

AgGaGeS₄ 晶体生长及性能研究

王振友, 吴海信, 倪友保, 毛明生, 黄 飞, 陈 林

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

摘要:采用竖式布里奇曼法成功生长出大尺寸 $\phi 30\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ 的 AgGaGeS₄ 单晶。X射线摇摆曲线测试结果表明该单晶结构完整。单晶元件在 $1.5 \sim 9.6\ \mu\text{m}$ 波段平均吸收系数约为 $0.25\ \text{cm}^{-1}$, 其中 $6.7 \sim 7.8\ \mu\text{m}$ 波段小于 $0.02\ \text{cm}^{-1}$ 。制备的型相位匹配晶片元件(切角 $\theta = 43.5^\circ$, $\phi = 0^\circ$; 尺寸 $7\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 2.7\text{ mm}$), 在中心波长 $8.0305\ \mu\text{m}$ 基频光泵浦下, 倍频输出了 $4.0153\ \mu\text{m}$ 红外激光, 实验测得其实际相位匹配角为 42.2° 。利用波长 $2.05\ \mu\text{m}$ 、脉冲宽度 $20\ \text{ns}$ 的激光光源, 测得其激光抗损伤阈值为 $270\ \text{MW}/\text{cm}^2$ 。结合相图及温场分布对晶体生长过程中的关键问题进行了分析。

关键词: AgGaGeS₄ 晶体; 布里奇曼法; 倍频; 损伤阈值

中图分类号: O78

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2010)01-0025-04

Growth and Properties of AgGaGeS₄ Crystals

WANG Zhen-you, WU Hai-xin, NI You-bao, MAO Ming-sheng, HUANG Fei, CHEN Lin

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 31 March 2009, accepted 21 May 2009)

Abstract: Large-size $\phi 30\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ AgGaGeS₄ single crystals were successfully grown by vertical Bridgman method. The X-ray rocking curves showed that single crystal quality was perfectly well. The absorption coefficient was smaller than $0.25\ \text{cm}^{-1}$ on average with wavelength from $1.5\ \mu\text{m}$ to $9.6\ \mu\text{m}$ and the values was lower than $0.02\ \text{cm}^{-1}$ in the $6.7\text{--}7.8\ \mu\text{m}$ band. A crystal element (the dimension $7\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 2.7\text{ mm}$) was built for second harmonic generation (SHG) from the crystal boule and the cutting angles were $\theta = 43.5^\circ$, $\phi = 0^\circ$. Frequency doubling from $8.0305\ \mu\text{m}$ to $4.0153\ \mu\text{m}$ was demonstrated and the phase matching angle measured was 42.2° in the experiments. The damage threshold was $270\ \text{MW}/\text{cm}^2$ for $\lambda = 2.05\ \mu\text{m}$ and $\tau = 20\ \text{ns}$. We also analyzed some crucial problems in growth process according to phase diagram and temperature field distributions.

Key words: AgGaGeS₄ crystal; Bridgman method; SHG; damage threshold

1 引 言

随着激光变频技术的发展和中远红外激光光源在军事、医疗、环境监测等领域的应用日益显著,用于激光变频技术的核心部件红外非线性晶体的研究也倍受人们关注。新型红外非线性晶体硫锗镓银(AgGaGeS₄)是一种 - - -₄ 四元半导体化合物,负双轴晶,正交晶系,点群 $mm2$,非线性系数 $d_{31} = 15\ \text{pm}/\text{V}$ 。与传统红外非线性晶体相比,AgGaGeS₄ 有如下优点:宽广的透光波段($0.5 \sim 11.5\ \mu\text{m}$)、小的吸收系

收稿日期: 2009-03-31; 修订日期: 2009-05-21

作者简介: 王振友(1983-),男,安徽省人,硕士研究生。

通讯作者: 吴海信,研究员。E-mail: hwxu@aofm.ac.cn

数 ($n = 0.005 \sim 0.01 \text{ cm}^{-1}$)、适宜的双折射率 ~ 0.057 ; 高的激光抗损伤阈值, 对 $30 \text{ ns}, 9.55 \mu\text{m}$ 光脉冲的激光抗损伤阈值达 230 MW/cm^2 , 约为 ZnGeP_2 (142 MW/cm^2) 的 1.6 倍。另外, AgGaGeS_4 晶体不潮解, 机械性能良好。能够在 $0.5 \sim 11.5 \mu\text{m}$ 波段范围内实现倍频、和频、差频和光参量振荡^[1,2], 是可采用钛宝石 $0.8 \mu\text{m}$ 、Nd:YAG $1.06 \mu\text{m}$ 泵浦输出高功率中远红外调谐激光的理想红外非线性晶体材料。

