长过程中很难避免组分偏离化学计量比情况,使生长出的单晶在一定程度上存在空位、替位等点缺陷。这些点缺陷直接影响晶体的红外透过率特性,是限制该类晶体应用的主要瓶颈。Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2000, Vol. 607 以及 Crystallography Reports, 2008, Vol. 53 分别报道了新加坡、英国、俄罗斯专家采用改变退火工艺参数如退火温度、退火时间、退火气氛、升降温速率等对  $\text{ZnGeP}_2$  晶体进行退火实验,结果表明单独改变这些退火参量效果并不明显。2010 年, Materials Chemistry and Physics, Vol. 119 报道了法国专家 J. Petit 采用动静态真空法对  $\text{AgGaS}_2$  单晶片进行退火。该退火实验装置构造复杂,不便于操作,退火成本较高。

### 【发明内容】

[0004] 本发明的目的是针对布里奇曼法生长的晶体棒中切出的晶片,提供一种红外非线性晶体材料的退火方法,在对晶体材料进行退火时,对单晶易挥发组分进行补偿,以减少晶体中空位、替位等点缺陷数量,提高晶体透过率和电阻率。

[0005] 本发明的技术方案是:一种多元化合物温度梯度退火方法对晶体进行退火步骤如下:

①设计并制作三段退火炉,分为退火区,梯度区和高温区;

②去离子水清洗并烘干石英坩埚,将欲退火晶片置于坩埚的一端,多晶料放入镀碳小舟并置于所述坩埚的另一端,室温下抽真空至  $10^{-3}\text{Pa}$  时熔封该坩埚;

③将所述熔封后的石英坩埚置入所述三段退火炉内,将该石英坩埚装有多晶料的一端置于高温区内,将该石英坩埚装有退火晶片一端置于退火区内;所述高温区以  $10 \sim 50^\circ\text{C}/\text{h}$  的速率升至晶体熔点以下  $50 \sim 100^\circ\text{C}$ ,所述退火区以相应的升温速率升至晶体熔点以下  $150 \sim 400^\circ\text{C}$ ,所述梯度区保持其温度在高温区与低温区之间随位置线性变化,升温完成后进入恒温阶段,保持炉体温度不变并持续  $100 \sim 200\text{h}$  进行晶体退火;

④以  $10 \sim 50^\circ\text{C}/\text{h}$  的降温速率将高温区匀速降至室温,同时低温区、梯度区温度也在该段时间内匀速降至室温,将晶片从石英坩埚中取出,即完成整个退火过程。

[0006] 本发明所用温度梯度退火方法是利用高温区挥发组分与熔体法生长晶体组分互补特性。该方法能够有效补偿组分挥发导致的化学成分偏离,使晶体点缺陷引起的红外吸收明显降低。高温区组分挥发与多晶合成、单晶生长过程组分挥发相同,不同的是单晶生长中组分挥发出去,单晶成分偏离化学计量比,而温度梯度退火法是利用高温区提供分子热运动,将多晶料的高温挥发组分借助于梯度区的温度梯度动力,运输至低温晶片退火区,实现退火晶体的组分补偿,高温区温度一般不超过晶体熔点。

[0007] 作为上述方案的进一步改进,所述多晶料为所述欲退火晶片的近化学计量比多晶原料。本发明采用近化学计量比多晶原料作为退火气氛,由于高温区挥发组分与晶体生长中挥发组分相同,高温区挥发组分能够补偿晶体的偏离组分而不引入新的缺陷。

[0008] 作为上述方案的进一步改进,所述多晶料为多晶粉末。由于多晶粉末比单晶的比表面积大,组分相对更易挥发。根据该特点现有技术可以实现退火组分补偿,但温度不宜过高。

[0009] 本发明的原理在于:与现有退火技术在恒温区内尝试性改变退火温度、退火气氛、退火时间、升降温速率等退火手段相比,本方法具有以下优点:

