

# AgGaGeS<sub>4</sub> 晶体介电性能的初步探讨

倪友保, 吴海信, 耿磊, 王振友, 毛明生, 程干超, 黄飞

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

**摘要:**利用本实验室生长的红外非线性晶体材料 AgGaGeS<sub>4</sub> (AGGS), 常温下进行腐蚀实验并观察畴结构, 测试了不同频率、电压下晶体的电滞回线以及同一电压下不同频率介质的电容值。腐蚀图像显示出畴结构, 畴尺寸 5 ~ 10 μm 左右, 证实 AGGS 为一热释电晶体。然而, 室温下的电滞回线变形为一近似椭圆, 介质电容与电场频率关系表现出强色散特性。本文对这一现象进行了系统分析, 最后提出了进一步探索 AGGS 铁电性质的具体建议。

**关键词:** AGGS 晶体; 介电性能; 畴结构

中图分类号: O738

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2009)05-1055-04

## Preliminary Exploration on the Dielectric Properties of AgGaGeS<sub>4</sub> Crystal

NI You-bao, WU Hai-xin, GENG Lei, WANG Zhen-you,  
MAO Ming-sheng, CHENG Gan-chao, HUANG Fei

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

(Received 3 December 2008, accepted 22 February 2009)

**Abstract:** Nonlinear crystal material AgGaGeS<sub>4</sub> (AGGS) was obtained by our laboratory via Bridgman method, the as-prepared AGGS crystal were characterized with chemical corrosion and dielectricity were studied by dielectric hysteresis. The corrosion figures show domain structure existing in AGGS crystals with the size 5 μm to 10 μm, which indicate that AGGS is a pyroelectric crystal. However, the dielectric hysteresis loop test resulted in distorted elliptical figures, the relationship between dielectric permittivity and the frequency was characterized by a strong dispersion in the dielectric permittivity measurements. In order to definitely determine if the AGGS crystal is classified as a ferroelectric material, then can be made in the form of the periodic poled configuration, further experiment schedules were proposed.

**Key words:** AGGS crystal; dielectric properties; domain structure

## 1 引言

AgGaGeS<sub>4</sub> (AGGS) 是一种新型红外非线性光学晶体, 具有透光波段广 (0.5 ~ 11.5 μm), 吸收系数小 (1.064 μm, 0.01 ~ 0.05 cm<sup>-1</sup>) 等优点, 与传统晶体相比, 它具有很高的抗激光损伤阈值<sup>[1,2]</sup> (230 MW/cm<sup>2</sup>)。同时, 适宜的双折射使其可用 1.064 μm Nd: YAG 激光泵浦, 实现三波光参量 OPO, OPA, DFG<sup>[3,4]</sup>, 输出 3 ~ 12 μm 光源。AgGaGeS<sub>4</sub> 被认为是一种可望取代传统 AgGaS<sub>2</sub> 的晶体, 在军事、医疗、环境监测方面起到重要应用。

收稿日期: 2008-12-03; 修订日期: 2009-02-22;

基金项目: 中国科学院知识创新工程青年人才领域专项前沿项目 (No. 083RC11122)

作者简介: 倪友保 (1980-), 男, 安徽省人, 在职博士。E-mail: ybni@aifom.ac.cn

AGGS 晶体为正交晶系,点群  $mm2$ ,空间群  $Fdd2$ ,在无对称中心晶类中,它属一种热释电晶体,如果它自发极化方向可在外电场作用下反向,则可确定其为一种铁电晶体,进而制备成周期反向极化(Periodically Poled)结构,应用于准相位匹配(QPM)技术<sup>[5]</sup>,这可极大提高晶体的应用价值。铁电晶体这种自发极化反向的附加性质,不能根据晶体结构的对称性来预言,只能通过实验来确定。首先,实验需要观察畴的存在,晶体中电偶极矩排列一致,即自发极化方向一致的区域,称为电畴,铁电晶体是由取向不同的电畴组成。进而,实验测量晶体的电滞回线,即测试铁电晶体的电极化强度  $P$  与电场  $E$  之间的关系。电滞回线中使极化强度重新为零所要求的外场,称为矫顽场  $E_c$ ,当外电场强度超过铁电畴矫顽场时,不至于使晶体击穿情况下,使自发极化会发生反向,该晶体为铁电晶体,反之亦然。实践中,畴矫顽  $E_c$  越小越好<sup>[6]</sup>。

