

砷锗镉晶体的定向加工

李佳伟, 朱世富, 赵北君, 何知宇, 陈宝军, 黄巍

(四川大学, 四川 成都 610064)

摘要:介绍了一种砷锗镉(CGA)晶体定向加工的新方法,即根据CGA晶体自身解理面,结合晶体标准极图和X射线衍射图谱,确定出晶体的 c 轴方向;并以 c 轴为基准快速寻找CGA晶体通光面且进行回摆精修的器件加工新方法。运用该方法,针对改进的垂直Bridgman法自发成核生长的CGA晶体,经定向切割、研磨和抛光,初步加工出CGA晶体SHG倍频器件粗坯,其相位匹配角 $\theta_m=33.58^\circ$ 、方位角 $\varphi=0^\circ$,尺寸达 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 8\text{ mm}$ 。

关键词: CdGeAs₂晶体; 定向加工; 晶体标准极图; X射线衍射

中图分类号: O785^{+.1}; O786

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)05-1289-04

砷锗镉(CdGeAs₂, CGA)是一种具有优异性能的红外非线性晶体,属于II-IV-V₂族黄铜矿结构半导体化合物,拥有优秀的非线性系数($d_{36}=236\text{ pm/V}$)^[1-3]和较宽的红外透过范围(2.3~18 μm),能够满足CO₂激光器倍频以及其他中、远红外激光频率转换的要求^[2,4,5]。然而该晶体的生长很困难,不易获得大尺寸、高质量的单晶体。另外,该晶体在5.5 μm 波长处会出现很强的吸收,也限制了其进一步应用^[5-9]。

由于CGA单晶的各向异性,在制作CGA器件时,只有在特定方向上,晶体才具有好的转换效率,所以必须对晶体进行定向加工^[10],才能达到很好的应用效果。目前,对晶体定向加工的方法主要有:光象法,锥光图法以及在劳厄照相基础上再利用X射线定向仪进行定向的方法等^[4]。光象法、锥光图法精度较差,不能对任意晶面进行定向;劳厄照相加定向仪法虽适用性较广,但定向过程繁琐,对操作者要求较高。本文介绍了一种CGA晶体定向加工的新方法,即利用晶体的易解理面,结合(101)面标准极图和X射线衍射图谱,快速寻找晶体 c 轴,进而确定CGA晶体通光面并进行回摆精修的器件加工新方法,初步加工出CGA倍频器件元件,其相位匹配角 $\theta_m=33.58^\circ$,方位角 $\varphi=0^\circ$,元件尺寸达 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 8\text{ mm}$ 。

1 CdGeAs₂单晶的生长

以高纯度(99.9999%)Cd、Ge、As为原料,按照化学计量比进行称重,其中Cd、As过量0.5%以保证其

拥有较高蒸气压。将原料装入石英安瓿并抽真空,在低于 $1\times 10^{-4}\text{ Pa}$ 下进行封装。在多晶合成过程中采用了机械震荡、温度震荡等技术^[11]。通过以上技术,单次可以合成质量约100 g的CGA多晶。合成完毕后,将晶锭研磨成粉末并装入内壁镀有碳膜的石英生长安瓿中。填充好多晶原料后,将石英管抽真空(低于 10^{-5} Pa)并且密封。然后采用改进的垂直Bridgman法^[12]自发成核生长出CGA单晶体。生长晶体的照片如图1所示。从图中可以看出,生长的晶体外观完整、无裂纹,晶体表面有气孔。

用小刀沿晶体表面小孔的底部和侧面反光方向进行解理,采用丹东方圆仪器有限公司生产的DX-2000型X射线衍射仪进行结构分析,解理面的X射线衍射谱如图2所示。与CGA晶体PDF标准卡片(No.73-0402[#])值进行比对,图2a衍射峰对应于(101)、(202)、(303)、(404)晶面,图2b对应于(220)和(440)晶面。这表明CGA晶体易沿{101}和{110}面解理。图中衍射峰强度高,

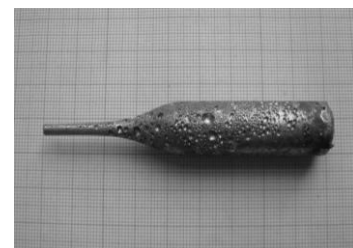


图1 未知生长方向的CGA单晶体
Fig.1 CGA single crystal with random growth direction

收稿日期: 2014-05-13

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50732005); 高技术研究发展计划(“863”计划)项目(2007AA03Z443)