1、现有退火技术中部分元素作为退火气氛,可能在晶体中引入新的替位、填隙点缺陷。本发明采用近化学计量比多晶原料作为退火气氛,由于高温区挥发组分与晶体生长中挥发组分相同,高温区挥发组分能够补偿晶体的偏离组分而不引入新的缺陷。与现有技术中部分元素作为退火气氛相比,有效解决了上述问题,降低了晶体中空位缺陷、替位缺陷的数量。

2、现有退火技术中根据单晶组分偏离特点往往需要不稳定中间化合物作为退火气氛。本发明采用近化学计量比多晶原料作为退火气氛,由于高温区组分挥发与晶体生长中组分挥发特性一致,挥发成分与生长单晶组分形成互补,有效解决了上述问题,避开了不稳定中间化合物作为退火气氛的苛刻要求。

3、现有退火技术中退火气氛采用多晶粉末时要求多晶原料化学计量比和欲退火单晶相比更接近理想比例。首先,现有退火技术中采用多晶原料作为退火组分,由多晶料挥发补偿晶体偏离组分。根据浓度扩散原理,多晶粉末组分比例要比单晶组分比例更接近理想组分比例才能实现组分补偿。理想化学计量比多晶料的合成在目前实验中实现具有一定难度。其次,现有退火技术中退火原料与单晶处于同一恒温区,多晶料挥发的同时很难避免单晶本身出现组分二次挥发。这使退火效果大打折扣。再次,由于多晶粉末比单晶的比表面积大,组分相对更易挥发。根据该特点现有技术可以实现退火组分补偿,但温度不宜过高,其退火效率比较低。

4、本发明采用温度梯度运输的方法,将多晶料的挥发与单晶退火分离,由于高温区挥发组分与晶体生长挥发组分一致,因此对多晶料的理想化学剂量比不需要严格要求。多晶料的挥发与单晶退火分离,也避免了单晶组分的二次挥发。同时,适当调节高温区温度和梯度区温度梯度,即可调节退火速率。因此,该方法还可以提高退火效率。

[0010] 本发明的优点在于:本发明采用与单晶近化学计量比多晶料作为退火气氛,并将多晶料的挥发与单晶退火分离克服了在未了解含易挥发组分晶体缺陷种类及其比例情况下,通过改变各种退火参数尝试性退火实验的盲目性,根据晶体生长与温度梯度退火组分挥发互补的特点,通过改变高温区温度和温度梯度即可改变挥发成分的比例和退火速率,

实现对单晶快速、有效的退火。

### 【附图说明】

[0011] 下面参照附图结合实施例对本发明作进一步的描述。

图 1 是三段退火炉装置结构示意图，

图 2 是三段退火炉退火温度示意图，

图 3 是 ZnGeP<sub>2</sub> 晶体退火前后 0.6 ~ 2.2 μm 透过率曲线。

图中：1、退火区，2、梯度区，3、高温区，4、石英坩埚，5、晶片，6、退火多晶料，7、镀碳舟，8、退火前透过率曲线，9、退火后透过率曲线。

### 【具体实施方式】

[0012] 实施例 1：ZnGeP<sub>2</sub> 单晶退火方法

[0013] 参见图 1、2，首先设计并制作三段退火炉：退火区 1，梯度区 2、高温区 3，其长度分别为 30cm，20cm，30cm。接着用去离子水清洗并烘干石英坩埚 4。将欲退火 ZnGeP<sub>2</sub> 晶片 5 置于坩埚 4 的一端，ZnGeP<sub>2</sub> 多晶粉末放入镀碳小舟 7 并置于坩埚 4 的另一端，室温下抽真空至 10<sup>-3</sup>Pa 后熔封坩埚。然后将熔封后的石英坩埚 4 置入三段退火炉适当位置，将石英坩埚 4 装有多晶料 6 的一端置于高温区 3 内，将石英坩埚 4 装有退火晶片 5 一端置于退火区 1 内。