本研究利用本实验室生长的 AGGS 晶体,进行常温下腐蚀实验和畴结构观察,测试了不同频率和电压下晶体的电滞回线,以下为实验和观察结果。

## 2 实验

### 2.1 晶体腐蚀

选用厚 0.5 mm,截面 5 mm × 5 mm 的三片 AGGS 晶片,晶片经过退火、抛光,呈黄色,均匀透明,无孪晶、裂缝、气泡包裹物等宏观缺陷。图 1 是同类样品直观照片。将样品分别放入如下容器中:(1)5% 浓度的 HF;(2)5% 浓度的 HF 和 10% 的 HCl;(3)5% 浓度的 HF 和 10% 的 HCl,水浴加热至 100 °C。(1)(2)各浸泡 24 h,(3)浸泡 1 h,2 h。取出样品,利用江南光学仪器厂 XJG-04 型大型金相显微镜观察腐蚀结果。



图 1 AGGS 晶体元件样品图

Fig. 1 Photograph of the prepared AGSS crystal element

### 2.2 电滞回线测定

根据 AGGS 晶体所属对称性可知,其压电轴方向为  $c$  轴方向。因此在准备测试片时,制备了尺寸约为 7 mm × 7 mm × 1 mm 的  $c$ -切 AGGS 晶片。表面抛光,利用真空蒸镀设备在晶片两表面镀制了约 50 μm 厚的银电极。利用德国 AIXACCT 公司生产的 TF Analyzer 2000 铁电分析仪,在常温下进行测试,输入信号为正弦波。

### 2.3 电容测定

利用中国科学院上海硅酸盐研究所人工晶体所自己搭建的计算机多通道变频变温介电仪进行实验,测试了样品同一电压、不同频率的电容值。

## 3 结果与讨论

将腐蚀的样品分别取出,用酒精棉擦干,置于金相显微镜下观察,(1)(2)号样品表面未发现有任何变化,光洁度较高,表明 AGGS 常温下耐腐蚀性比较强,能够适应强酸性环境而不遭受破坏。(3)号样品表面被腐蚀,观察到图 2a 所示图样,与其它已知材料铁电畴很相像,可能为某种畴结构。照片中的凸凹不平可能是由于 HF 酸对 AGGS 中正畴和负畴腐蚀速度不同造成的。图 2b 为腐蚀 2 h 后的照片,从标尺中可看到畴的尺寸大约在 5 ~ 10 μm 范围内。畴的观察存在,从实验上进一步证实 AGGS 为热释电晶体。

一般非铁电型电介质,当有电场加在其上时,会表现出极化现象。极化强度大小  $P$  与电场  $E$  关系是一次线性关系  $P = \chi E$ ,通常可用一斜率为  $\chi$  的直线表示。但对于铁电体,当外电场强度超过铁电畴矫顽场时,自发极化方向会发生反向,因此极化强度与电场不再成线性关系,而是表现出非线性的电滞回线形式。

图 3 和图 4 为不同频率不同电压下测得的 AGGS 电滞回线图,从图中可以看出,常温下,晶体电滞回线近似为一封闭椭圆,并没有表现出通常饱和的、近似方形电滞回线形式。

5kV 电压下,样品在改变频率时,电容数值变化如图 5 所示,随着电场频率的增加,样品电容值逐渐减小,表现出强色散特征。

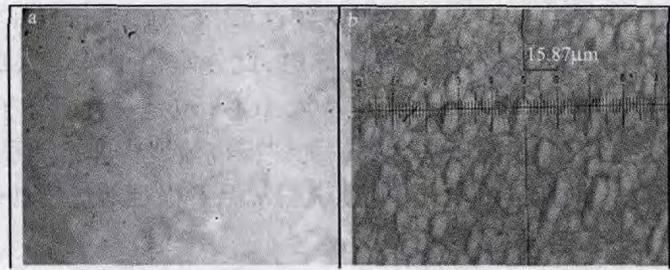


图 2 AGGS 晶片 100 °C 下腐蚀不同时间效果图

Fig. 2 Etching photos of the AGGS crystal slice under different time at 100 °C (a) 1 h; (b) 2 h

