

AgGa(Se_{1-x}S_x)₂ 晶体组分和光学性能*

程干超 杨琳 吴海信 程宁

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

摘 要 制备了组分 $x = 0.2, 0.5, 0.75$ 的 AgGa(Se_{1-x}S_x)₂ 单晶体. 报道了它的一些光学性能. 计算表明, 如采用 $1.06 \mu\text{m}$ 光源泵浦 AgGa(Se_{1-x}S_x)₂ 晶体的 I 型光参量振荡(OPO), 当组分 $x = 0.65$ 时便可获得 $1.4 \sim 12 \mu\text{m}$ 连续调谐中红外光源.

关键词 AgGa(Se_{1-x}S_x)₂ 晶体, 光参量振荡, 中红外光源.

1 引 言

在一些广为研究的 I-III-VI₂ 族黄铜矿型化合物中, AgGaS₂(AGS) 和 AgGaSe₂(AGSe) 是颇具潜在价值的红外非线性光学材料^[1, 2]. 它们都具有大的非线性光学系数. (如 AGSe 的 d_{36} 为 KDP 的 110 倍). AGS 有宽的可见光透明区(透光波段 $0.5 \sim 13 \mu\text{m}$), 大的双折射(~ 0.05); 而 AGSe 有宽的红外透明区(透光波段 $0.7 \sim 18 \mu\text{m}$). 90 年代以后该两材料的单晶生长技术日趋成熟^[3], 大尺寸、优质的晶体元件容易获得, 促使它们的谐波变换、混频和光参量振荡器件迅速发展^[4-6], 然而, AGSe 的双折射偏小, 其色散区与 AGS 相比较移向长波方向, 加上其对可见光不透明, 因而不能用可见光源泵浦实现 $10 \mu\text{m}$ 信号光的上转换; 用 $1.06 \mu\text{m}$ 光源泵浦的参量振荡(OPO)调谐曲线不连续, 为此目前广泛采用 Tm, Ho:YAG 的 $2.0 \mu\text{m}$ 光源泵浦的参量振荡器^[5]. 这些因素限制了 AGSe 的进一步推广应用. 在 AGS 方面, 可以用可见光源泵浦实现红外上转换^[7]和 $1.06 \mu\text{m}$ 泵浦的参量振荡连续调谐^[8]. AGS 的 d_{36} 比 AGSe 小, 其熔点 994°C 比 AGSe 高约 140°C .

如果将该两材料合金化, 即生长 AgGa(Se_{1-x}S_x)₂ (AGSeS) 混合晶体, 后者对 AGS 和 AGSe 可收到取长补短的效果. 这是因为 AgGa(Se_{1-x}S_x)₂ 形成完全互溶的均匀固溶体系, 其双折射在两个端点 AGS 的 0.05 和 AGSe 的 0.03 之间改变. 混合晶体有众多的优点, 第一, 双折射的可调性扩展了角度相位匹配的光谱波段, 可采用的参量泵浦光源也随之移向短波方向, 直至可见区. 第二, AGS 和 AGSe 透光波段的短波截止为带隙吸收, 而长波为双声子吸收. 混合晶体的短、长波截止向两端延伸, 整个透明区拓宽, 参量过程产生的红外光源复盖波段也相应扩充. 第三, 混合晶体的非线性系数比 AGS 的大. 第四, 混合晶体生长温度降低.

* 国家科委 863 高科技项目.

收稿日期: 1997-06-16; 收到修改稿日期: 1998-02-06

本文报道 AGSeS 不同组分的晶体生长、晶体光学性能、以及光参量 AGSeS 晶体的组分设计. 旨在阐明 AGSeS 晶体的优越性, 制备高效率 $1.06 \mu\text{m}$ 光泵参量振荡的 AGSeS 晶体, 实现光参量振荡连续调谐的可行性.