作者简介: 李佳伟,男,1982年生,博士生,四川大学材料科学与工程学院,四川成都610064,电话:028-85412745, E-mail: hetterli@scu.edu.cn

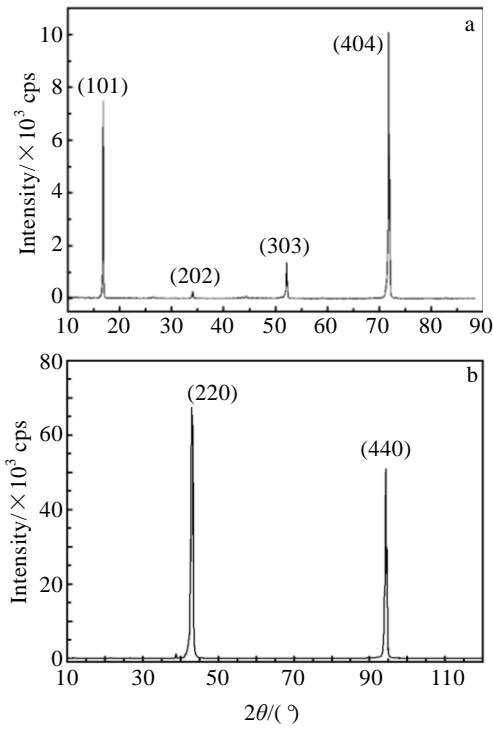


图 2 CGA 晶体{101}和{110}晶面的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of the {101} (a) and {110} (b) faces of the CGA crystal

谱峰尖锐, 还出现了{101}和{110}面簇的多级衍射峰。说明生长晶体的单晶性好, 适合于器件加工。

2 CdGeAs₂ 单晶光轴的确定

2.1 CGA 单晶的相位匹配条件

CGA 为正单晶轴晶体^[13]。根据相位匹配条件, 相位匹配角 θ_m 需满足 $n_1^e(\theta_m) = n_2^o$ 。如果已知折射率 n^o

和 n^e , 则根据公式 $\sin^2\theta_m = \left(\frac{n_1^e}{n_2^o}\right)^2 \frac{(n_1^o)^2 - (n_2^o)^2}{(n_1^o)^2 - (n_1^e)^2}$ 可计算出 CGA 晶体的 I 类相位匹配角度。对于波长为 10.6 μm

的 CO₂ 激光, CGA 晶体的 $n_1^o = 3.569$, $n_2^o = 3.5982$, $n_1^e = 3.6578$ ^[14], 则计算可知, CGA 晶体的 I 类相位匹配角 θ_m 为 33.58°。据此可计算出 CGA 晶体在波长 2.3~18 μm 的第 I 类相位匹配角, 如图 3 所示。

2.2 c 轴的定向

CGA 晶体具有各向异性, 不同取向的晶面具有不同的特性。因此, 晶体的定向具有重要的实际应用价值。本实验中制备的 CGA 晶体为取向未知的圆柱形单晶。因此在器件制备之前, 必须对晶体进行定向。

已知 CGA 晶体的晶格常数 $a=b=0.5942 \text{ nm}$, $c=1.1217 \text{ nm}$ ^[15], 由四方晶系的晶面角度公式:

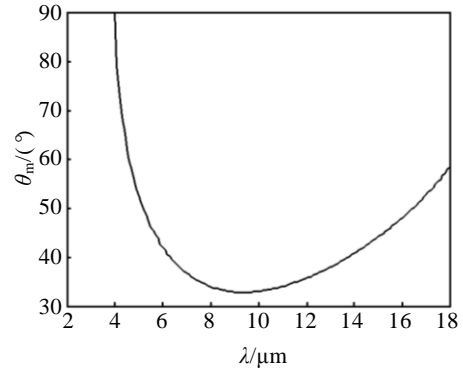


图 3 CGA 晶体 2.3~18 μm 第 I 类相位匹配角
Fig.3 I phase matching angle of CGA crystal in 2.3~18 μm

$$\theta = \arccos \left(\frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \times \sqrt{\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}}} \right), \text{ 可得到不同}$$

晶面(h_1, k_1, l_1)和(h_2, k_2, l_2)间的夹角。据此计算出 {101}、{110}面簇之间的夹角, 如表 1 所示。应用计算机绘制出 CGA 晶体标准极图, 如图 4 所示。

