

AgGaS₂ 单晶生长与完整性研究

朱兴华, 赵北君, 朱世富, 于丰亮, 邵双运, 宋芳, 高德友, 蔡力

(四川大学材料科学系, 成都 610064)

摘要:采用二温区气相输运温度振荡方法合成了高纯单相致密的 AgGaS₂ 多晶, 计算出晶格常数 $a = 5.7535\text{nm}$, $c = 10.3008\text{nm}$, 以及 S 原子位置 $x = 0.279$, 与 PDF 值相差很小, 表明其是高质量的多晶原料。以此为原料用改进 Bridgman 法生长出直径 15mm 长度 30mm 的单晶体, 经外形观测、解理试验和 X 射线衍射分析表明其是结晶完整的单晶体。

关键词: AgGaS₂; 多晶合成; 单晶生长; 二温区气相输运温度振荡方法; 改进 Bridgman 法; 结晶完整

中图分类号: O781

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2001)01-0063-04

Study on Crystal Growth and Integrality of AgGaS₂

ZHU Xing-hua, ZHAO Bei-jun, ZHU Shi-fu, YU Feng-liang,

SHAO Shuang-yun, SONG Fang, GAO De-you, CAI Li

(Department of Materials Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(Received 12 November 2000, accepted 22 December 2000)

Abstract: High-pure AgGaS₂ polycrystal of single-phase and high-density has been synthesized by two-zone vapor-transporting and temperature-oscillating method. The lattice constant and the location of S atom were calculated to be $a = 5.753\text{nm}$, $c = 10.3008\text{nm}$ and $x = 0.279$, with little discrepancy comparing to PDF value, which showed the high-quality of our synthesized polycrystal. Single crystal with 15mm in diameter and 30mm in length has also been grown by modified Bridgman method. By observation on appearance, X-ray diffractin on cleavage faces, it showed that the crystal is crystallized with good integrality.

Key words: AgGaS₂; polycrystal synthesis; crystal growth; two-zone vapor-transporting and temperature-oscillating method; modified Bridgman method; integrality

1 引言

AgGaS₂ 晶体是典型的 I-III-VI₂ 族化合物半导体, 黄铜矿结构, 点群 $\bar{4}2m$, 空间群 $\bar{I}42d$ ^[1], 能带宽度 2.76eV^[2]。AgGaS₂ 晶体在 0.45 ~ 13 μm 的可见光及红外波段透明^[3], 是重要的红外非线性光学材料之一。由于具有大的非线性光学系数 ($d_{36} = 18 \times 10^{-12}\text{m/V}$)^[1] 和适宜的双折射率, AgGaS₂ 晶体能在 1.8 ~ 11 μm 的波长范围内实现二次谐波 (SHG) 的相位匹配^[3]。因此,

收稿日期: 2000-11-12; 修订日期: 2000-12-22

基金项目: 四川省应用基础研究资助项目

作者简介: 朱兴华(1975-), 男, 四川省人, 在读硕士研究生。

AgGaS₂ 晶体做成的器件可广泛应用于激光通信和红外遥测等领域。

AgGaS₂ 多晶合成难度较大,在反应温度下,硫的蒸汽压超过了 20atm,容易导致石英安瓿炸裂,我们采用二温区气相输运温度振荡法合成了高纯单相致密的 AgGaS₂ 多晶^[4],并以此为原料采用改进 Bridgman 法生长出直径为 15mm 长度为 30mm 的 AgGaS₂ 单晶体。最后,研究了 AgGaS₂ 晶体的特性。结果证明我们生长的 AgGaS₂ 单晶具有较好的均匀性和完整性,可进一步用于光学器件的制作。

2 实验

2.1 多晶合成

采用高纯 Ag(6N),Ga(6N),S(6N)单质为原料,按 1:1:2 的化学计量配比(富 S 0.5%)配料。原料封结于(真空度 1.5×10^{-3} Pa)半径为 2cm,长度为 36cm 的厚壁石英安瓿中,S 和 Ag,Ga 分别位于安瓿的两端,装 S 的一端叫 A 端,装 Ag,Ga 的一端叫 B 端。A 端炉口水平朝下倾斜约 20°,且在安瓿两端及炉子的中部安装铂铑-铂热偶,用 REX-P90 控温系统实时监控,炉

