

水平温梯冷凝法生长 ZnGeP₂ 单晶*

吴海信, 陈 林, 王振友, 黄 飞, 倪友保, 毛明生

(中国科学院 安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要: 采用高纯(6mol/L) Ge、Zn、P 单质为原料, 按化学计量比并富 P 0.2% 配料, 通过双温区法合成 ZnGeP₂ 多晶粉料, 再用水平温梯冷凝法(HGF)生长出尺寸达 10mm × 20mm × 80mm 的单晶棒。对单晶进行了 X 射线衍射、红外透过率、热导率等测试, 测试结果表明: 单晶完整性好, 红外透过率较高; 5mm 厚晶片(未退火、镀膜)在 2~ 8μm 范围内平均透过率可达 54% 以上; 在室温附近(297.34K)热导率为 35.89W/(m·K)。

关键词: 磷锗锌; 水平温梯冷凝法; X 射线粉末衍射; 红外透过率; 热导率

中图分类号: TB34; O782⁺.9 文献标识码: A
文章编号: 1001-9731(2010) 增刊 I - 0152-03

1 引言

中红外激光光源在军事、医疗、环境监测方面具有广阔的应用前景。目前, 通过红外非线性晶体进行频率变换(如差频、倍频、光参量振荡等)是获得中红外激光输出的主要手段。目前, 最常用的红外非线性晶体有 AgGaS₂、AgGaSe₂、ZnGeP₂ 等, 其中 ZnGeP₂ 具有非线性系数大($d_{36} = 75\text{pm/V}$)、红外透明波段范围宽(0.7~ 12μm)、热导率高(350mW/(cm·K))等优点, 是综合性能最优良的红外非线性晶体之一。

美国 BAE Systems 等公司^[1,2]采用水平温梯冷凝法已生长出尺寸达 27mm × 39mm × 140mm 的 ZnGeP₂ 单晶。俄罗斯多家研究机构^[3-5]对 ZnGeP₂ 的合成与生长机理进行了深入的研究, 他们一般采用垂直坩埚下降法生长 ZnGeP₂ 单晶。此外日本、印度、以色列等国家也对 ZnGeP₂ 进行了相关研究。国内对于 ZnGeP₂ 晶体的研究起步较晚, 但取得了一定的成果^[6,7]。

采用高纯(6mol/L)的 Zn、Ge、P 单质通过双温区法合成了 ZnGeP₂ 多晶料, 再用水平温梯冷凝法生长出 ZnGeP₂ 单晶。对合成的多晶料

进行了粉末 X 射线衍射(XRD)测试, 并对生长的单晶进行了单晶 X 射线衍射、摇摆曲线、红外透过率、热导率等测试, 下面报道实验的结果。

2 实验

2.1 ZnGeP₂ 多晶合成

由于目前没有市售的 ZnGeP₂ 多晶料, 故须先合成 ZnGeP₂ 多晶。实验以高纯(6mol/L)的 Zn、Ge、P(红磷)单质为原料按化学计量比并富 P 0.2% 进行配料, 通过双温区气相输运法(MTM)合成 ZnGeP₂ 多晶, 以下是合成的具体工艺: 首先, 将石英坩埚在清洗液(5% HF + 30% HNO₃)中浸泡 5~ 10min, 再依次用去离子水与蒸馏水冲洗, 烘干并镀膜; 将 Zn、Ge 混合物和 P 分别置入坩埚两端并抽真空至 $1.3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 封结; 坩埚水平放置于双温区合成炉中, 高温区以 30℃/h 升至 1060℃, 低温区以 14℃/h 升至 520℃, 保温 5h, 再将低温区缓慢升到 980℃左右, 恒温 5h, 最终升至 1060℃, 并保温 10h 使其充分反应; 反应结束后, 以 45℃/h 冷却至室温。

2.2 ZnGeP₂ 单晶生长

我们选取先前生长的 ZnGeP₂ 单晶优质部位, 加工出[001]方向的籽晶, 再采用水平温梯冷凝法生长单晶, 以下为单晶生长的具体步骤:

(1) 将[001]方向籽晶置入坩埚尾部尖端的籽晶囊中, 并把合成好的 ZnGeP₂ 多晶料装入镀炭的石英坩埚内, 然后抽真空至 $1.3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 封结。

(2) 将封结好的坩埚置入双温区生长炉内, 其中生长炉与水平成 5°左右, 再以 30℃/h 的升温速率加热至 1024℃, 其中籽晶熔点为 1027℃。

(3) 调节两个温区的设定值, 使纵向温梯达到 1~ 3℃/cm。

(4) 采用一根捆绑于籽晶囊外面的 Pt/Ph 热偶来控制籽晶熔接, 熔接成功后, 两个温区开始都以 0.2℃/h 的速率降温, 利用坩埚底部籽晶袋的晶核几何淘汰机制, 使熔体逐步发育成完整的单晶体。