由表 1 可知, 晶体{101}与{110}面簇间存在 2 组

表 1 {101}、{110}晶面簇晶面之间的夹角

Table 1 Angle of CGA crystal between faces {101} and {110}

$(h_2 k_2 l_2)$	$(h_1 k_1 l_1)$			
	(101)	($\bar{1}01$)	(011)	(0 $\bar{1}1$)
(110)	51.33°	128.67°	51.33°	128.67°
($\bar{1}10$)	128.67°	51.33°	51.33°	128.67°
(1 $\bar{1}0$)	51.33°	128.67°	128.67°	51.33°
($\bar{1}\bar{1}0$)	128.67°	51.33°	128.67°	51.33°

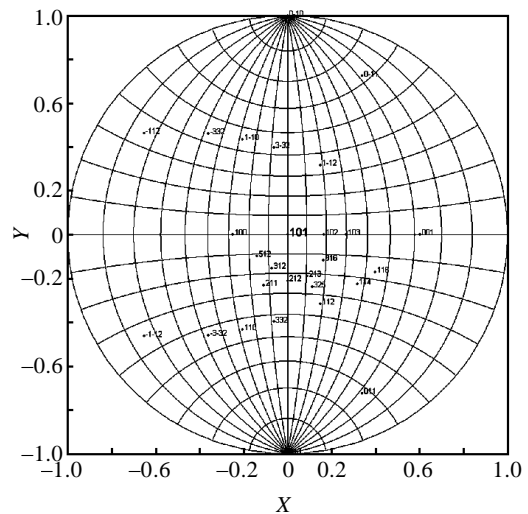


图 4 CGA 晶体(101)晶面的标准极图
Fig.4 Standard pole figure of the (101) plane of CGA crystal

夹角值, 分别为 51.33° 和 128.67° ; 在此基础上, 再借助于晶体标准极图, 便可初步确定出晶体 c 轴方向。例如, 若解理出的 $\{101\}$ 和 $\{110\}$ 面之间的夹角为 51.33° , 则把晶体 (101) 面朝上平放于 (101) 面标准极图中心原点上, 转动晶体, 让 (101) 面与极图上的 $\{101\}$ 面簇中的任意一个投影点对应, 并保证其与 (112) 面的夹角为 38.38° , 则极图上 (001) 极点的出射方向即可能为晶体 c 轴方向; 同理可以找到夹角为 128.67° 情况下晶体的 c 轴方向。再通过 XRD 进行验证, 去掉伪 c 轴并确定出 c 轴。图 5 为采用本方法获得的 CGA 晶体 (001) 面 X 射

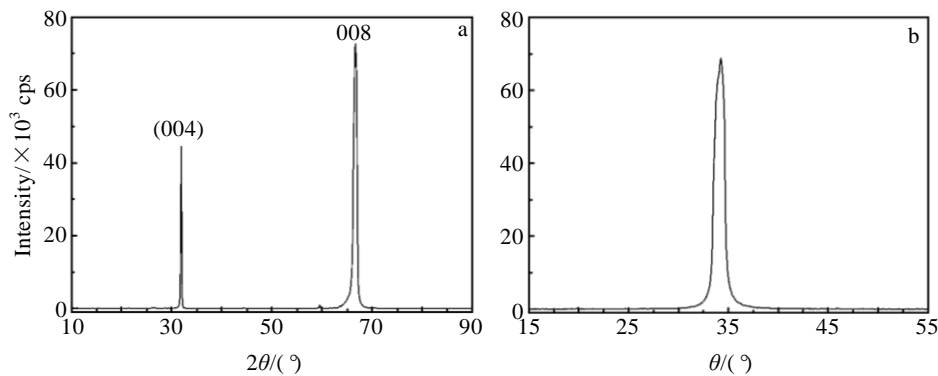


图 5 CGA 晶体 (001) 晶面的 XRD 图谱和回摆曲线

Fig.5 X-ray diffraction pattern (a) and rocking curve (b) of the (001) faces of the CGA crystal

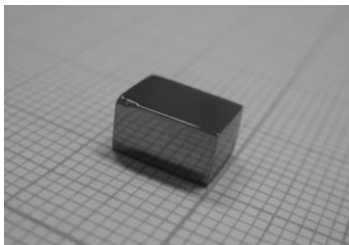


图 6 CGA 第 I 类相位匹配 SHG 器件粗坯

Fig.6 Green body of SHG device (I phase matching angle CGA crystal)