[0014] 高温区 3 以 30 ~ 50℃/h 的速率升至 930℃，退火区 1 和梯度区 2 分别以相应的升温速率升至 600℃、765℃，同时保持梯度区 2 温度随位置线性变化。升温完成后进入恒温阶段，保持炉体温度不变并持续 150h 进行晶体退火。退火结束后以 30 ~ 50℃/h 的降温速率将高温区 3 匀速降至室温，同时低温区 1、梯度区 2 温度也在该段时间内匀速降至室温，退火完毕。此方法退火后的晶体经检验表明：晶体电阻率升高，均匀性和热残余应力得到改善，透过率提高 10 ~ 30%（如图 3 所示）。

[0015] 附表：ZnGeP<sub>2</sub> 晶体退火前后 2 μm 透过率和电阻率对比

状态	2 μm 透过率 (%)	电阻率 (Ω cm)
退火前	38.67	4.31×10 <sup>8</sup>
退火后	45.05	7.26×10 <sup>9</sup>

[0016] 如上表所示，6mm 厚 ZnGeP<sub>2</sub> 退火前 2 μm 透过率为 38.67%，退火后透过率为 45.05%，透过率提高 16.5%。退火前 ZnGeP<sub>2</sub> 晶体电阻率为 4.31×10<sup>8</sup> Ω·cm，退火后电阻率提高至 7.26×10<sup>9</sup> Ω·cm。

[0017] 实施例 2：AgGaS<sub>2</sub> 单晶退火方法

[0018] 与实施例 1 相同，将欲退火 AgGaS<sub>2</sub> 晶片置于坩埚 4 的一段，AgGaS<sub>2</sub> 多晶粉末放入镀碳小舟 7 并置于坩埚 4 的另一端。室温下抽真空至 10<sup>-3</sup>Pa 后熔封坩埚。然后将熔封后的石英坩埚 4 置入三段退火炉适当位置。高温区 3 以 10 ~ 30℃/h 的速率升至 950℃，退火区 1 和梯度区 2 分别以相应的升温速率升至 830℃、890℃。保持梯度区 2 温度随位置线性变化。升温完成后进入恒温阶段，保持炉体温度不变并持续 100h 进行晶体退火。退火结束后以 10 ~ 30℃/h 的降温速率将高温区 3 匀速降至室温，同时低温区 1、梯度区 2 温度也在该段时间内匀速降至室温。此方法退火后的晶体经检验表明：晶体光学均匀性和热残余应力得到改善，透过率提高 10 ~ 20%。

[0019] 实施例 3：CdGeAs<sub>2</sub> 单晶退火方法

[0020] 与实施例 1 相同,将欲退火 CdGeAs<sub>2</sub> 晶片置于坩埚 4 的一端, CdGeAs<sub>2</sub> 多晶粉末放入镀碳小舟 7 并置于坩埚 4 的另一端,室温下抽真空至 10<sup>-3</sup>Pa 后熔封坩埚 4,然后将熔封后的石英坩埚 4 置入三段退火炉适当位置。高温区 3 以 10 ~ 30℃ /h 的速率升至 620℃,退火区 1 和梯度区 2 分别以相应的升温速率升至 480℃、550℃,保持梯度区 2 温度随位置线性变化。升温完成后进入恒温阶段,保持炉体温度不变并持续 200h 进行晶体退火。退火结束后以 10 ~ 30℃ /h 的降温速率将高温区 3 匀速降至室温,同时低温区 1、梯度区 2 温度也在该段时间内匀速降至室温。此方法退火后的晶体经检验表明:晶体电阻率升高,均匀性和热残余应力得到改善,透过率提高 10 ~ 30%。