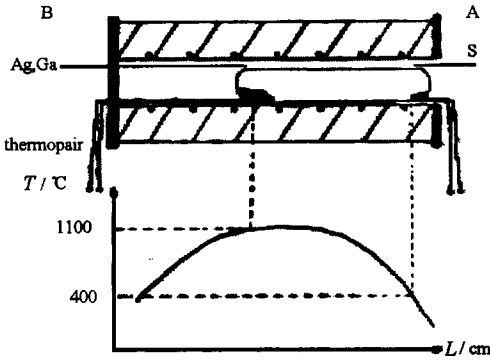


Fig. 1 Schematic diagram of synthesis furnace and temperature curve

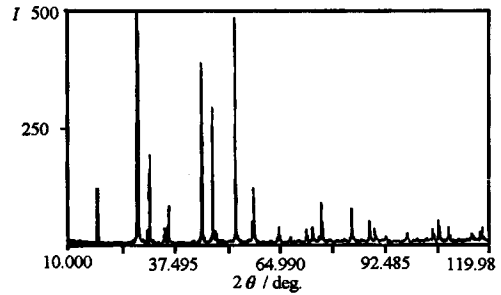


Fig. 2 X-ray powder diffraction spectrum of AgGaS₂

子及温场分布见图 1。首先以 3°C/min 的速率加热安瓿到 760°C,并保温 8h,A 端的硫蒸汽输运到 B 端与银和镓反应,然后以 1°C/min 的速率加热到 900°C,并保温 8h,直到 A 端的硫液体已完全输运到 B 端参加反应,再以相同速率加热到 1060°C,保温 48h,同时逐渐使 B 端炉口水平朝下倾斜约 20°,使原料充分反应,最后在 900°C 和 1060°C 之间进行数次温度振荡,以快速变化的温差为驱动力,加快熔体对流,促进化合反应的充分进行,同时促使熔体内富余的 S 蒸汽逸出,最后于 10h 内降到室温。取出安瓿,安瓿未破裂,观察到表面反光的黄色结晶块,尾部带有少量黑色小颗粒。情况与有关文献报道相符合。然后,取少量多晶在玛瑙研钵中研为粉末,用 Y-4Q 改型 X 射线衍射仪对试样进行分析,衍射谱如图 2 所示。

经过对衍射谱进行分析计算,结果与 PDF 值吻合,说明所合成的原料是单相的 AgGaS₂ 多晶材料。用外推法计算出 AgGaS₂ 晶体的晶格常数 $a = 5.7535\text{nm}$, $c = 10.3008\text{nm}$,与 PDF 值 $a = 5.7540\text{nm}$, $c = 10.3010\text{nm}$ 吻合。又假设 S 原子位于晶胞中位置为 x (距晶胞底面相对距离),则晶胞中各原子位置坐标为:

$$\text{Ag: } (0,0,0) \quad (1/2,1/2,1/2) \quad (0,1/2,1/4) \quad (1/2,0,3/4)$$

$$\text{Ga: } (0,0,1/2) \quad (1/2,1/2,0) \quad (0,1/2,3/4) \quad (1/2,0,1/4)$$

$$S: (x, 1/4, 1/8) (x + 1/2, 3/4, 5/8) (-x, 3/4, 1/8) (-x + 1/2, 1/4, 5/8) \\ (3/4, x, 7/8) (1/4, x + 1/2, 3/8) (1/4, -x, 7/8) (3/4, -x + 1/2, 3/8)$$

$F = F_{Ag} + F_{Ga} + F_S$, 其中:

$$F_{Ag} = f_{Ag} \{1 + \exp[i\pi(h + k + 1)]\} \{1 + \exp[i\pi(k + 1/2)]\}$$

$$F_{Ga} = f_{Ga} [\exp(i\pi l)] \{1 + \exp[i\pi(h + k + 1)]\} \{1 + \exp[i\pi(h - 1/2)]\}$$

$$F_S = f_S \{1 + \exp[i\pi(h + k + 1)]\} \{ \exp[i\pi(2hx + k/2 + 1/4)] + \exp[i\pi(-2hx + 3k/2 + 1/4)] + \exp[i\pi(3h/2 + 2kx + 71/4)] + \exp[i\pi(h/2 - 2kx + 71/4)] \}$$

F_S 是 x 的函数。

衍射强度公式为:

$$I_{\text{相}} = |F|^2 P[(1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta)]。$$

针对不同的 x 值,对每一个晶面可得一系列不同得 $I_{\text{相}}$ 的值,计算值与实验值最接近时,对应的 x 值即为所求 S 原子精确位置。用 Turbo C 编出计算程序,得到 $x = 0.279$ 为 AgGaS₂ 晶体中 S 原子的精确位置,强度计算结果见表 1。该 x 值与 PDF 值 $x = 0.280$ 只有细微差别,表明我们合成的原料是高质量的 AgGaS₂ 多晶体。