3 结 论

1) 针对任意生长方向改进的垂直 Bridgman 法生长的 CGA 晶体, 提出了一种快速确定晶体 SHG 元件通光面的定向新方法, 即利用晶体 $\{101\}$ 和 $\{110\}$ 易解理面, 结合 (101) 面标准极图, 快速寻找晶体的 c 轴及器件通光面的晶体定向新方法。

2) 采用 X 射线衍射仪的回摆指导器件加工修正, 初步加工出 CGA 晶体光参量振荡(OPO)器件, 其相位匹配角 $\theta_m=33.58^\circ$ 、方位角 $\varphi=0^\circ$ 。

3) 该新方法不仅定向准确, 操作简便, 也可推广

线衍射谱。该晶面法线方向即为晶体的 c 轴方向。

2.3 通光面的确定及晶体切割抛光

为了得到最大的有效非线性系数, 方位角 $\varphi=0^\circ$, 所以 (100) 面为器件的侧面。根据 (101) 面很容易就得到了 (100) 晶面, 再以 (100) 面为底面向远 c 轴方向旋转 (101) 面, 可以得到 (103) 面。通过计算可以知道 (001) 面和 (103) 面的晶面夹角为 32.18° 。再通过 (103) 面的回摆精修 1.40° 便可以得到 CGA 第 I 类相位匹配 SHG 的通光面。最后切割晶体并抛光后得到 SHG 器件粗坯, 如图 6 所示。

应用于其他黄铜矿晶体光学元件的定向加工。

参考文献 References

- [1] Iseler G, Kildal H, Menyuk N. *J Electron Mater*[J], 1978, 7(6): 737
- [2] Rud V Y, Ushakova T N. *Semiconductors*[J], 1999, 33(11): 1193
- [3] Magomedov Y, Aidamirov M. *Semiconductors*[J], 2003, 37(4): 367
- [4] Baumgartner F M, Lux-Steiner, Bucher E. *J Electron Mater*[J], 1990, 19(8): 777
- [5] Bai L H, Schunemann P G, Pollak T M *et al. Opt Mater*[J], 2004, 26(4): 501
- [6] Bai L H, Poston Jr J A, Schunemann P G *et al. J Phys: Condens Matter*[J], 2004, 16(8): 1279
- [7] Bai L H, Xu C C, Schunemann P G *et al. J Phys: Condens Matter*[J], 2005, 17(3): 549
- [8] Bai L H, Giles N C, Schunemann P G. *J Appl Phys*[J], 2005, 97(2): 23 105
- [9] Bai L H, Garces N Y, Yang N Y *et al. Mater Res Soc*[J], 2003, 744: 537
- [10] Tang Dunxiang(唐敦湘). *Rare Metal Materials and Engin-*

- earing(稀有金属材料与工程)[J], 1985, 1: 15
- [11] He Z Y, Zhao B J, Zhu S F *et al.* *J Cryst Growth*[J], 2011, 314: 349
- [12] He Zhiyu(何知宇), Zhao Beijun(赵北君), Zhu Shifu(朱世富) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2010, 25(11): 1195
- [13] Nikogosyan D N. *Sov J Quantum Electron*[J], 1977, 7(1): 5
- [14] Byer R L, Kildal H, Feigelson R S. *Appl Phys Lett*[J], 1971, 19(7): 237
- [15] Ervinka L, Kapar J. *J Phys*[J], 1970, 20(1): 101

Directional Processing of CdGeAs₂ Crystal

Li Jiawei, Zhu Shifu, Zhao Beijun, He Zhiyu, Chen Baojun, Huang Wei
(Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: A new method of directional processing for CdGeAs₂ (CGA) crystal was presented. Based on the cleavage plans of CGA single crystals combined with standard pole figure and the X-ray diffraction pattern, the *c* axis of the single crystal can be quickly obtained by this new method. Using this method combined with directional cutting, grinding and polishing, the initial SHG devices of CGA crystals grown by an improved vertical Bridgman method through spontaneous nucleation have been fabricated. Its phase matched angle θ_m is 33.58°, azimuth angle φ is 0°, and the device size is 5 mm×5 mm×8 mm.

Key words: CdGeAs₂ crystal; directional processing; standard pole figure; X-ray diffraction pattern

Corresponding author: Zhu Shifu, Professor, College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China, Tel: 0086-28-85412745, E-mail: sfzhu@scu.edu.cn