

# 红外非线性晶体 $\text{CdGeAs}_2$ 多晶合成

戚 鸣 吴海信 王振友 黄昌保 倪友保 张春丽

(中国科学院安徽光学精密机械研究所 安徽省光子器件与材料重点实验室 合肥 230031)

**摘要:** 高纯度的多晶对生长优质单晶起着至关重要的作用。原料对石英坩埚的腐蚀,以及偏离化学计量生成的二元、三元中间相均会严重影响  $\text{CdGeAs}_2$  多晶的纯度和质量。本文以载气携带丙酮在石英坩埚内壁镀上高质量碳膜,解决了原料对石英坩埚的腐蚀问题;并在双温区炉中设计了合理的温场,合成了  $\text{CdGeAs}_2$  多晶料。经 X 射线粉末衍射分析和晶胞精修表明样品为高纯、单相  $\text{CdGeAs}_2$  多晶。

**关键词:**  $\text{CdGeAs}_2$ ; 镀碳; 多晶合成; 双温区; 晶胞精修

中图分类号: O78

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2016)04-0868-04

DOI:10.16553/j.cnki.issn1000-985x.2016.04.003

## Synthesis of Infrared Nonlinear Optical Crystal $\text{CdGeAs}_2$ Polycrystal

QI Ming, WU Hai-xin, WANG Zhen-you, HUANG Chang-bao, NI You-bao, ZHANG Chun-li

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science,

Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Hefei 230031, China)

(Received 16 November 2015, accepted 15 December 2015)

**Abstract:** High-purity polycrystalline plays a vital role in growing high quality single crystals. Both of raw quartz crucible corrosion and binary and ternary intermediate phase since deviation from the stoichiometry will seriously affect the purity and quality of  $\text{CdGeAs}_2$  polycrystal. In this paper, the problem of raw quartz crucible corrosion was solved with carbon coating in the quartz crucible by carrier gas carrying acetone. And the  $\text{CdGeAs}_2$  polycrystal was synthesized in two-temperature zone furnace with the rational design of temperature field. The results of the X-ray powder diffraction spectrum and cell refinement indicate that the polycrystalline materials are high-purity  $\text{CdGeAs}_2$  polycrystals with single phase.

**Key words:**  $\text{CdGeAs}_2$ ; carbon coating; polycrystalline synthetic; two-temperature zone; cell refinement

## 1 引 言

碲镉锗( $\text{CdGeAs}_2$ )属于三元 II-IV-V<sub>2</sub> 黄铜矿结构化合物,点群  $\bar{4}2m$ ,具有已知非线性光学晶体中最大的非线性系数( $d_{36} = 236 \text{ pm/V}$ )<sup>[1]</sup>、较宽的红外光透过范围(2.4 ~ 18  $\mu\text{m}$ )<sup>[2]</sup>、高热导率(42 ~ 93  $\text{mW/cmK}$ )<sup>[3]</sup>等优点。长久以来被认为是最有潜力的红外非线性晶体之一<sup>[4]</sup>。

目前生长高质量(低缺陷)的  $\text{CdGeAs}_2$  单晶仍面临一些难题<sup>[5-7]</sup>。一方面,  $\text{CdGeAs}_2$  晶体沿  $a$  轴和  $c$  轴热膨胀系数差异很大,在生长单晶降温过程中容易产生位错等缺陷(甚至开裂);另一方面,在多晶料合成过程中,极易产生二元和三元杂相物质,使晶体生长过程中产生杂质等缺陷;而且,高温下 As 和 Cd 对石英坩埚

收稿日期:2015-11-16; 修订日期:2015-12-15

基金项目:安徽省自然科学基金(1408085MKL55)

作者简介:戚 鸣(1991-)男,安徽省人,硕士研究生。E-mail: qiming531@hotmail.com

通讯作者:吴海信,研究员,博士生导师。E-mail: hxwu@aiofm.ac.cn

等容器具有腐蚀作用, 熔融状态的物料容易与石英坩埚相互粘连<sup>[8]</sup>, 石英中杂质及原料的损失将影响合成多晶料的纯度和化学计量比。杂质、位错等缺陷使 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体在 5.5 μm 附近存在较强的吸收<sup>[9,10]</sup>, 限制了其在激光设备中的应用。因此, 合成高纯度的多晶对生长高质量 CdGeAs<sub>2</sub> 单晶起着至关重要的作用。