2 晶体生长

AGS-AGSe 二元相图形成连续固溶体, 且液相线和固相线彼此靠近^[9], 这就给从熔体中生长均匀晶体提供了条件.

用高纯 Ag 、 Ga 、 Se 、 S 为原料, 分别用文献[10]和[11]报道的方法合成 AGS 和 AGSe 多晶. 然后按 $x = 0.20, 0.50, 0.75$ 称量两种粉料, 每个样品 50 克, 混合、研磨, 装入镀碳膜的 $\Phi 10 \text{ mm}$ 石英坩埚, 抽真空封口. 为防止冷却时坩埚龟裂, 而晶体氧化, 外套第二层锥形石英管抽真空封口. 在一台竖式布里奇曼炉中生长单晶. 生长参数为: 上炉温度 $960 \sim 1050^\circ\text{C}$, 下炉 $760 \sim 850^\circ\text{C}$, 温度梯度约为 $25^\circ\text{C}/\text{cm}$, 坩埚降速每天 8 mm .

每次生长结束, 可获得约 1 cm 尺寸的单晶块, 切成约 2 mm 厚的薄片, 将各样品片分别置于同样组分的多晶粉末料中高温退火^[11]. 退火的样品双面抛光, 在可见光下呈现透明的暗红 ($x = 0.75$)、橙 ($x = 0.5$) 和深黄 ($x = 0.2$) 颜色.

用飞利浦 APD1700 自动衍射仪、 $\text{CuK}\alpha$ 辐射线对各种配比的晶体样品做了粉末衍射, 指标化后得到相应的晶格常数 a 和 c . 根据 $\text{Boyd}^{[1, 2]}$ 和 $\text{Mikkelsen}^{[9]}$ 等人的实验数据, 容易写出 $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 晶体的晶格常数 a 、 c 与组分 x 的线性关系式:

$$a = 5.9920 - 0.2350x \quad (1)$$

$$c = 10.8863 - 0.5813x \quad (2)$$

将各样品测得的 a 、 c 值代入上式, 计算出相应的 x 值(按 a 和 c 值计算出的 x 值误差约为 2%). 计算的晶体组分 x 值、原始配料的 x 值、及相应的晶格常数 a 、 c 值一并列于表 1.

Table 1. Charge composition, crystal composition, and Lattice constants for $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$

sample No.	charge composition		crystal composition (x)	Lattice constants/nm		
	x	weight/g		a	c	
		AgGaS_2				AgGaSe_2
S-1	0.20	7.6306	42.3680	0.22	0.5940	1.0758
S-2	0.50	20.9316	29.0622	0.53	0.5867	1.0578
S-3	0.75	34.1818	15.8160	0.77	0.5808	1.0450

3 光吸收边和多声子吸收

用 UV-360 分光光度计测量了 $x = 0.20, 0.50, 0.75$ 的 $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 晶体样品短波光吸收, 如图 1 所示.

AGS 、 AGSe 都属于直接带隙化合物, AGSeS 的吸收边随 x 上升, 从 AGSe 的 1.74 eV ($0.68 \mu\text{m}$) 逐渐增加到 AGS 的 2.60 eV ($0.48 \mu\text{m}$). 可以看出, 与 AGSe 相比, AGSeS 的吸收边向短波延伸.

用 PE-599B 红外分光光度计测量了上述晶体样品的长波透过率曲线, 如图 2 所示. AGS 、 AGSe 的长波截止分别为 $13 \mu\text{m}$ 、 $18 \mu\text{m}$ 处的双声子吸收. AGSeS 的长波截止延伸到 $18 \mu\text{m}$, 但在 $13 \mu\text{m}$ 处出现吸收峰, 为 AGS 的双声子吸收, 其强度正比于 x 值.