本文介绍使用高纯单质 Ag, Ga, Ge, S 合成的多晶料^[3], 采用竖式 Bridgman 法生长 AgGaGeS_4 单晶, 并对制备的单晶原件光学质量以及性能进行了相关测试和分析。

2 实 验

2.1 单晶生长

采用二次成核方式进行单晶生长。首先采用自发成核生长单晶, 选取单晶均匀性较好的部位加工籽晶, 将加工好的籽晶置于镀碳坩埚尾部的籽晶袋中; 碾碎 AgGaGeS_4 多晶料并将其装入坩埚; 在室温下抽真空至 $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 并用氢氧焰熔封石英坩埚; 将封结后的坩埚置入竖式 Bridgman 单晶生长炉中。该生长过程对温场分布和坩埚下降速度有严格要求。固液界面附近应具备足够大的温度梯度, 以利于抑制组分过冷、加快单晶生长速度, 提高单晶的质量; 但高温区、低温区的温度与晶体熔点 (845°C) 差值也不宜太大, 否则熔体的挥发、分解将导致晶体冷却时产生裂纹。经过实验探索和分析, 本实验选择晶体生长参数为: 上炉温度 950°C , 下炉温度 800°C , 生长界面温度梯度为 20°C/cm , 生长速度 10 mm/d , 生长完成后以 30°C/h 的速度降温。生长出如图 1 所示的尺寸为 $\phi 30 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ 晶体棒。图 2 为该晶体棒加工出的 $9.6 \text{ mm} \times 9.6 \text{ mm} \times 2.8 \text{ mm}$ 晶片元件。



图 1 AgGaGeS_4 晶体棒

Fig 1 Single crystal boule of AgGaGeS_4

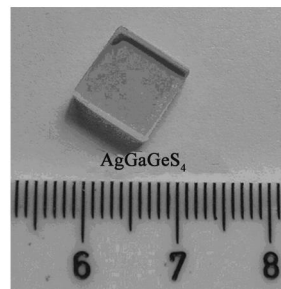


图 2 AgGaGeS_4 晶片元件

Fig 2 Crystal element of AgGaGeS_4

2.2 摇摆曲线测定

为检测晶体的结构完整性, 采用荷兰帕纳科公司制造的 X'Pert Pro MPD 多功能 X 射线衍射仪对该晶体样品 (如图 2) 进行了测试。对晶体 (100) 面进行的 X 射线衍射, 存在 (400), (800) 两个衍射峰如图 3 所示。对 (400) 面进行的摇摆曲线如图 4 所示, 该曲线峰形对称无劈裂, 半高宽约为 214.20° , 表明改进布里奇曼生长方式得到的 AgGaGeS_4 晶体的晶格完整性较好。

3 结果与讨论

3.1 AgGaGeS_4 晶体的析晶过程分析

由 AgGaS_2 - GeS_2 的二元伪相图^[4] (图 5) 可知, AgGaGeS_4 为非同成分共熔的固溶体化合物, 在析晶过程中易出现组分的偏离。根据文献 [5] 报导, 温度在 652°C 时, 分解出 GeS_2 的蒸汽压已达 $11.7 \times 10^2 \text{ Pa}$ 。为提供适当的温度梯度作为单晶生长驱动力, 本实验上炉区温度高达 950°C , 此时熔体组分中必然出现 GeS_2 分解、挥发现象; 在降温过程中会有部分 GeS_2 及其分解物凝集。因此, 要求原料配比中 GeS_2 富余以补偿组分的偏离。通过实验研究证明, 采用 48 mol% 的 AgGaS_2 和 52 mol% 的 GeS_2 的非化学计量比配料能够生长出

大尺寸的 AgGaGeS₄ 单晶。其次,在相图中系统温度 947 K 左右时,存在 AgGaGeS₄ 的相变点,如果按照常规的生长方式必然导致 AgGaGeS₄ 固溶体的脱溶、分解。实验中对降温速度的适当处理已解决 AgGaGeS₄ 的分解问题,有效抑制 AgGaS₂ 和 GeS₂ 的生成,生长出大尺寸高纯优质单晶棒。

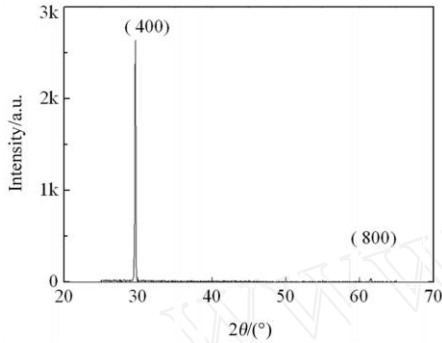


图 3 (100)面 X 射线衍射图
Fig 3 XRD pattern of (100)