* 收到初稿日期: 2010-03-08

收到修改稿日期: 2010-04-20

通讯作者: 吴海信

作者简介: 吴海信 (1967-), 男, 安徽人, 博士, 研究员, 主要从事红外非线性光学材料的研究。

(5) 待熔体结晶完成后,以 5 °C/h 的速率降至 950 °C,再以 15 °C/h 降至室温。

实验可得尺寸达 10mm × 20mm × 80mm 的 ZnGeP₂ 单晶,如图 1 所示。实验中晶体略微向下倾斜,可使熔体和籽晶充分接触,且由于重力作用可使熔体更容易沉积在籽晶上,有利于单晶的生长。



图 1 用水平温梯冷凝法生长的 ZnGeP₂ 单晶
Fig 1 ZnGeP₂ single crystal grown by HFG

3 性能测试

3.1 粉末 X 射线衍射测试

高纯单相的多晶料是生长优质单晶的基础。为鉴定合成的多晶料为高纯单相的 ZnGeP₂ 多晶,我们采用帕纳科公司 X' Pert PRO 型 X 射线仪(CuK α 发射源、石墨单色器)对合成的多晶进行粉末 X 射线衍射(XRD)测试。实验条件为管压 40kV,管流 40mA,温度为室温。图 2 是多晶粉末衍射图,所有峰都可指标为四方相的 ZnGeP₂ 且衍射峰尖锐、无杂峰。从实验数据可计算出其晶格参数为: $a = b = 0.5471\text{nm}$, $c = 1.0723\text{nm}$,这与标准卡片(JCPDS 73-398)给出的数值 $a = b = 0.5465\text{nm}$, $c = 1.0711\text{nm}$ 非常接近。以上测试结果表明合成的多晶确为高纯四方相 ZnGeP₂ 多晶。

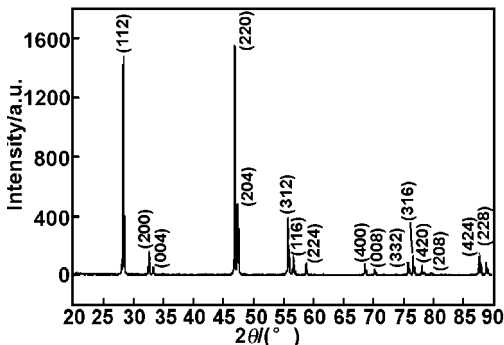


图 2 ZnGeP₂ 多晶粉末 X 射线衍射谱
Fig 2 X-ray power diffraction of ZnGeP₂ polycrystal

3.2 单晶 X 射线衍射测试

将晶棒切割,加工出一块尺寸为 5mm × 10mm × 40mm 的晶片(如图 3),其抛光面为(100)面。为了检测单晶质量,我们对(100)面进行单晶 X 射线

衍射测试,图谱如图 4 所示。图中出现了(200)面、(400)面衍射峰且谱峰尖锐。由于(100)面消光,故不存在(100)面衍射峰。

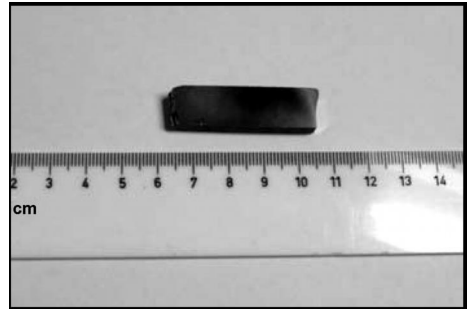


图 3 抛光的晶片

Fig 3 Polished wafer by the size of 5mm × 12mm × 40mm

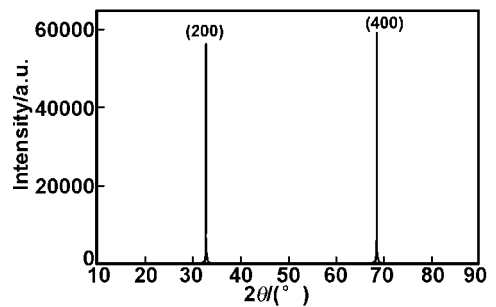


图 4 (100)面的单晶衍射图

Fig 4 X-ray diffraction spectrum of (100) face

3.3 单晶摇摆曲线测试

对上述晶片的(200)面进行摇摆曲线测试,摇摆曲线如图 5 所示。图中摇摆曲线峰形对称无劈裂,半高宽为 288.20",说明由水平温梯冷凝法生长的 ZnGeP₂ 单晶晶格完整性较好。