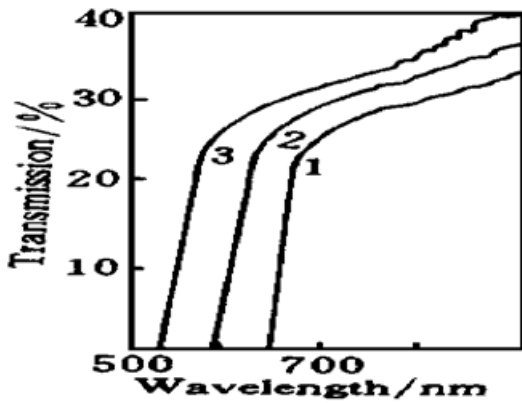


Fig. 1 Optical transmission at short wavelength through crystal samples of $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$. 1: $x = 0.20$ (2.1 mm thickness), 2: $x = 0.50$ (2.0 mm), 3: $x = 0.75$ (1.9 mm)

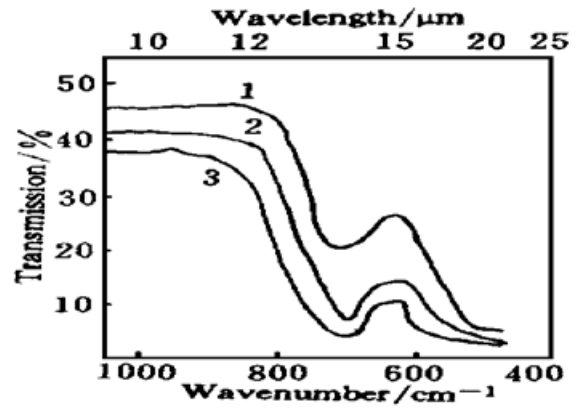


Fig. 2 Optical transmission at long wavelength through the same samples of $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ as in Fig. 1

4 光学非线性、带隙和折射率

介质的二级极化率, 即非线性系数与价电子结构分布极为相关. 对于象 $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$, $\text{ZnGe}(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 一类的黄铜矿晶体, 要着重考虑的是其非立方结构的晶格场, 以及自旋轨道相互作用. 因此, Samanta 等人^[12]运用价键电荷模型引入了晶格场分裂参数、自旋轨道分裂参数, 并对一些黄铜矿混合晶体的上述参数进行了计算, 从而评价出它们的非线性、带隙和折射率. 它们在含 Ag、Cu 的黄铜矿型晶体方面做了有特色的工作. 在含 Ag 的五元混合晶体 $\text{AgGa}_y\text{In}_{1-y}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 中, 光学非线性从硫到硒, 从镓到铟成增长趋势. $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 体系, 非线性表达式为:

$$\Delta(x) = 0.919 - 0.5287x + 0.5344x^2 - 0.25x^3 \quad (3)$$

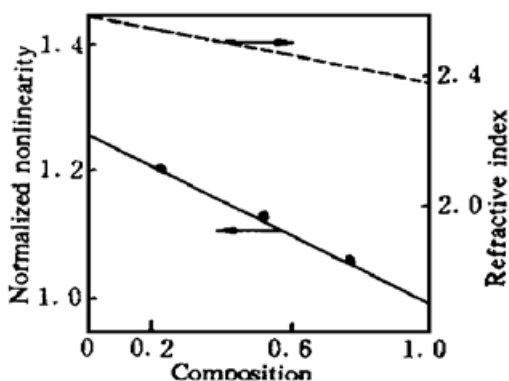


Fig. 3 Normalized nonlinearity and refractive index of $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ as a function of composition (x). Solid line (—) denotes nonlinearity, dashed line (---) denotes the refractive index

相对于 AGS 的归一化非线性 (NNL) 从 $x = 1$ (AGS) 的 1 增加到 $x = 0$ (AGSe) 的 1.26, 如图 3 中实线所示. 按 (3) 式计算了生长的 $x = 0.20, 0.50, 0.75$ AGSeS 晶体的非线性, 列于表 2; 其归一化非线性示于图 3.