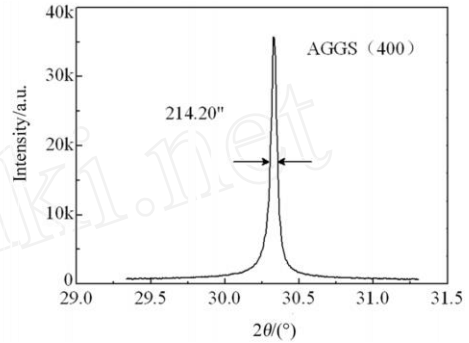


图 4 (400)面摇摆曲线
Fig 4 Rocking curve of (400) face

3.2 表面裂纹研究

与本实验室生长的其它红外晶体 AgGaS₂、AgGaSe₂ 等^[6,7]相比较,该晶体棒(如图 1 所示)表面有一些细微裂纹,经加工后发现,裂纹仅局限于表面,棒体内部无宏观裂痕。分析表明该现象主要由于 AgGaGeS₄ 是非同成分生长的固溶体晶体。本实验中竖式 Bridgman 单晶生长炉采用环形电阻丝的加热方式,因此在柱坐标系 (r, z) 中若以轴向为坐标系的 z 向,则温场分布与 r 无关;温场沿径向(即 r 方向)存在微小的温差,中心温度低于边缘温度。由熔体结晶特点可知,结晶优先从温度低处开始,致使非同成分生长的 AgGaGeS₄ 固溶体在边缘处容易存在成分的不均匀。这种化学成分的不均匀导致晶格畸变。晶格畸变意味着应力的存在,因而在降温过程中就会有裂纹产生^[8]。表面裂纹具有一定的偏向性,这主要与不同晶面的点阵密度和晶体生长方向等因素有关。

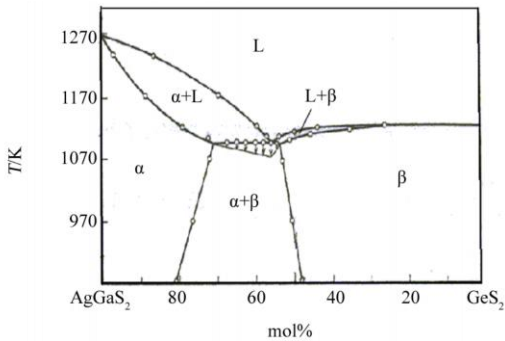


图 5 AgGaS₂-GeS₂ 二元伪相图
Fig 5 Pseudo-phase diagram of AgGaS₂-GeS₂ system

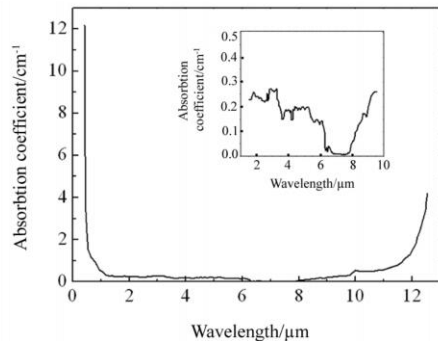


图 6 AgGaGeS₄ 吸收曲线
Fig 6 Absorption curve of AgGaGeS₄

3.3 吸收特性

图 2 是由晶体棒加工的晶片元件,尺寸为 9.6 mm × 9.6 mm × 2.8 mm,在未退火和镀制增透膜的情况下,使用 HITA270-30 分光光度计对其透过率进行测试。由晶体吸收系数的计算公式 $\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{T}{T_0(1-R)^2}$ 和 AgGaGeS₄ 的 Sellmeier 方程计算出的晶体吸收曲线如图 6 所示。其中 d 表示晶片厚度, T₀, T 分别为入射光强和出射光强,折射率 $R = (1-n)^2 / (1+n)^2$ 。内置小图为波长 1.5 ~ 9.6 μm 部分的吸收曲线放大图,该波段平均吸收系数约 0.25 cm⁻¹,在 6.7 ~ 7.8 μm 波段吸收系数小于 0.02 cm⁻¹,在 1.06 μm 处吸收系数为 0.21 cm⁻¹。

3.4 倍频实验

本实验室与哈尔滨工业大学合作共同开展新型红外倍频器件 AgGaGeS_4 的研究。2008 年 9 月曾经加工一片型相位匹配, 切角 $\theta = 43.5^\circ$; $\phi = 0^\circ$; 尺寸 $7 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 2.7 \text{ mm}$ 的 AgGaGeS_4 晶体样品, 倍频实验中, 基频光中心波长 $8.0305 \mu\text{m}$, 脉冲重复频率 10 kHz , 最高输出功率 930 mW ; 获得倍频光 ($4.0153 \mu\text{m}$) 最高输出功率约为 10 mW , 转换效率约为 1.08% 。实验测得其相位匹配角 $\theta = 42.2^\circ$, 与使用德国 Max-Born 研究所 Petrov 拟合的色散方程^[1] 计算的理论值 43.5 接近。利用波长 $2.05 \mu\text{m}$, 脉冲宽度约 20 ns 的软激光器测试样品的抗损伤阈值能量密度为 4 J/cm^2 (功率密度为 270 MW/cm^2)。