为此, 研究了影响 CdGeAs<sub>2</sub> 原料合成的影响因素, 并采取相应的解决方案, 如载气携带丙酮的坩埚镀碳研究, 双温区法合成研究等, 合成高质量多晶原料, 以下报道相关研究内容。

## 2 实 验

### 2.1 石英坩埚镀碳

高温下 As 和 Cd 对石英有腐蚀作用, 采用石英坩埚直接封装, 将引起 CdGeAs<sub>2</sub> 与石英坩埚相互粘连, 甚至使石英坩埚破裂; 并且高温下石英中的杂质会向物料中扩散<sup>[11]</sup>。在石英坩埚内壁镀上一层物化性能稳定的碳膜可以起到隔离物料与石英坩埚的作用, 防止物料与石英坩埚粘连, 减少杂质污染。此外碳膜在高温下可以吸收原料中的氧杂质, 提高合成的多晶纯度。

碳膜的获取通常采用载气携带碳源镀碳法, 即利用高纯惰性气体(如氮气)携带碳源(如甲烷、乙醇等)气体进入坩埚, 碳源高温裂解在坩埚内壁沉积形成碳膜。而常用的甲烷、乙醇等碳源通常需要较高的温度及较长的时间镀制, 本文采用丙酮为碳源的载气携带镀碳法<sup>[12]</sup>, 能够在较短时间内完成镀膜。其化学反应方程式为:



将石英坩埚用去离子水反复清洗后, 在浓硫酸和重铬酸钾混合液中浸泡半小时, 以除去附着在坩埚壁上的杂质, 然后用去离子水反复冲洗除酸, 烘干备用。将干燥后的石英坩埚放入镀碳炉内, 通入氮气排尽空气, 将炉温升至 950 °C 左右, 然后通入携带有丙酮的氮气, 约 10 min 后再改为通入氮气排除多余丙酮。冷却至室温后取出石英坩埚, 镀膜完成。

肉眼观察碳膜表面光滑平整, 采用本原纳米仪器有限公司 CSPM-5500 型原子力显微镜(AFM)分析碳膜表面形貌如图 1 所示, 得到碳膜表面粗糙度(Roughness Average) Sa = 17 nm, 表明碳膜致密光滑。采用 ZEISS 公司 SIGMA 型扫描电子显微镜(SEM)观察镀有碳膜的石英坩埚断面, 如图 2 所示, 碳膜厚度约为 0.24 μm。

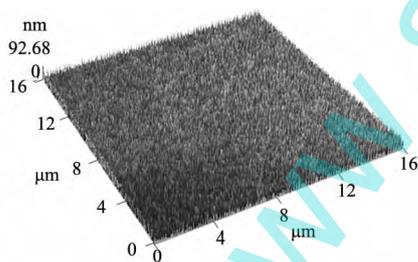


图1 碳膜表面 AFM 照片

Fig. 1 AFM image of the carbon film surface

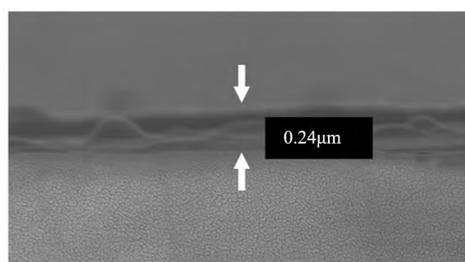


图2 石英坩埚壁上的碳膜 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of a carbon film on a quartz ampoule wall

### 2.2 多晶合成

通常的单温区法合成多晶过程中由于易形成锎包裹体系等原因<sup>[13]</sup>, 导致组分偏离, 难以获得高纯单相多晶。为此, 探索了双温区法合成多晶。实验在双温区卧式电阻炉中进行, 以 Pt-Pt/Rh 热电偶为测温元件, 合成炉剖面示意图如图 3 所示。按 CdGeAs<sub>2</sub> 化学计量比称取高纯(6N) Cd、Ge、As 单质共计约 45 g, 将 As 和 Cd 放置在石英坩埚的低温区端, Ge 放置在石英坩埚的高温区端, 抽真空至  $1 \times 10^{-3}$  Pa, 氢氧焰封结。再将石英坩埚装入略大一些的石英外套管中, 再次抽真空封结。最后将封结好的石英管放入双温区合成炉中, 采用如下控温程序: 高温区炉 10 h 升至 640 °C, 5 h 升至 670 °C, 保温 12 h, 10 h 升至 870 °C, 5 h 升至 910 °C, 保温 34 h; 低温区炉 10 h 升至 480 °C, 5 h 升至 520 °C, 保温 12 h, 10 h 升至 950 °C, 5 h 升至 980 °C, 保温 34 h。合成结束后高温区和