Samanta 进而计算了混合晶体的带隙、折射率, 并指出对 $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 这样的 $\text{AB}(\text{C}_x\text{D}_{1-x})_2$, 阴离子的改变导致带隙的变化几乎是线性的, 他们的 $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 折射率数据也列于图 3 (虚线), 其线性变化规律显而易见. 基于线性规律, 计算了三种生长晶体的带隙、折射率, 并和上节吸收边测量的带隙数据一并列于表 2.

Table 2. Calculated values of nonlinearity, refractive index (n), and band gap (E_g) at different composition together with our experimental values of E_g for AgGa(Se_{1-x}S_x)₂

crystal composition (x)	nonlinearity $\Delta/10^{-6}$ esu	band gap /eV		refractive index (n)
		E_g (cal.)	E_g (expt.)	
0.20	0.8327	2.010	1.895	2.492
0.50	0.7279	2.255	2.152	2.473
0.75	0.7170	2.445	2.352	2.415

5 1.06 μm 光泵参量振荡调谐曲线

本节中, 利用 AGS 和 AGSe 已有的折射率数据, 将计算 1.06 μm 光泵 AGSeS 的光参量振荡(OPO)相位匹配调谐曲线.

上节中已提到, Samanta 等人^[12]在估算混合黄铜矿晶体的带隙、折射率等物性参数时, 其理论计算值和文献报道的实验数据颇为接近. 尤其是 AB(C_xD_{1-x})₂ 型的四元化合物, 参数和组分 x 之间呈现几乎线性关系. Bhar 等人^[13]指出, 多元混合晶体的很多物理和化学性质, 与其母体晶体相似, 而且都可以从后者推演出来, 这是估算多元混合晶体的带隙、折射率最常用的方法^[14]. 他们采用组分比例均分方法, 计算了 59.5% AgGaSe₂, 40.5% AgInSe₂ 混合晶体各种波长下的折射率, 预言了红外倍频相位匹配调谐特性. 有趣的是, 标称 65% AgInSe₂ 和 35% AgGaSe₂ 的混合晶体相位匹配实验数据和上述 $x = 0.595$ 的计算数据很好吻合. 这说明了组分比例均分法的良好准确性. 当然, 对于象 AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 这样仅变化阴离子的 AB(C_xD_{1-x})₂ 化合物, 效果会更好.

在给定波长 λ_p 的泵光作用下, 参量过程须满足能量守恒:

$$\lambda_p^{-1} = \lambda_s^{-1} + \lambda_i^{-1} \quad (4)$$

和动量守恒:

$$k_p = k_s + k_i \quad (5)$$

λ 、 k 为波长和波矢, 下标 p、s、i 分别为泵浦光、信号光和空闲光. 如果晶体的折射率使得波矢 k 满足动量匹配条件, 对共线传播波应有:

$$\frac{n_p}{\lambda_p} = \frac{n_s}{\lambda_s} + \frac{n_i}{\lambda_i} \quad (6)$$

在负单轴晶 I 型相位匹配 e - oo 条件下, 很容易求解出相位匹配角 θ :

$$\sin^2 \theta = \{[(n_{\lambda_{p0}}/\lambda_p)/(n_{\lambda_{s0}}/\lambda_s + n_{\lambda_{i0}}/\lambda_i)]^2 - 1\} / [(n_{\lambda_{p0}}/n_{\lambda_{pe}})^2 - 1] \quad (7)$$

n 为折射率, 下标 o、e 分别为寻常光、非寻常光.