4 结 论

采用竖式 Bridgman 法成功生长出 $\phi 30 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ 、结构完整的 AgGaGeS_4 单晶。其透光波段为 $0.5 \sim 11.5 \mu\text{m}$, $1.06 \mu\text{m}$ 处吸收系数为 0.21 cm^{-1} , 而波段 $6.7 \sim 7.8 \mu\text{m}$ 处, 吸收系数小于 0.02 cm^{-1} ; 在波长 $2.05 \mu\text{m}$ 、脉冲宽度约 20 ns 下, 测得其激光抗损伤阈值为 270 MW/cm^2 ; 倍频实验中, 在中心波长 $8.0305 \mu\text{m}$ 的基频光泵浦下, 实现了 1.08% 的倍频转换效率。竖式布里奇曼法是生长 AgGaGeS_4 单晶有效方法, 本实验室已成功生长优质的 AgGaGeS_4 晶体, 满足激光变频需求。

参 考 文 献

- [1] Petrov V, Badikov V, Shevyrdyaeva G, et al. Phase-matching Properties and Optical Parametric Amplification in Single Crystals of AgGaGeS_4 [J]. *Optical Material*, 2004, **26**: 217-222.
- [2] Ren D M, Huang J Z, Qu Y C, et al. Optical Properties and Frequency Conversion with AgGaGeS_4 Crystal [J]. *Chinese Physics*, 2004, **13** (9): 1468-1473.
- [3] 吴海信, 王振友, 倪友保, 等. 新型红外晶体硫镓碲银的多晶合成 [J]. 人工晶体学报, 2008, **37** (6): 1370-1373.
Wu H X, Wang Z Y, Ni Y B, et al. Polycrystal Synthesis of New Infrared Nonlinear Optical Crystal AgGaGeS_4 [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2008, **37** (6): 1370-1373 (in Chinese).
- [4] Badikov V V, Bulypupa A G. Solid-solutions in the AgGaS_2 - GeS_2 and AgGaSe_2 - GeSe_2 Systems [J]. *Inorganic Materials*, 1991, **27** (2): 177-180.
- [5] Matthes H, Viehmann R, Marschall N. Improved Optical Quality of AgGaS_2 [J]. *Applied Physics Letters*, 1975, **26** (5): 237-239.
- [6] 吴海信, 程干超, 杨琳, 等. 用于红外变频的大尺寸 AgGaS_2 晶体生长 [J]. 人工晶体学报, 2003, **32** (1): 13-15.
Wu H X, Cheng G C, Yang L, et al. Crystal Growth of Large-sized AgGaS_2 for IR Frequency Conversion [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2003, **32** (1): 13-15 (in Chinese).
- [7] 程干超, 杨琳, 吴海信, 等. AgGaSe_2 晶体的改进 Bridgman 法生长 [J]. 人工晶体学报, 2003, **27** (1): 32-35.
Cheng G C, Yang L, Wu H X, et al. Growth of AgGaSe_2 Single Crystal by Improved Bridgman Method [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2003, **27** (1): 32-35 (in Chinese).
- [8] 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 1995: 432-444.
Zhang K C, Zhang L H. *Crystal Growth: Theory and Technology* [M]. Beijing: Science Press, 1995: 432-444 (in Chinese).
- [9] Das S, Ghosh C. AgGaGeS_4 Crystals for Nonlinear Laser Device Applications [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, **45** (7): 5795-5797.
- [10] 刘来保, 赵久. 应用 X 射线定向仪的晶体快速定向法 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006.
Liu L B, Zhao J. The Method of Crystal Quick Direction with X-ray Equipment [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2001 (in Chinese).
- [11] 李港. 激光频率的变换与扩展 使用非线性光学技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 93-114.
Li G. The Frequency Conversion and Extension of Lasers Practical Techniques for Nonlinear Optics [M]. Beijing: Science Press, 2005: 93-114. (in Chinese).
- [12] Miyata K, Petrov V, Kato K. Phase-matching Properties for AgGaGeS_4 [J]. *Applied Optics*, 2007, **46** (23): 5728-5731.
- [13] Vasil'eva I G, Nikolaev R E. Saturated Vapor Pressure Over AgGaGeS_4 Crystals [J]. *Inorganic Materials*, 2006, **42** (12): 1299-1301.