

ZnGeP₂ 的多晶合成与单晶生长研究

赵 欣 朱世富* 赵北君 陈宝军 孙永强

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘要: 采用富 P 配料工艺, 通过改进的单温区合成法(MSTZM)合成出高纯、单相的 ZnGeP₂ 多晶原料。用改进垂直布里奇曼法(MVBM)生长出尺寸为 $\Phi 20$ mm $\times$ 30 mm 的 ZnGeP₂ 单晶体。经 X 射线衍射分析、红外光谱分析、ZC36 高阻仪测试表明: 晶体完整性好, 具有黄铜矿结构, 晶格常数 $a=b=0.5463$ nm, $c=1.0709$ nm。晶体的透光范围为 0.65~12.5 μ m。厚度为 2 mm 的晶片在 2~12 μ m 范围内的平均红外透过率达 55%以上, 电阻率为 $6\times 10^7 \Omega\cdot\text{cm}$, 计算 2.05 μ m 和 10.6 μ m 处的吸收系数分别为 0.017 cm⁻¹ 和 0.21 cm⁻¹。

关键词: 磷锗锌; 改进垂直布里奇曼法; 晶体生长; 红外光谱

中图分类号: O614.24⁺; O614.37⁺; O613.62; O782

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0099-05

Polycrystal Synthesis and Single Crystal Growth of ZnGeP₂

ZHAO Xin ZHU Shi-Fu* ZHAO Bei-Jun CHEN Bao-Jun SUN Yong-Qiang

(School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract: High-purity and single-phase ZnGeP₂(ZGP) polycrystal was synthesized by Zn, Ge, and red P elements (99.9999%) according to the stoichiometry of ZnGeP₂ with an excess of 0.2% P through a Modified Single-Temperature Zone Method(MSTZM). An integral ZnGeP₂ single crystal with size of $\Phi 20$ mm $\times$ 30 mm was obtained by Modified Vertical Bridgman Method (MVBM). The as-grown crystals were characterized by X-ray diffraction(XRD), ZC36 Megger, Ultraviolet(UV) and Infrared(IR) spectroscopy. XRD analysis indicates ZnGeP₂ crystal is chalcopyrite structure, the lattice constants of a and c are 0.546 3 nm and 1.070 9 nm, respectively. The transparency range of a ZGP wafer with 2 mm thickness is 0.65~12.5 μ m, the infrared transmission is above 55% in the spectral region of 2~12 μ m. Resistivity of the crystal is about 10^7 cm magnitude. The value of absorption coefficient(α) at 2.05 μ m and 10.6 μ m are 0.017 cm⁻¹ and 0.21 cm⁻¹, respectively. These results demonstrate that the quality of the as-grown crystal is high enough for applications in infrared nonlinear devices.

Key words: ZnGeP₂; MVBM; crystal growth; IR spectroscopy

0 引 言

近年来, 随着非线性光学晶体和光参量振荡器技术的发展, ZnGeP₂(ZGP)晶体作为一种性能优异的红外非线性光学材料而备受国内外瞩目。ZGP 晶体属于正单轴晶体($n_e > n_o$), 黄铜矿结构, 红外透光范围

为 0.7~12 μ m, 有效非线性光学系数 $d_{36} \approx 75$ pmv⁻¹, 非常适合用于中红外光学参量振荡器。而且其热导率高($0.35 \text{ W}\cdot(\text{cm}\cdot\text{K})^{-1}$)、硬度大、化学性能稳定, 易于机械加工^[1-3]。高质量的 ZGP 晶体在 2~8 μ m 波长范围内的吸收系数低于 0.05 cm⁻¹, 较大的双折射使 ZGP 晶体能够在较宽的透光波段范围内实现相位匹

收稿日期: 2008-08-26。收修改稿日期: 2008-11-06。

国家自然科学基金(No.50672061, 50732005)和 863 计划课题(No.2007AA03Z443)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sfzhu@scu.edu.cn

第一作者: 赵 欣, 男, 30 岁, 博士生; 研究方向: 材料物理与化学。

配^[4]。Budni 等^[5]用 Tm, Ho:YLF 激光抽运 ZnGeP₂ 光参量振荡器(OPO)实现了大于 10 W(3~5 μm, 10 kHz 重复频率)中红外输出, 转换效率为 50%, 另外, 其他科研工作者还相继采用 CO₂ 激光、Cr, Er:YSGG 激光、Nd:YAG 激光等抽运源也实现了 ZnGeP₂ 光参量振荡器中红外激光输出^[6-8]。

