

非线性材料—淡红银矿晶体的生长

中国科学院贵阳地球化学研究所矿物合成组

淡红银矿 (Ag_3AsS_3), 矿物学上因其颜色而得名。它的晶体结构为 Haker^[1] 所研究, 后又为 Ergel^[2] 重新测定, 三方晶系, 空间群为 R3C, 晶胞尺寸为 $a=10.818\pm 0.002$ 埃, $C=8.696\pm 0.03$ 埃。

1967 年 Hulme 等^[3] 首先研究了淡红银矿的非线性光学特性, 发现其在波长为 0.6~13.5 微米范围有良好的光学透过性能, 非线性光学系数 $d_{31}=12.6$ (10^{-12} 米/伏), 是 KDP 的 d_{36} 的 20 倍, $d_{22}=13.4$ (10^{-12} 米/伏), 是 KDP 的 d_{36} 的 21 倍, 并精确测定了不同波长的折射率。之后, 有大批研究者对其声学特性、电光特性、电学特性、热导、显微硬度及应用都做了详细研究。

由于淡红银矿晶体具有大的非线性系数和宽的红外透过范围, 同时生长工艺比较成熟, 是唯一已实际应用于中红外非线性调频的材料。目前国外已制成 1.2~12.4 微米的光参量振荡器, 作出 10.6 微米的红外象上转换器, 用于天文观测。同时, 用淡红银矿晶体做上转换夜视探测器方面的研究也有不少报道。

首先报道生长出光学质量晶体的是 Bardsley 和 Jones^[4], 之后有 Wehmeier^[11]、Gentile^[16] 和 Riccius^[17]。

我们于 1976 年 7 月生长成功淡红银矿单晶。目前已能生长 $\phi 18$ 毫米、长 60 毫米以上单晶锭块(照片 1)。生长方法如下:

1. 合成

淡红银矿多晶合成是在密封抽空石英管中完成的, 所用原料为沈阳冶炼厂提供的 5N

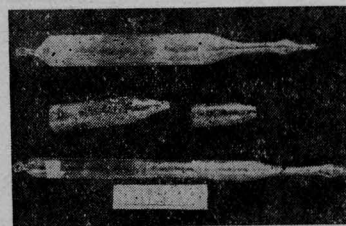


图 1 淡红银矿晶棒与石英生长样品管(内有晶体)

银粉、6N 砷块和 5N 的硫粉。

Roland^[18] 的 Ag-As-S 相图研究已表明, 淡红银矿为同组份熔化化合物, 未见有固溶现象。因此, 我们每炉合成按化学分子式计算称量, 总量 60~100 克, 而挥发性元素砷和硫稍有过量。过量是为了补充如下一些损失, 以使最终容器内组份接近化学配比: (1) 高纯硫粉易吸附一定量的水份; (2) 装管和封管操作上稍有损失; (3) 动态真空下烘烤样品除水、除气时, 砷和硫有少量挥发; (4) 高温合成时, 熔体上方自由空间存在的砷硫蒸气, 当冷却时, 这些砷硫将在管壁上自由析出。

由于砷硫在高温下易挥发, 原料在管外不必预先混合均匀, 装样顺序依次为硫—砷—银, 而后抽真空到 $10^{-4}\sim 10^{-5}$ 毫米汞柱, 对样品加热 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 半小时, 用液氮冷阱吸收水气, 后密封送入管状炉合成, 最高炉温 700°C , 均质化一天。合成的淡红银矿多晶锭块为枣红色半透明。X 射线衍射图样如图 2, 与 ASTM#11-470 卡片对照证明为淡红银矿。

收稿日期(1978年8月7日)

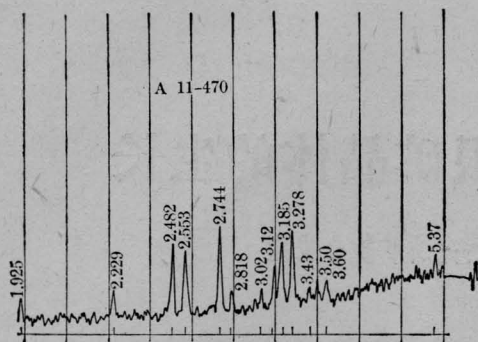


图2. 淡红银矿多晶X射线衍射图

2. 单晶生长

单晶生长也是在密封石英管中进行的, 用的是下降法。石英管下端有一直径3毫米、长25毫米的缩颈, 两端头有羊眼钩, 以便悬挂。

合成多晶料磨碎后重装管, 须在动态真空下加热220~240°C除水气, 同样用液氮冷阱吸收水气, 后密封。

生长炉结构如图3, 用双层透明石英管制成, 以便观察。图中上部为生长炉, 下部为退火炉, 电源由614-C型稳压器稳定。生长炉最高温度约720~800°C, 在淡红银矿结晶点(490°C左右)附近梯度为85~90°C/厘米。生长速度(即下降速度)为每天8~9毫米。试