Table 1 Comparison of calculation and observed data

No	hkl	I/I _{0cal}	I/I _{0obs}	No	hkl	I/I _{0cal}	I/I _{0obs}
1	101	4.02	9.5	12	224	9.13	9.8
2	112	100	100	13	116	5.33	5.8
3	013	3.04	2.6	14	233	1.63	2.9
4	020	18.20	15.0	15	042	0.60	1.1
5	004	7.95	2.9	16	332	4.61	2.3
6	121	6.55	6.7	17	143	2.42	3.0
7	220	23.13	30.4	18	008 240	1.87	1.8
8	024	45.84	22.9	19	235	0.56	1.6
9	031	1.55	2.3	20	044	1.88	2.5
10	132	49.39	37.6	21	136 242	8.60	2.9
11	125	0.95	4.0	22	244	12.80	5.7

2.2 单晶生长

将多晶原料在玛瑙研钵中研磨成细粉末,在真空度 1.4×10^{-3} Pa 的条件下,封装于内径为 15mm 长度为 100mm,籽晶袋内径为 4mm 长度为 15mm、内半角为 20° 的石英生长安瓿中,见图 3。该形状的生长安瓿有利于通过几何淘汰形成单核。

生长过程中,先将装有原料的生长安瓿置于二温区管式生长炉中。生长炉上炉温度为 1060℃,下炉温度为 700℃,固液界面附近温梯为 40℃/cm,以 2℃/min 的速率加热上炉至 1060℃,并同步加热下炉至 700℃,安瓿在此温度条件下保温 12h。然后以 10mm/d 的速率下降安瓿,原料开始形核并生长。生长结束后,以 1℃/min 的速率降到室温。



Fig. 3 Shape of growth ampoule

3 晶体品质研究

3.1 外形观测与解理试验

取出生长安甌,生长安甌有裂纹,但晶体外观完整,未见开裂。晶体呈浅黄色,且尾部有少量黑色带状物质,与 Feigelson 报道的结果相似^[3]。此外,我们发现,晶锭表面有半开放型小孔,孔内有自然反光晶面,经 X 射线衍射测试表明,都属于{112}晶形的晶面。用刀片对晶体进行解理试验。发现晶体存在两个方向的解理面。

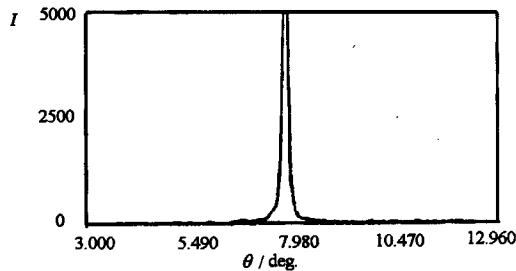


Fig.4 X-ray diffracton spectrum of the(011) face

3.2 X 射线衍射分析

对晶体两个方向的解理面进行 X 射线衍射分析,发现其中一个为(112)面,另一个为(011)面,说明晶体除存在通常报道的(112)解理面外,还存在另一个(011)解理面,与 AgGaSe_2 晶体类似^[5]。图 4 是(011)解理面的 X 射线衍射谱。

上述分析研究表明,我们所生长的晶体是完整性较好的 AgGaS_2 。

4 结 论

采用二温区气相输运温度振荡方法成功地合成了高纯单相致密的高质量 AgGaS_2 多晶原料,并用改进 Bridgman 法生长出了直径为 15mm 长度为 30mm 完整性较好的 AgGaS_2 单晶体,发现晶体表面存在反光一致的自然晶面。除(112)解理面外,晶体还存在另一个解理面(011)。结果表明,用二温区气相输运温度振荡方法合成 AgGaS_2 多晶原料以及改进的 Bridgman 法生长 AgGaS_2 单晶体是有效的方法。

参 考 文 献

- 1 Boyd G D, Kasper H, et al. Linear and Nonlinear Optical Properties of AgGaS_2 , CuGaS_2 , and CuInS_2 , and Theory of the Wedge Technique for the Measurement of Nonlinear Coefficients. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1971, 12:569
- 2 Gary C Catella and David Burlage. Crystal Growth and Optical Properties of AgGaS_2 and AgGaSe_2 . *MRS BULLETIN*. 1998, 7:31
- 3 Feigelson R S, Route R K, Recent Developments in the Growth of Chalcopyrite Crystals for Nonlinear Infrared Applications. *Optical Engineering*. 1987, 26(2):113
- 4 Zhao Bei-jun, Zhu Shi-fu, et al. Polycrystalline Synthesis and Single Crystal Growth of AgGaS_2 . *Cryst. Res. Technol.*, 1998, 33(6): 943-948
- 5 Zhu Shi-fu, Liu Jun, Zhao Bei-jun, et al. Studies of the Growth Habits of the AgGaSe_2 Single Crystal. *Cryst. Res. Technol.*, 1995, 30(6):815