基于上述特点, ZGP 晶体可广泛用于激光通讯、激光制导、红外医疗器械和环境科学等领域。但由于大尺寸高质量的 ZGP 晶体的获得极为困难, 其应用长期受到限制。生长高质量 ZGP 晶体的关键是高纯、单相的 ZGP 多晶原料的合成和适合的单晶生长工艺。目前, 美国和俄罗斯采用水平温度梯度冷凝法^[9]和坩埚下降法^[10]已经成功生长出优质的 ZGP 单晶体; 而国内有关 ZGP 晶体生长技术的报道较少, 其应用研究还处于起步阶段。

为得到高纯、单相的 ZGP 多晶原料, 本工作采用富 P 原料配料, 通过改进的单温区法(MSTZM)合成 ZGP 多晶原料。再以此为原料, 采用改进布里奇曼法(MVBM), 辅以实时补温技术, 生长出等径尺寸为 Φ20 mm×30 mm 的 ZGP 单晶体, 并对晶体进行了性能表征。

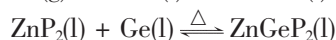
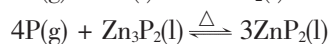
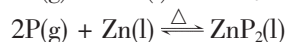
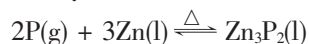
1 实验部分

1.1 ZnGeP₂ 多晶合成

高纯的多晶原料是生长高质量单晶的关键因素之一。但由于高温下 P 蒸气压较高(530 °C 时可达 1215.9 kPa), 使其在多晶合成过程中极易发生爆炸。本工作采用四川峨眉半导体材料厂生产的高纯(99.9999%)Zn、Ge、P(红磷)单质为原料, 按化学计量比并富 P 0.2% 配料, 通过改进的单温区法(MSTZM)直接合成 ZGP 多晶。配料中适当富 P 可确保合成的原料尽可能地符合理想化学配比, 但过多的富 P 量易引起合成容器爆炸。实验研究表明按富 P 0.2% 左右配料的合成效果较好, 可有效地避免合成容器的爆炸, 获得高纯单相的 ZnGeP₂ 多晶。

石英安瓿先经洗涤剂清洗后, 再用超声波清洗, 取出后用 5%HF+25%HNO₃ 浸泡 5 min, 最后用去离子水冲洗干净, 烘干备用。将称好的原料(约 80 g)装入洗净烘干的石英安瓿中, 抽真空至 1.3×10⁻⁴ Pa 封结。合成炉是自行设计的水平管式炉, 控温程序如下: 以 50 °C·h⁻¹ 的速率升温至 530 °C, 保温 10 h, 以 6 °C·h⁻¹ 的速率升温至 750 °C, 20 °C·h⁻¹ 升温至 1060 °C, 保温 30 h。合成过程中, 主要涉及的反应方

程式如下:



其中, 530~750 °C 是合成反应的关键时期, 由于 P 和 Zn 反应的速度较慢, 所以在该反应期间, 升温速度要尽量缓慢, 保证中间产物(ZnP₂, Zn₃P₂)的充分化合反应, 以避免过多的 P 残留至高温而发生安瓿爆炸。在 1060 °C 的保温过程中, 适当将炉体旋转进行机械搅拌, 以使原料反应充分。待反应结束后, 采用分步控温冷却, 让安瓿熔体端的冷却速度小于安瓿另一端的冷却速度, 利用气相输运原理使少量富余的磷蒸气与合成产物进行有效地分离。最后, 让整个石英安瓿在 300 °C 下保温 10 h 后缓慢冷至室温, 使过量、未反应的 P 由白 P 转变成红 P, 以避免在取料过程中白 P 燃烧而发生危险。实验所得 ZGP 多晶锭外观光滑、呈黑灰色, 如图 1 所示。



图 1 用 MSTZM 法合成的 ZnGeP₂ 多晶锭

Fig.1 ZnGeP₂ polycrystal synthesized by MSTZM

1.2 ZnGeP₂ 晶体生长

ZGP 晶体生长采用改进的布里奇曼法(MVBM)。将合成后的 ZGP 多晶原料用玛瑙乳钵研磨成 2~3 μm 的细粉末, 在 1.3×10⁻⁴ Pa 真空下封入内壁镀热解碳的石英生长安瓿中。单晶生长在立式三温区管式炉中进行, 上、中、下炉分别在 1080、1060、750 °C 进行控温。控温系统由多组 Pt/PtRh 热电偶和日本 Shimaden 公司生产的 FP93 型精密数字控温仪组成。安瓿下降装置是自制的具有旋转和下降功能的机电系统。由于 ZGP 晶体具有较严重的各向异性热膨胀, 因此, 在生长过程中采用较小的温度梯度有利于减小晶体的热应力, 防止晶体开裂。本实验采用实时补温技术稳定固-液界面在炉内的相对位置, 防止因固-液界面在晶体生长过程中移动而影响晶体的质量。将固-液界面的温度梯度控制在 10~12 °C·

cm^{-1} , 坩埚下降速率为 $8 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$ 。生长结束后, 采用分级冷却法让晶体缓慢冷至室温。生长所得的 ZGP 晶体外观完整, 无裂纹, 等径尺寸约为 $\Phi 20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$, 如图 2 所示。