低温区分别快速降到 420 °C 和 480 °C 之后缓慢降至室温。控温曲线如图 4 所示。

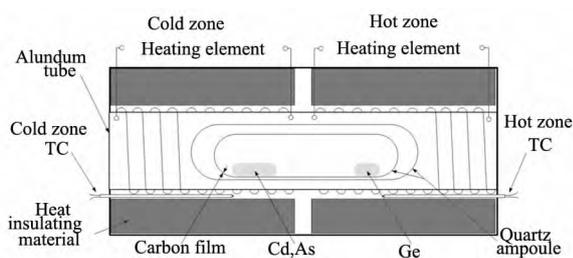


图 3 双温区多晶合成炉剖面示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the two-temperature zone polycrystalline synthesis furnace

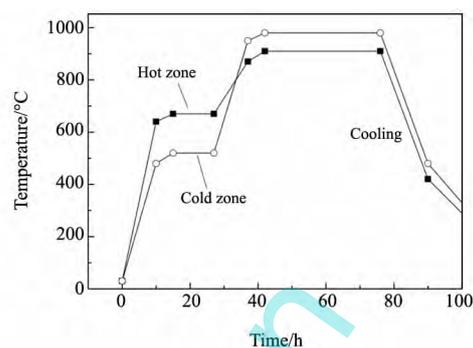


图 4 多晶合成温度曲线

Fig. 4 Temperature curves of the polycrystalline synthesis

$\text{CdGeAs}_2$  合成反应主要分两步, 第一步 Cd 和 As 反应生成镉砷化合物, 第二步镉砷化合物和 Ge 反应生成  $\text{CdGeAs}_2$ 。由于 Ge 的熔点较高, 将其放置在高温区, 刚开始升温过程中对其影响不大, 而 Cd 和 As 蒸气被“限制”在低温区端, 充分反应生成镉砷化合物; 然后低温区温度逐渐升高直至高于高温区的温度, 这一过程能够有效地将镉砷化合物“驱赶”至 Ge 的周围, 使反应进行彻底, 避免偏离化学计量比。合成的  $\text{CdGeAs}_2$  多晶料锭照片如图 5 所示, 晶锭外表面致密光滑, 有金属色泽。



图 5  $\text{CdGeAs}_2$  多晶锭照片

Fig. 5 Photograph of  $\text{CdGeAs}_2$  polycrystalline ingot

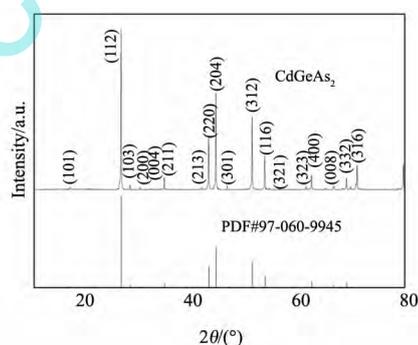


图 6  $\text{CdGeAs}_2$  多晶 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of the  $\text{CdGeAs}_2$  polycrystalline

### 3 结果与讨论

#### 3.1 X 射线粉末衍射分析

采用丹东浩元仪器有限公司 DX-2700 型 X 射线衍射仪对合成的  $\text{CdGeAs}_2$  多晶料进行粉末衍射分析, XRD 图谱如图 6 所示, 结果与  $\text{CdGeAs}_2$  标准衍射峰( PDF#97-060-9945) 的峰位吻合较好, 各峰强度比相当, 且在 PDF 卡片扫描范围内没有杂峰出现, 说明本方法合成的  $\text{CdGeAs}_2$  多晶具有较高的纯度。

采用 Jade 软件对衍射谱晶胞精修后得到晶格常数  $a = 0.5944382(0.0000393)$  nm,  $c = 1.121997(0.0000918)$  nm, 平均  $\Delta 2\theta$  值  $|\Delta 2\theta| = 0.00364^\circ$ , 平均  $\Delta d$  值  $|\Delta d| = 0.000014$  nm, Smith-Snyder 品质因数  $F(16) = 112.7(39)$ , 可见晶胞精修结果较好。表 1 给出了精修后的晶格常数值, 并与文献报道值进行对比(保留 4 位小数)。晶格常数通常与外界的温度以及晶体的点缺陷浓度有关。热膨胀效应会使晶格常数变大或缩小; 点缺陷会影响键长和键角, 从而使晶格常数发生变化。在室温下测得  $\text{CdGeAs}_2$  的晶格常数与文献报道值吻合度高, 进一步说明了该多晶具有较高的纯度。