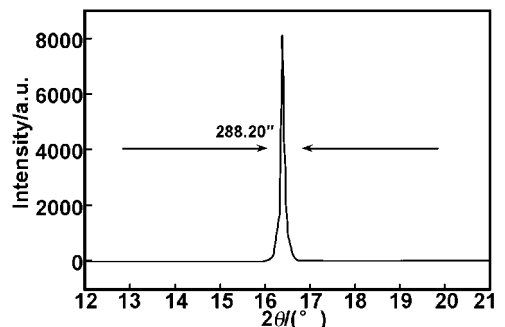


图 5 ZnGeP₂ 晶体摇摆曲线

Fig 5 X-ray rocking curve of the as-grown ZnGeP₂ single crystal

3.4 红外透过率测试

加工出 5mm × 5mm × 18mm 的晶片(未退火、镀膜),采用美国热电仪器公司(Thermo Scientific Instrument Co. U. S. A) Nicolet 8700 型红外傅立叶变换光谱仪测试其红外透过率,扫描范围为 1.5 ~ 12.5 μm ,透过率曲线如图 6 所示。由图 6 可知,2

~ 8 μm 平均透过率可达 54% 以上, 8 μm 以后由于多声子吸收透过率明显下降。根据吸收系数计算公式^[8], 可计算出 2~ 8 μm 的吸收系数在 0.02~ 0.16 cm^{-1} 之间(其中 2.05 μm 处为 0.15 cm^{-1})。图 6 中虚线标出了 ZnGeP₂ 的反射损失限^[9-10]。晶体如经退火处理, 红外透过率还可进一步提高。

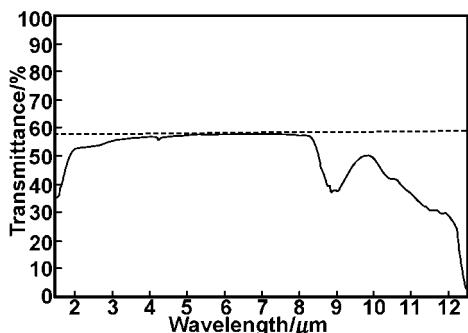


图 6 ZnGeP₂ 晶体 1.5~ 12.5 μm 波段透过谱

Fig 6 IR transmission spectrum of ZnGeP₂ in the range of 1.5~ 12.5 μm

3.5 热导率测试

在高功率非线性光学器件中, 热导率是一个非常重要的参数。若非线性光学器件热导率较小, 则热量传递的速率较慢, 易出现热透镜等效应, 从而限制其阈值功率^[11]。目前, 测量固体材料热导率的方法可分为稳态法和非稳态法, 本实验采用的瞬态脉冲法具有受外界环境影响小、测量准确、重复性高等优点。实验中利用美国 Quantum Design 公司生产的物性测试系统(physical property measurement system, 简称 PPMS)对一块未定向的测试晶片(尺寸为 10mm × 3mm × 1mm)进行测试。采用脉冲加热方式, 热脉冲持续时间为 6~ 8min, 样品温度非连续下降, 温度测量范围为 260~ 340K, 测量结果如图 7 所示。在室温附近(292.75K)的热导率 $\kappa = 35.89 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 与文献^[11]报道吻合。

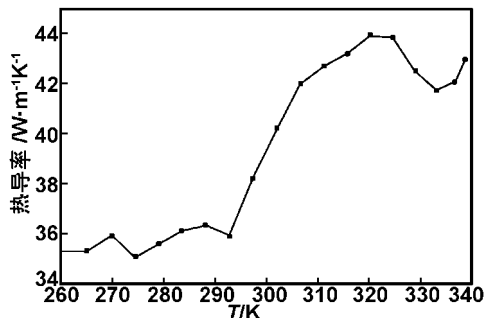


图 7 ZnGeP₂ 晶体在 260~ 340K 温度范围的热导率曲线

Fig 7 Thermal conductivity of ZnGeP₂ crystal (un-oriented) of experimental results

4 结论

采用高纯(6mol/L) Zn、Ge、P(红磷)单质为原料, 按化学计量比并富 P 0.2%, 通过两温区法直接合成了高纯、单相的 ZnGeP₂ 多晶原料; 再通过水平温梯冷凝法、[001] 籽晶, 成功生长出尺寸为 10mm × 20mm × 80mm 的 ZnGeP₂ 单晶。对未退火、镀膜的 ZnGeP₂ 单晶片进行了单晶 X 射线衍射、摇摆曲线测试、红外透过率等测试, 测试结果表明晶体性能良好, 可用于光学频率变换实验。2~ 8 μm 平均透过率可达 54% 以上, 吸收系数在 0.02~ 0.16 cm^{-1} 之间, 其中 2.05 μm 处吸收系数为 0.15 cm^{-1} 。在 292.75K 处测得 ZnGeP₂ 的热导率 $\kappa = 35.89 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。对晶体进行退火处理后可使其质量进一步提高, 相关研究工作正在进行中。