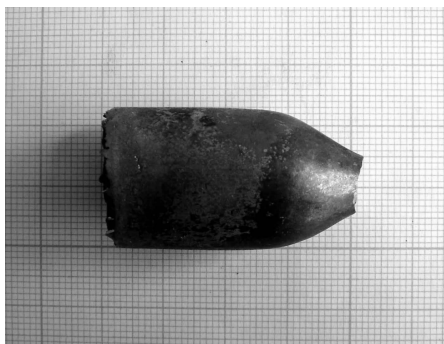


图2 用MVB法生长的 ZnGeP_2 单晶体
Fig.2 ZnGeP_2 crystal grown by MVB

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

X 射线衍射(XRD)测试是在中国丹东方圆仪器有限公司产 DX-2000 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu } K\alpha$ 发射源, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$, 石墨单色器滤波, 管压 40 kV, 管流 25 mA, 连续扫描, 扫描速率 $0.05^\circ \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描范围 $(2\theta)10^\circ \sim 90^\circ$, 正比探测器测量 X-射线的衍射强度。

图 3 是生长晶锭的 X 射线粉末衍射图。结果表明该晶体具有黄铜矿结构, 用 Jade 6.0 软件分析计算其晶格常数 $a=b=0.5463 \text{ nm}$, $c=1.0709 \text{ nm}$, 与 PDF(No.73-0398)卡片值吻合良好。从图 3 中可以看出, 衍射峰尖锐且无杂峰, 说明所得的晶体确是高纯单相的 ZnGeP_2 晶体。在 ZGP 晶锭的解理试验中, 观察到贯穿整个晶锭的光滑平整解理面。用 DX-2000 型 X 射线衍射仪对该面作 X 射线衍射分析(管压 30 kV, 管流 20 mA, 扫描速率 $0.1^\circ \cdot \text{s}^{-1}$, 其余测试条

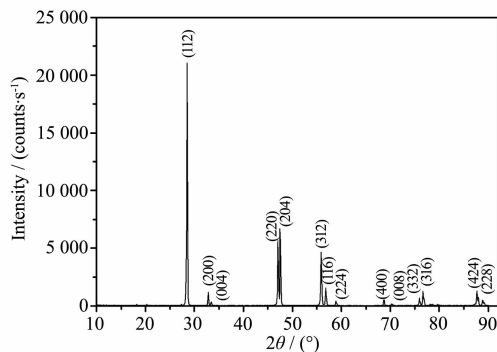


图3 ZnGeP_2 多晶粉末 X 射线衍射图
Fig.3 XRD pattern for ZnGeP_2 polycrystal

件不变), 得到如图 4 所示的单晶衍射图。衍射图中出现了(112)面的二级衍射峰, 表明单晶体结构完整。图 5 为(112)面 X 射线衍射回摆图, 回摆曲线衍射峰型尖锐, 半峰宽值较小, 表明生长的 ZGP 单晶体结晶性较好。