### 3.2 碳膜的影响

高温下 As 和 Cd 对石英坩埚有腐蚀作用,在石英坩埚内壁镀上一层物化性能稳定的碳膜可以起到隔离物料与石英坩埚的作用,有效防止其粘连。所镀碳膜的厚度和粗糙度都会影响实验结果:太薄的碳膜起不到隔离物料的作用,太厚的碳膜附着力不够在高温下容易脱落,太粗糙的碳膜在温场梯度中存在较大应力,容易破裂。图5展示的多晶锭可完整的与石英坩埚剥离,表明所镀的碳膜起到了隔离和保护物料的作用,适宜的厚度及较低的粗糙度能够有效避免碳膜的破损、脱落。这种高质量的碳膜与合适的碳源选取,适宜的镀碳温度、时间、气流速率等工艺参数密切相关。

表1 CdGeAs<sub>2</sub> 晶格常数

Table 1 Lattice constants of CdGeAs <sub>2</sub>		/nm
	<i>a</i>	<i>c</i>
This work	0.5944	1.1220
Reference [14]	0.5943	1.1216
Reference [15]	0.5942	1.1224
Reference [16]	0.5941	1.1210
Reference [17]	0.5943	1.1217

### 3.3 温场的影响

Ge 的熔点约为 938 °C,为了使原料充分混合反应,需要高于此温度,而 As 和 Cd 单质在高温下具有很高的蒸气压,因此保证 As 和 Cd 的反应进行彻底至关重要。在合成初始阶段,应使高温区的温度在 670 °C 左右,使得 As 和 Cd 反应生成镉砷化合物能够顺利进行,保持低温区的温度在 520 °C 左右,以免温度太高压强过大使坩埚爆炸,同时足够的恒温时间以保证 As 和 Cd 的反应进行彻底。当炉膛内的温度升至镉砷化合物与 Ge 的反应温度左右时,应使低温区的温度高于高温区的温度,并在恒温和降温过程中一直保持,这样可以有效抑制镉砷化合物往低温区扩散,从而和 Ge 充分反应。合理的温场设计是合成高纯多晶料的关键,如果温控程序不当,易造成 CdGeAs<sub>2</sub> 多晶料偏离化学计量比。

## 4 结 论

以载气携带丙酮在石英坩埚内壁镀上碳膜,采用原子力显微镜测得碳膜表面粗糙度  $S_a = 17 \text{ nm}$ ,致密光滑,采用扫描电子显微镜测得碳膜厚度约为  $0.24 \mu\text{m}$ ,厚度适宜,满足合成需要。镀制的高质量碳膜解决了多晶料与石英坩埚的粘连问题。以高纯(6N) Cd、Ge、As 单质按 CdGeAs<sub>2</sub> 化学计量比配料,在双温区炉中成功合成了 CdGeAs<sub>2</sub> 多晶料。样品经 X 射线粉末衍射分析,与标准衍射峰一致,并对衍射谱晶胞精修后得晶格常数  $a = 0.5944382(0.0000393) \text{ nm}$ ,  $c = 1.121997(0.0000918) \text{ nm}$ ,为高纯 CdGeAs<sub>2</sub> 多晶,为高质量单晶生长奠定了基础。