参考文献:

- [1] Schunemann P G, Budni P A, Pomeranz L, et al. Advanced Solid State Lasers (ASSL) Orlando[C]. Florida: Optical Society of America, 1997. 253-255.
- [2] Zawilski K T, Schunemann P G, Setzler S D, et al. [J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310: 189-1896.
- [3] Verozubova G A, Gribenyukov A I, Korotkova V V, et al. [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 213: 334-339.
- [4] Verozubovaa G A, Gribenyukova A I, Mironov Y P. [J]. Inorganic Materials, 2007, 43(10): 1040-1045.
- [5] Andreev Y M, Verozubova G A, Gribenyukov A I, et al. [J]. Journal of the Korean Physical Society, 1998, 33(3): 356-361.
- [6] 林彦霖, 顾庆天, 刘宏, 等. [J]. 功能材料, 2006, 37(6): 864-866.
- [7] 吴海信, 倪友保, 耿磊, 等. [J]. 人工晶体学报, 2007, 36(3): 507-511.
- [8] Tochitsky S Y, Petukhov V O, Gorobets V A, et al. [J]. Applied Optics, 1997, 36(9): 1882-1888.
- [9] Kato K. [J]. Applied Optics, 1997, 36(12): 2506-2510.
- [10] 黄呈辉, 黄见洪, 张戈, 等. [J]. 中国激光, 2001, 22(6): 45-46.
- [11] Beasley J D. [J]. Applied Optics, 1994, 33(6): 1000-1003.

(下转第 158 页)

5146、1.3255mm, 吸波材料反射率 < -5 dB 频带宽最大, 为 8.48GHz。

参考文献:

- [1] 邢丽英. 隐身材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 胡传炳. 隐身涂层技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] 何燕飞, 龚荣洲, 何华辉. [J]. 功能材料, 2004, 35(6): 782-784.
- [4] 邢丽英, 刘俊能. [J]. 航空材料学报, 2000, 20(3): 187-191.
- [5] 朱立群, 古 憬. [J]. 表面技术, 2007, 36(6): 49-52.
- [6] Tennant A, Chambers B. [J]. IEEE Microwave and Wireless Components Letters, 2004, 14(1): 46-47.
- [7] 张铁夫, 曹茂盛, 袁 杰. [J]. 航空材料学报, 2002, 21(4): 46-49.
- [8] 陈国良, 王煦法, 庄镇泉, 等. 遗传算法及其应用[M]. 北京: 人民邮电出版社, 1996.
- [9] Michielssen E, Sajer J, Ranjithan S. [J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 1993, 41(6/7): 1024-1031.
- [10] 晁 坤, 刘运林, 杨儒贵. [J]. 功能材料, 2008, 39(6): 1052-1055.

Permittivity grads wave absorbing carbon nanotubes/ epoxy resin composites optimization by genetic algorithm

XU Jiarr guo, LI War-fu, HUANG Chang-qing

(1. The Military Representative Office of the Second Artillery in Chongqing, Chongqing 400039, China;

2. School of Materials Science & Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Carbon nanotubes/ epoxy resin composites were prepared by dispersion carbon nanotubes into epoxy resin in an ultrasonic bath. Electromagnetic parameters of the 2%, 5%, 9wt% carbon nanotubes/ epoxy resin composite were obtained. The results show that the complex permittivity increases as the weight content of carbon nanotubes increases. The best permittivity grads structure of absorbing materials is double layer 5% and 9wt% carbon nanotubes/epoxy resin composite by genetic algorithm optimization. The thickness of 5% and 9wt% composite is respectively 0.5146 and 1.3255mm. The maximum frequencies range for absorbing value less than -5dB of the double-layer composites was 8.48GHz.

Key words: genetic algorithm; permittivity grads; carbon nanotubes; multilayered absorbing materials

(上接第 154 页)

Growth of ZnGeP₂ by horizontal gradient freeze method

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

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

Abstract: ZnGeP₂ polycrystal was synthesized directly from high pure(6mol/L) Zn, Ge and red P elements according to the ZnGeP₂ stoichiometry with a excess of 0.2% P. The ZnGeP₂ single crystal with dimensions of 10mm × 20mm × 80mm was obtained by horizontal gradient freeze method with the synthesized polycrystalline material. A s-grown crystal was characterized by X-ray diffraction, IR spectrophotometer and physical property measurement system. The results show that the ZnGeP₂ crystal is crystallized well and the infrared transmission is relatively high. The infrared transmission of a ZnGeP₂ wafer (uncoated, unannealed) with 5mm thickness is above 54% in the region of 2-8 μ m. The thermal conductivity around room temperature(297.34K) is 35.89W/mK.

Key words: ZnGeP₂; horizontal gradient freeze method; X-ray power diffraction; infrared transmission; thermal conductivity