由 Kidal 等人^[15]的 AGSe 色散方程, 和 Fan 等人^[18]的 AGS 色散方程, 可以计算出 AGSe 和 AGS 各波长下的 n_o 和 n_e 数值, 再按组分比例均分法求出不同 x 值的 AGSeS 各波长的 n_o 和 n_e . 最后根据(7) 式求出 $\lambda_p = 1.06 \mu\text{m}$ 相应的信号波 λ_s 、空闲波 λ_i 波长对应的相位匹配角 θ , 描绘出调谐曲线. 本文作者在计算机上完成上述过程, 计算了 $x = 0, 0.20, 0.50, 0.65, 0.75$ 的 AgGa(Se_{1-x}S_x)₂ 晶体用 1.06 μm 光泵参量振荡相位匹配调谐曲线, 如图 4 所示. 可以看出, 当 $x = 0.65$ 时, 1.06 μm 泵浦的参量振荡便可获得 1.4~12 μm 连续调谐的红外光源. 必须说明, AGSeS 的透光波段拓宽到长波 18 μm , 光参量振荡的调谐输出也到 18 μm , 因为 AGS 的折射率数据到 13 μm , 故组分比例均分法的计算也只能到该波长. 如果对生长出的

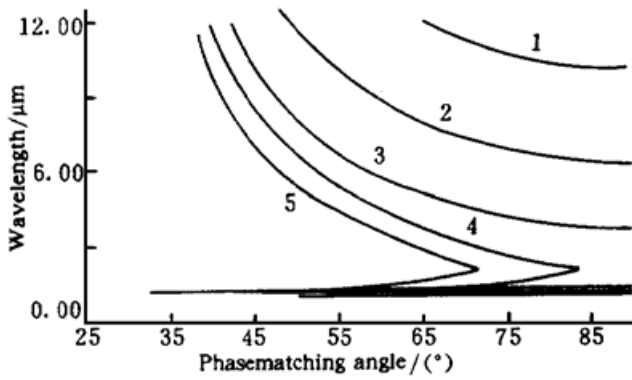


Fig. 4 Calculated tuning curves of AgGa(Se_{1-x}S_x) type I OPO for 1.06 μm pumping (Curve 1: $x = 0$, 2: $x = 0.20$, 3: $x = 0.50$, 4: $x = 0.65$, 5: $x = 0.75$)

AGSeS 晶体实测出 1~ 18 μm 光波的多个折射率数据, 拟合出全波段的色散方程, 就可以将光参量振荡调谐曲线的计算扩展到 18 μm .

混合晶体的折射率、双折射改变、色散区和可匹配波段都向短波方向延伸. 对 $x = 0.65$ 的 AGSeS 晶体, 1.06 μm 光泵参量振荡的简并点对应匹配角 θ 约为 84° , 这表明泵浦光波长还可以短, 初步估算简并点对应于 $\theta = 90^\circ$ 时的泵浦光波长为 950 nm 附近. 这样, 很多固体激光器, 如 Ti:Al₂O₃, LiSAF, 以及 III-V 族激光二极管 (LD), 都可以用作光参量振荡、差频的泵浦源; 由于晶体短波吸收边伸延到约 0.55 μm , 故可以将一束可见或近红外强光源与 CO₂ 激光弱红外

信号在 AGSeS 中 90° 非临界相位匹配和频上转换, 获得一束可见光并进入光电倍增管 PMT, 进行弱红外信号的有效探测^[7], 以及红外成像.

结 语 采用布里奇曼法从熔体中生长了组分 x 分别为 0.20、0.50、0.75 的 AgGa(Se_{1-x}S_x)₂ 混合晶体. 混晶的透明区域长波截止于 18 μm , 短波吸收边随组分 x 延伸至 0.50 μm , 双声子吸收强度正比于 x 值, 这些与国外报导一致. 基于 Samanta 的方法, 估算了上述混晶的非线性、折射率和带隙, 后者和实验数据也吻合较好. 随着混晶的折射率、双折射变化, 其色散区移向短波, 这无疑地将扩充三波作用的可匹配波段, 对多种组分混晶的光参量振荡计算证实了这一推断. 计算采用 1.06 μm 光泵, 在 $x = 0.65$ 混晶时, 光参量振荡过程可以输出 1.4~ 12 μm 连续调谐光源. 由于混晶具有较高的非线性光学系数, 光参量振荡效率与 AGS 的相比也随之增大.