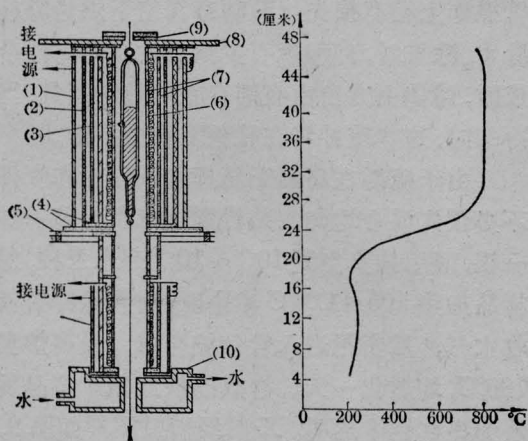


图3 生长炉结构及温度梯度曲线

- 1—铝反射套; 2—氧化铝管; 3—石棉纤维板圆筒; 4—石棉纤维圆板; 5—铝散热片; 6—电阻丝; 7—透明石英管; 8—合金铝板; 9—石棉纤维板端盖; 10—水冷套头

验表明, 温度梯度至少要大于66°C/厘米。在我们所用温度梯度范围内, 生长速度为5~14毫米时均可长出透明单晶。

在生长中影响晶体质量的二个关键因素是控制熔体组份和消除气泡。一般地组份控制尽量接近分子式化学配比。正如前述, 我们在配料中加入适当的过量As和S, 是为了补偿操作中损失。熔体中过量硫或砷, 将造成晶体尾段不透明, 甚至整个晶体的不透明。而由于气泡存在, 将明显地影响晶体质量, 甚至不能长出单晶。在最初试验中, 为了避免硫、砷等挥发组份的损失, 未对配料加热去水气处理, 结果合成与生长的淡红银矿锭块含有大量蜂窝状气泡。后来我们做了如下试验: 配料在动态真空下加热110°C, 加液氮冷阱或未加液氮冷阱收集水气, 则前者气泡可明显减少, 但仍有相当数量气泡。对合成的晶料重磨碎, 在220~240°C加热去水气, 用液氮冷阱收集, 则气泡大为减少。最好情况下, 每平方厘米切片中, 气泡不超过30个, 气泡尺寸约10微米左右。这些试验表明, 气泡主要跟原料(主要是硫)吸附水份有关。试验测定, 普通高纯硫粉可吸附水份达0.6%(重量)。另外, 对含过量硫的晶体观察可发现, 沿锭块表面有较多椭圆形气泡坑, 用近分子式化学配比熔料长出的晶体, 则这种气泡坑很少, 且小。

生长完毕, 晶体锭块直接降入退火炉中, 在210~230°C下退火2小时, 并用二天时间逐步降到室温。这样处理的晶体从锥光干涉图观察是无热应力的。

3. 晶体生长

依如上程序长出的淡红银矿晶体为淡红色透明的、无裂纹的晶体。如果熔体组份偏离化学配比, 在晶棒尾部有2~3毫米或更厚的不透明层。X射线衍射证明, 此不透明层主要成份仍为淡红银矿。Roland^[19]证明不透明层为硫砷银矿(Ag₇AsSb)微粒包裹体。我们用粉末斜照法测定了淡红银矿晶