### 参 考 文 献

- [1] Rud'V Y, Rud'Y V, Ushakova T N. Physical Properties of CdGeAs<sub>2</sub> Crystals Grown by Solid-State Synthesis [J]. *Semiconductors*, 1999, **33**(11): 1193-1195.
- [2] Byer R L, Kildal H, Feigelson R S. CdGeAs<sub>2</sub>-A New Nonlinear Crystal Phasematchable at 10.6  $\mu\text{m}$  [J]. *Appl Phys Lett*, 1971, **19**(7): 237-240.
- [3] Labrie D, George A E, Simpson A M, et al. Characterization of CdGeAs<sub>2</sub> Grown by the Float Zone Technique Under Microgravity [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **208**(1-4): 379-388.
- [4] Schunemann P G, Pollak T M. Ultralow Gradient HGF-Grown ZnGeP<sub>2</sub> and CdGeAs<sub>2</sub> and Their Optical Properties [J]. *Mrs Bulletin*, 1998, **23**(7): 23-27.
- [5] Feigelson R S, Route R K. Vertical Bridgman Growth of CdGeAs<sub>2</sub> with Control of Interface Shape and Orientation [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1980, **49**(2): 261-273.
- [6] Schunemann P G, Pollak T M. Single Crystal Growth of Large, Crack-Free CdGeAs<sub>2</sub> [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1997, **174**(1-4): 272-277.
- [7] He Z Y, Zhao B J, Zhu S F, et al. Polycrystal Synthesis and Single Crystal Growth of CdGeAs<sub>2</sub> [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(11): 1195-1198.

(下转第 891 页)

- Nanoparticles by Codoping with K<sup>+</sup> Ions [J]. *J. Alloy. Compd.* 2014 **610**: 432-437.
- [23] Yin D G , Wang C C , Ouyang J , et al. Enhancing Upconversion Luminescence of NaYF<sub>4</sub>: Yb/Er Nanocrystals by Mo<sup>3+</sup> Doping and Their Application in Bioimaging [J]. *Dalton Trans* 2014 **43**: 12037-12043.
- [24] Ding M Y , Ni Y R , Song Y , et al. Li<sup>+</sup> Ions Doping Core-Shell Nanostructures: An Approach to Significantly Enhance Upconversion Luminescence of Lanthanide-doped Nanocrystals [J]. *J. Alloy. Compd.* 2015 **623**: 42-48.
- [25] Chuai X H , Guo X Y , Liu X H , et al. Bifunctional NaGdF<sub>4</sub>: Yb , Er , Fe Nanocrystals with the Enhanced Upconversion Fluorescence [J]. *Opt. Mater.* 2015 **44**: 13-17.

(上接第 871 页)

- [8] Chen J , Min J H , Liang X Y , et al. Investigation on the Vacuum Carbon Coating Process on Quartz Ampoules for CdZnTe Crystal Growth [J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2010 **39**(5) : 1114-1118.
- [9] Feigelson R S. Improving Optical Transparency in CdGeAs<sub>2</sub> Crystals by Controlling Crystalline Defects [J]. *Journal of Crystal Growth* 2006 **292** (2) : 179-187.
- [10] He Z Y , Zhao B J , Zhu S F , et al. Preparation and Characterization of CdGeAs<sub>2</sub> Crystal by Modified Vertical Bridgman Method [J]. *Journal of Crystal Growth* 2011 **314**(1) : 349-352.
- [11] Min J H , Sang W B , Qian Y B , et al. Investigation of the Carbon Coating on Quartz Ampoules for CdZnTe Crystal Growth [J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2005 **11**(2) 255-258.
- [12] 陈 林. 大尺寸红外非线性晶体 ZnGeP<sub>2</sub> 的制备及品质研究 [D]. 安徽: 中国科学院研究生院硕士学位论文 2011.
- [13] Guo N , Zhu S F , Zhao B J , et al. Study of Polycrystalline Synthesis CdGeAs<sub>2</sub> [J]. *Journal of Sichuan University( Natural Science Edition)* 2010 , **47**(1) : 151-154.
- [14] Abrahams S C , Bernstei J L. Piezoelectric Nonlinear Optic CuGaSe<sub>2</sub> and CdGeAs<sub>2</sub>: Crystal Structure , Chalcopyrite Microhardness , and Sublattice Distortion [J]. *The Journal of Chemical Physics* ,1974 **61**(3) : 1140-1146.
- [15] Pfister H. Kristallstruktur von ternären Verbindungen der Art AIBIVCV<sub>2</sub> [J]. *Article Acta Crystallogr* ,1958 **11**(3) : 221-224.
- [16] Novotortsev V M , Palkina K K , Mikhailov S G , et al. Synthesis and Structure of Mn-Doped CdGeAs<sub>2</sub> Single Crystals [J]. *Inorganic Materials* , 2005 **41**(5) : 439-442.
- [17] Vaipolin A A , Osmanov E O , Tret'akov D N. Some Aspects of the Chemistry of Adamantine Compounds of the Type A( II) B( IV) C( V) 2 [J]. *Inorganic Materials ( translated from Neorganicheskie Materialy)* ,1967 **3**: 231-236.

www.spm.com.cn