参 考 文 献

- [1] G. D. Boyd, H. M. Kasper, J. H. Mcfee *et al.*. Linear and nonlinear optical properties of some ternary selenides. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1972, **QE-8**(12): 900~ 908
- [2] G. D. Boyd, H. M. Kasper, J. H. Mcfee. Linear and nonlinear optical properties of AgGaS₂, Cu-GaS₂, and CuInS₂, and theory of the wedge technique for the measurement of nonlinear coefficients. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1971, **QE-7**(12): 563~ 573
- [3] R. S. Feigelson, R. K. Route, Recent developments in growth of chalcopyrite crystals for nonlinear infrared applications. *Opt. Engng.*, 1987, **26**(2): 113~ 119
- [4] E. C. Cheung, K. Koch, G. T. Moore. Silver thiogallate, singly resonant optical parametric oscillator pumped by a continuous-wave mode-locked Nd:YAG laser. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(9): 631~ 633
- [5] P. A. Budni, M. G. Knights, E. P. Chicklis. Kilohertz AgGaSe₂ optical parametric oscillator pumped at 2 μm . *Opt. Lett.*, 1993, **18**(13): 1068~ 1070
- [6] 程干超, 张明月, 杨琳等. 可调谐 TEA CO₂ 激光在 AgGaSe₂ 中的倍频. *量子电子学报*, 1977, **14**(2): 166~ 169
- [7] 程干超, 杨琳, 吴海信等. AgGaS₂ 的参量上转换在红外辐射探测中的应用. *激光与红外*, 1994, **24**(1): 51~ 53
- [8] Y. X. Fan, R. C. Eckardt, R. L. Byer *et al.*. AgGaS₂ infrared parametric oscillator. *Appl. Phys.*

Lett., 1984, **45**(4) ·313~ 315

- [9] J. C. Mikkelsen, H. Kidal. Phase Studies, crystal growth, and optical properties of $\text{CdGe}(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ and $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ solid solutions. *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**(1) ·426~ 431
- [10] 程干超, 万逸民, 繆明华等. 非线性晶体 AgGaSe_2 的生长及热处理. 人工晶体, 1984, **13**(1) ·23~ 26
- [11] 程干超, 杨琳, 吴海信等. 红外晶体 AgGaSe_2 的生长与品质. 人工晶体学报, 1995, **24**(3) ·194~ 197
- [12] L. K. Samanta, D. K. Ghosh, G. C. Bhar. Optical nonlinearity band-structure parameters, and refractive indices of some mixed chalcopyrite crystals. *Phy. Rev. (B)*, 1986, **33**(6) ·4145~ 4148
- [13] G. C. Bhar, S. Das, U. Chatterjee *et al.*. Noncritical second harmonic generation of CO_2 laser radiation in mixed chalcopyrite crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(10) ·1316~ 1318
- [14] D. K. Ghosh, L. K. Samanta, G. C. Bhar. A simple model for evaluation of refractive indices of some binary and ternary mixed crystals. *Infrared Phys.*, 1984, **24**(1) ·43~ 47
- [15] H. Kildal, J. C. Mikkelsen. The nonlinear optical coefficient, phase-matching, and optical damage in the chalcopyrite AgGaSe_2 . *Opt. Commun.*, 1973, **9**(3) ·315~ 318

Crystal Composition and Optical Properties of $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$

Cheng Ganchao Yang Lin Wu Haixin Cheng Ning

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

(Received 16 June 1997; revised 6 February 1998)

Abstract Single crystals of $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ with $x = 0.20, 0.50, 0.75$ have been prepared, and some optical properties are presented. Calculation made for the type I optical parametric oscillation by $1.06 \mu\text{m}$ radiation pumping shows that mid-infrared laser continuously tunable from 1.4 to $12 \mu\text{m}$ can be generated for the crystal $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ with $x = 0.65$.

Key words $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ crystals, optical parametric oscillation, mid-infrared laser source.