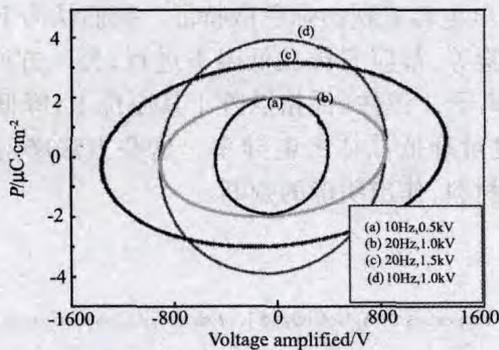


图 3 频率 10 ~ 20 Hz, 电压 0.5 ~ 1.5 kV 之间测得 AGGS 晶片的电滞回线图

Fig. 3 Dielectric curves of AGGS under different frequencies and voltages

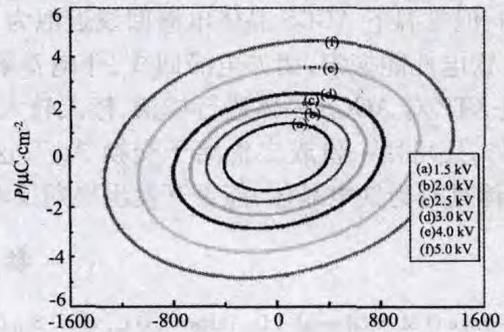


图 4 频率 50 Hz, 电压 1.5 ~ 5.0 kV 之间测得 AGGS 晶片的电滞回线图

Fig. 4 Dielectric curves of AGGS under the conditions: frequency 50 Hz, voltages: 1.5 ~ 5.0 kV

AGGS 腐蚀图像显示晶体中存在畴结构,证实其为热释电晶体,这与它在空间群结构的判断上是一致的。至于是否为铁电晶体,仅从室温下电滞回线严重偏离常规铁电晶体饱和电滞回线,呈现出椭圆形,还不能断定它不是铁电晶体,而 AGGS 电容-频率关系强的色散特性也支持这一说法。众所周知, KTP 晶体早期的室温电滞回线也是严重扭曲,不具有常规铁电体饱和特性,室温介电电容-频率关系也呈现出强色散,室温下周期反畴极化实验出现畴严重拓宽,很难制备出设定结构 QPM 器件。后期人们得知, KTP 室温下电导很高,可达  $1.0 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ,而在低温  $T = 170 \text{ K}$  下,降至  $1.0 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , 1998<sup>[7]</sup> 年以色列人在低温下 (170 K) 首次成功测得 KTP 正常饱和电滞回线,以此推导出自发极化强度、矫顽场等数值,基于这些数据后来成功实现了低温下 KTP 的周期极化工艺。

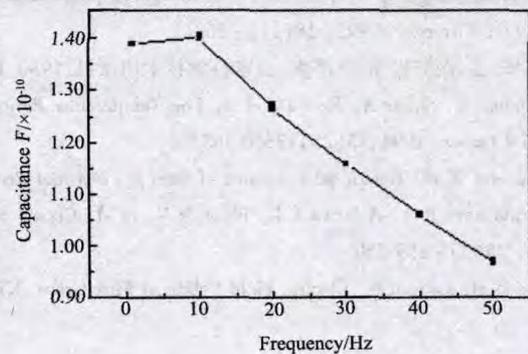


图 5 5 kV 电压下不同频率样品电容值变化图  
Fig. 5 Sample's capacitance versus frequencies under 5 kV