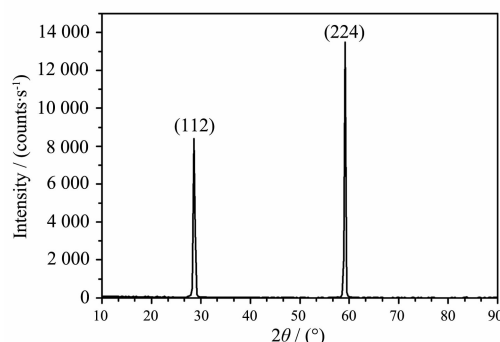


图4 (112)面 X 射线衍射图
Fig.4 XRD pattern for (112) face

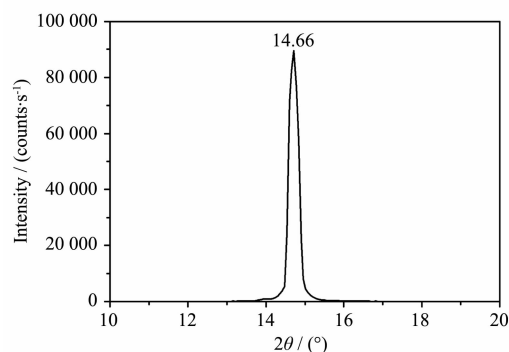


图5 (112)面 X 射线衍射回摆图
Fig.5 XRD rocking pattern of (112) face

2.2 红外透过率测试

将生长的晶体沿(112)解理面进行切割, 制备成 $8 \times 8 \times 2 \text{ mm}$ 的测试晶片。晶片经过精磨、抛光后, 采用日本 Shimadzu 公司生产的 UV-1700(谱带宽度 1 nm , 扫描范围 $190 \sim 1100 \text{ nm}$)和 IRPrestige-21(KBr 压片, 测试范围 $7800 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 0.5 cm^{-1})分光光度计进行从近红外到中远红外波段透过率的测试。透过谱如图 6 和图 7 所示。测试结果表明: ZGP 晶体具有优异的红外透过特性, 透光范围为 $0.65 \sim 12.5 \mu\text{m}$ 。在 $2 \sim 12 \mu\text{m}$ 范围内, 晶体的红外透过率较高, 其平均透过率达 55% 以上。但在 $0.7 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 范围内, 由晶体本征缺陷引起的吸收造成红外透过率显著降低, 相信经过后续的退火处理, 其红外透过率会得到一定的提升。根据双层界面透射率公式 $T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}$, 其中, T 为晶体红外透过率, 反射率 $R =$

$$\frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}, \text{ 其中, } T \text{ 为晶体红外透过率, 反射率 } R =$$

$(n-1)^2/(n+1)^2$, d 为晶片厚度, α 为吸收系数。实验所得的 ZGP 晶体在 $2.05\ \mu\text{m}$ 和 $10.6\ \mu\text{m}$ 处的透过率分别为 57.51% 和 56.12%, 对应的吸收系数为 $0.017\ \text{cm}^{-1}$ 和 $0.21\ \text{cm}^{-1}$ 。另外, 由图 5 可知, ZGP 晶体的光吸收截止波长约为 $620.5\ \text{nm}$, 禁带宽度经计算约为 $2.0\ \text{eV}$, 与文献^[11]报道值相符。

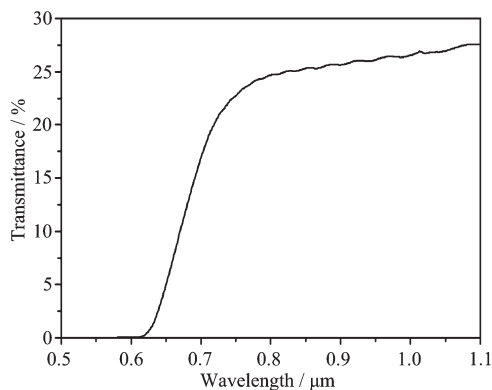


图 6 ZnGeP₂ 晶体 $0.6\sim 1.1\ \mu\text{m}$ 波段的透过谱

Fig.6 NIR transmission spectrum of ZnGeP₂ crystal in the region of $0.6\sim 1.1\ \mu\text{m}$

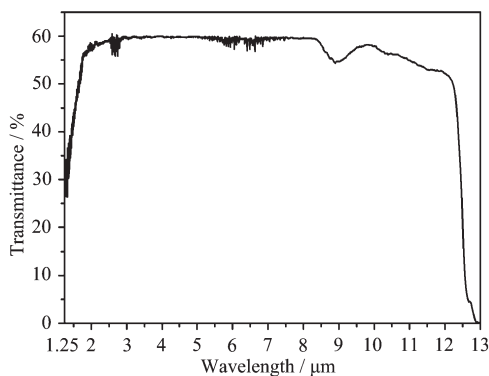


图 7 ZnGeP₂ 晶体 $1.25\sim 13\ \mu\text{m}$ 波段的透过谱

Fig.7 IR transmission spectrum of ZnGeP₂ crystal in the region of $1.25\sim 13\ \mu\text{m}$