体及其尾部和硫砷银矿的透过特性, 结果如图 4。显然尾部不透明与硫砷银矿散射有关。

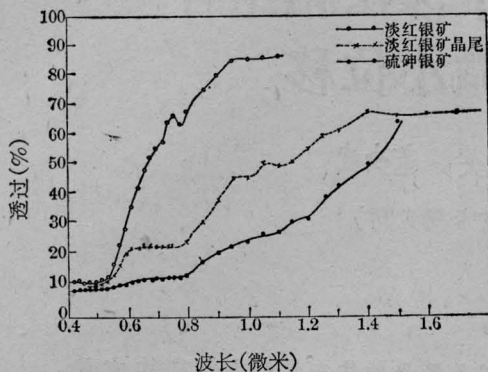


图 4 淡红银矿、淡红银矿晶体尾部、硫砷银矿粉末斜照法测定的透过特性

由于淡红银矿透红光, 单轴晶, 双折射率大, 晶体单晶与否, 很容易用切片在正交偏光显微镜下鉴定。通过锥光干涉图, 可大致估计出晶体棒轴线与光轴偏离角。图 5 是淡红银矿晶体切片歪心锥光干涉图。我们生长出的晶体与光轴都有一个偏离角度 (30° 以内)。图 6 是 X 射线劳厄照片。

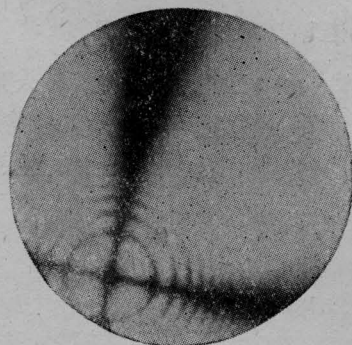


图 5 淡红银矿晶体歪心锥光干涉图

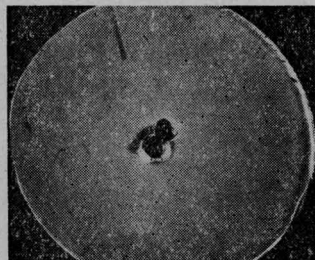


图 6 淡红银矿晶体 X 射线劳厄照片(001)

对我们生长的单晶, 测得光谱透过特性如图 7, 其平行 C 轴(非常光)和垂直 C 轴(常光)方向光谱透过特性稍有差别, 与 Hulme 等^[3] 所得结果一致。淡红银矿晶体反射率如图 8。从图 8 可看出, 淡红银矿反射率很高。这在制作器件时必须考虑。

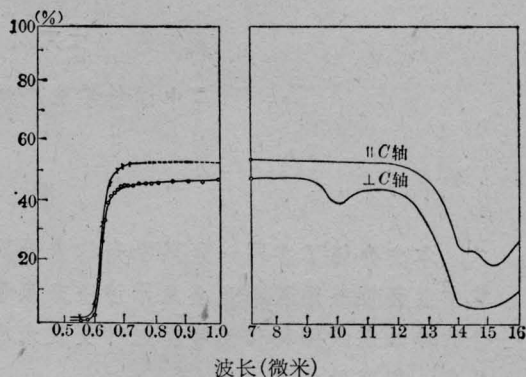


图 7 淡红银矿晶体的光谱透过特性

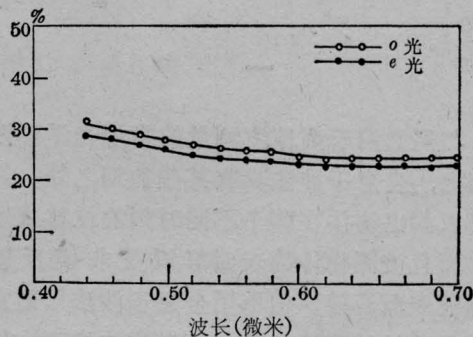


图 8 淡红银矿晶体的反射率曲线

参 考 文 献

- [1] D. Harker; *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 381.
- [2] P. Engel; *Neues. Jahrt. Mineral. Monatsb.*, **H-6**, p. 185 (1966).
- [3] K. F. Hulme, O. Jones; *Appl. Phys. Lett.*, 1967, **10**, 133.
- [4] W. Bardsley, O. Jones; *J. Crystal. Growth*, 1968, **3/4**, 268.
- [5] F. H. Wentile, et al. *Mater. Res.; Bull.* 1968, **3**, 767.
- [6] A. L. Gentile, O. M. Stufeld; *Mater. Res. Bull.*, 1969, **4**, 869.
- [7] H. D. Riccius, W. E. E. Berger et al.: *Phys. Status. Solidi.*, 1970, **A1**, 63~64.
- [8] G. W. Roland; *Econ. Geol.*, 1970, **65**, 241.
- [9] G. W. Roland. *J. Crustal. Growth*, 1971, **10**, 213.