[0021] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。

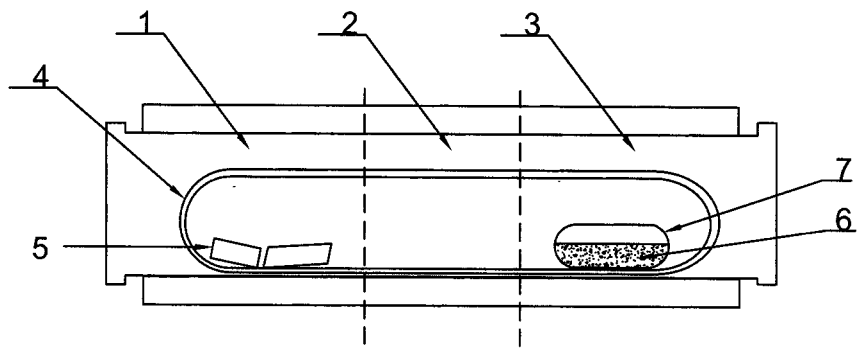


图 1

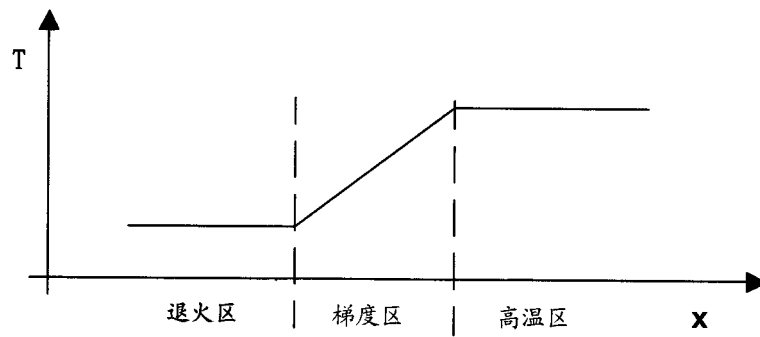


图 2



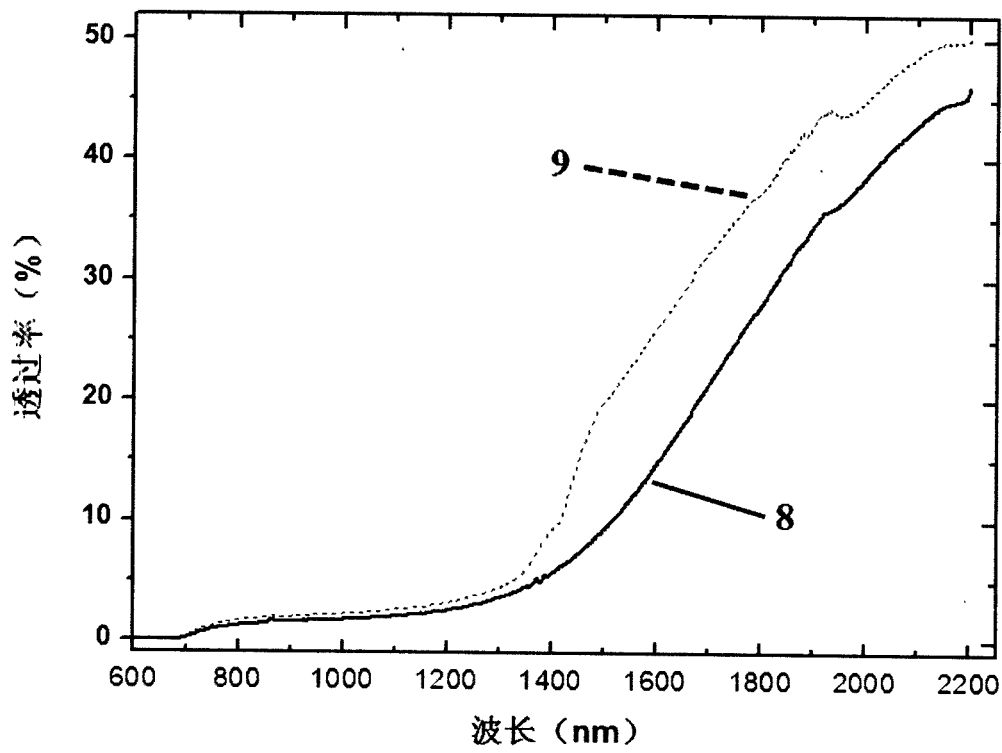


图 3