2.3 I-V 特性测试

抛光后的晶片 ($8\times 8\times 2\ \text{mm}$) 用腐蚀液 ($65\%\text{HNO}_3$: $35\%\text{HCl}=1:1$) 将表面形变层腐蚀掉, 并用去离子水冲洗干净。采用体积电阻率测试方法, 将晶片两端的电极分别用石墨导电胶制成欧姆接触, 并粘上钼丝作为引线进行电学测试, 测试方法如图 8 所示。图 9 是用上海精密科学仪器有限公司产的 ZC36 超高电阻微电流测试仪测得的 ZGP 晶体的 I - V 曲线。根据公式 $\rho=R\cdot S/d$ (R 为晶片体积电阻, S 为晶片面积, d 为晶片厚度), 由此计算出晶体的电阻率为 $6\times 10^7\ \Omega\cdot\text{cm}$, 较文献^[12]报道值 ($10^6\ \Omega\cdot\text{cm}$) 高, 这表明晶体具有

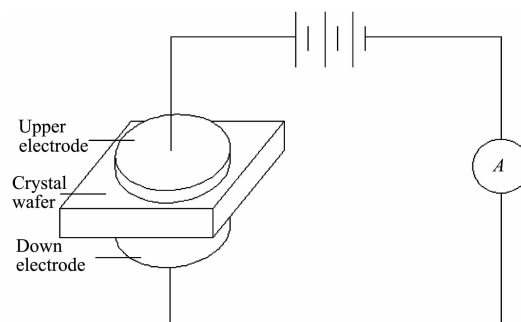


图 8 晶片电阻率测定装置示意图

Fig.8 Schematic diagram of the device for measuring crystal resistivity

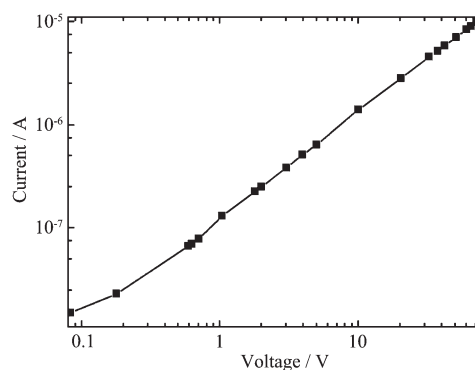


图 9 室温下 ZnGeP₂ 单晶体的 I - V 曲线

Fig.9 Current-voltage curve for as-grown ZGP single crystal at room temperature

较好的质量。

3 结 论

采用富 P 配料的工艺, 通过改进的单温区法 (MSTZM) 合成出高纯、单相的 ZGP 多晶。以此为原料, 通过改进垂直布里奇曼法, 并结合实时补温技术, 成功生长出尺寸为 $\Phi 20\ \text{mm}\times 30\ \text{mm}$ 的 ZnGeP₂ 单晶体。经 X 射线衍射分析、红外透过率测试、 I - V 特性测试表明: 生长所得的 ZGP 晶体完整性好, 其禁带宽度为 $2.0\ \text{eV}$, 电阻率达 $6\times 10^7\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。晶体在 $2\sim 12\ \mu\text{m}$ 范围内的平均透过率达 55% 以上, 在 $2.05\ \mu\text{m}$ 和 $10.6\ \mu\text{m}$ 处的吸收系数 α 分别为 $0.017\ \text{cm}^{-1}$ 和 $0.21\ \text{cm}^{-1}$, 可用于非线性光学器件的制作。

参考文献:

- [1] Das S, Bhar G C, Gangopadhyay S, et al. *Appl. Opt.*, **2003**, *42*(21):4335~4340
- [2] Andreev Y, Geiko P, Kotsubinskaya E. *Proc. of SPIE*, **2004**,

- 5397**:173~180
- [3] SU Xu(苏 旭), LIU Tao(刘 涛), ZHANG Gang(张 刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2006**, **22**(7):1163~1169
- [4] Nikogosyan D N. *Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey*. New York : Springer. **2005**.96~106
- [5] Phua P B, Lai K S, Wu R F, et al. *Appl. Opt.*, **1998**,**38**(3): 563~565
- [6] Das S, Ghosh C, Gangopadhyay S. *Infrared Phys. Technol.*, **2007**,**51**:9~12
- [7] Kenneth H F, Fernelius N C, Goldstein J T, et al. *Proc. of SPIE*, **2005**, **5912**:591202~1~591202~5
- [8] Allik T H, Chandra S, Rines D M, et al. *Opt. Lett.*, **1997**,**22** (9):597~599
- [9] Zawilski K T, Schunemann P G, Setzler S D, et al. *J. Cryst. Growth*, **2008**,**310**:1891~1896
- [10] Verozubova G A, Gribenyukov A I. *Crystallography Reports*, **2008**,**53**(1):158~163
- [11] Cho S, Choi S, Cha G B, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**,**88**: 257203~1~257203~4
- [12] Dietz N, Tsveybak I, Ruderman W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1994**,**65**(22):2759~2761