KTP 沿极轴 Z 特殊的结构通道中拥有大量空穴,室温下 K<sup>+</sup> 借助空穴可快速传输迁移,加之其电导效应低,活化能  $E_a = 0.3 \text{ eV}$ ,室温下可将 KTP 归属为超离子导体。对于这类材料,在电滞回线和畴极化实验中,很难加上很高电压,实现可控的极化过程,这就会导致电滞回线严重畸变和极化周期拓宽现象的出现。但如将该类材料放至低温, KTP 中 K<sup>+</sup> 逐渐转变为有序,其流动迁移性被完全“冻”结,丧失导电性能,可使低温下电滞回线、周期畴极化都恢复到正常的铁电体。GeS<sub>2</sub> 中的 Ge 与 4 个 S 形成配位四面体, AGGS 晶体重复 GeS<sub>2</sub> 晶体的结构<sup>[8]</sup>,只是 Ga<sup>3+</sup> 取代 Ge<sup>4+</sup>,借助 Ag<sup>+</sup> 填充实现电荷补偿,二者具有与金刚石相同的空间群 C<sub>2v</sub><sup>19</sup>

$= Fdd2, Z = 12$ , 单胞中 12 个  $Ga^{3+}$  需要 12 个  $Ag^+$  来补偿, 这 12 个  $Ag^+$  可排列在 16 个结构位置上, 剩余 4 个空穴, 结果使  $Ag-S$  化合物中  $Ag^+$  易迁移, 实现空穴导电, 此外室温下  $Ag^+$  大的热振动振幅<sup>[9]</sup> ( $B_{jAg} = 0.3$  nm), 说明  $Ag^+$  在晶格中很松弛, 易于迁移, 这些都可认为 AGGS 也是一种超离子导体, 人们测定其室温电导率为  $\rho \approx 4.882 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ 。当数千伏高压加到其表面时漏电流变得非常严重, 加在晶体内部的实际电压小于矫顽场强, 远小于自发极化反向所需的电压, 这也说明常温下很难通过增加外电压方法观察到 AGGS 晶体的饱和电滞回线。

## 4 结 论

利用本实验室生长的 AGGS 晶体, 进行了化学腐蚀实验, 并测定了电滞回线、介电电容。腐蚀样品观察到畴结构, 但常温下 AGGS 晶体电滞回线近似为一封闭椭圆, 介电电容表现出强色散特征。我们认为下一步对 AGGS 铁电性能探索, 诸如电滞回线、介电常数谱、畴极化实验等, 都应安排在低温下进行; 另一方面<sup>[10]</sup>, 也可借鉴 KTP 对 AGGS 晶体进行掺杂, 掺入较大的二价或三价离子, “镇住”晶格点阵于其原位上, 降低离子电导; 另外, 还可用一价或二价离子交换  $Ag^+$ , 这种离子交换也可降低晶体的电导率。这些方法将对判断 AGGS 晶体是否为铁电晶体, 能否开发出周期反畴极化 PP 结构材料, 作出明确的判断。

## 参 考 文 献

- [1] Yurchenko O M, Olekseyuk I D, Parasyuk O C, et al. Single Crystal Growth and Properties of  $AgGaGeS_4$  [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **275**: e1983.
- [2] 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.
- [3] Das S, Ghosh C, Gangopadhyay S, et al.  $AgGaGeS_4$  Crystals for Nonlinear Laser Device Applications [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, **45**(7): 5795-5597.
- [4] Ren D M, Badikov V, Shaiduko A, et al. Optical Properties and Frequency Conversion with  $AgGaGeS_4$  Crystal [J]. *Chinese Physics*, 2004, **13**(9): 1468-1473.
- [5] Fejer M M, Magel G A, Jundt D H, et al. Quasi-phase-matched Second Harmonic Generation: Tuning and Tolerances [J]. *IEEE Journal of Quantum. Electron*, 1992, **28**(11): 2631.
- [6] 蒋民华. 晶体物理 [M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1980, 162.
- [7] Rosenman G, Skliar A, Eger D, et al. Low Temperature Periodic Electrical Poling of Flux-grown  $KTiOPO_4$  and Isomorphic Crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, **73**(25): 3650-3652.
- [8] Zacharisen W H. Rotational Constants of  $SnS$  [J]. *Physical Review*, 1936, **49**(11): 810-812.
- [9] Pobedinskaya E A, Alimova L L, Belov N V, et al. Crystal Structure of Silver Germanogallium Sulfide and  $GeS_2$  [J]. *Soviet Physics Doklady*, 1981, **26**(3): 259-260.
- [10] Karisson H, Laurell F. Electric Field Poling of Flux Grown  $KTiOPO_4$  [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, **71**(24): 3474-3476.