

新型长波红外非线性晶体 $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ 的生长

姜鹏飞^{1,2}, 吴海信¹, 倪友保¹, 黄昌保¹, 王振友¹

- (1. 中国科学院合肥物质科学研究院 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, 安徽 合肥 230031;
2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026)

摘要: 新型长波红外非线性晶体 $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ 具有透光波段宽 (1.3~31 μm)、非线性系数大 ($d_{11}=51 \text{ pm/V}$)、双折射适宜 (~0.05) 等优点, 在 14~25 μm 乃至 25 μm 以上波段具有较大应用潜力。文中通过相图分析结合具体实验, 筛选出较合适的组分配比, 并采用高温单温区法合成多晶, 布里奇曼法生长出尺寸 $\phi 11 \text{ mm} \times 55 \text{ mm}$ 的单晶棒。对生长的 $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ 晶体进行 X 射线衍射、摇摆曲线、透过率等测试, 结果表明, 晶体为三方结构, 晶格常数为 $a=b=1.496 \text{ nm}$, $c=1.825 \text{ nm}$, 生长出的单晶结晶性较好, 半高宽 (FWHM) 约 0.253° , 2.5~25 μm 波段晶体的平均透过率在 50% 以上, 对应系数处于 $0.3\sim 0.6 \text{ cm}^{-1}$ 之间。

关键词: 非线性光学晶体; $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ 晶体; 晶体生长; 布里奇曼法; 长波红外
中图分类号: O782 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA202049.0418001

Growth of the new long-wave infrared nonlinear crystal $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$

Jiang Pengfei^{1,2}, Wu Haixin¹, Ni Youbao¹, Huang Changbao¹, Wang Zhenyou¹

- (1. Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Material, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;
2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The new far-IR nonlinear crystal material $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ has great application potential among 14-25 μm even more than 25 μm because of its special optical properties, including clear transparency (1.3-31 μm), large nonlinear coefficient ($d_{11}=51 \text{ pm/V}$) and suitable birefringence (~0.05). The phase diagram analysis combined with the experiment was used to select the appropriate group distribution ratio, the $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ polycrystal was synthesized by high temperature single-temperature zone method (STZM), and single crystal with size of $\phi 11 \text{ mm} \times 55 \text{ mm}$ was grown by Bridgman Method. The as-grown crystals were characterized by X-ray diffraction, X-ray rocking curve, infrared transmittance et al. XRD analysis indicates that the crystal has a trigonal structure, the lattice constants of a , b and c are 1.496 nm and 1.825 nm, respectively. The as-grown crystal is crystallized well (FWHM=0.253°), the infrared transmission is above 50% in the spectral region of 2.5-25 μm , the coefficient is $0.3\sim 0.6 \text{ cm}^{-1}$.

Key words: nonlinear optical crystal; $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ crystal; crystal growth; Bridgman method; long-wave infrared (LWIR)

收稿日期: 2019-12-19; 修订日期: 2020-01-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51702323); 国防科技创新特区项目支持

作者简介: 姜鹏飞 (1996-), 男, 硕士生, 主要从事中远红外非线性晶体材料等方面的研究。Email: 87316987@qq.com

导师简介: 吴海信 (1967-), 男, 研究员, 博士生导师, 博士, 主要从事系列红外非线性光学晶体材料等方面的研究。Email: hxwu@aiofm.ac.cn

0 引言

非线性光学技术可将成熟波段的激光拓展至新的波段,实现中、远红外乃至太赫兹激光的连续调谐输出,红外非线性光学晶体是该激光频率转换系统的核心材料^[1-3]。ZnGeP₂、AgGaS₂等商业化晶体已在中红外(3~5 μm)波段得到广泛应用;AgGaSe₂、CdGeAs₂、CdSe、BaGa₄Se₇等晶体在远红外(8~14 μm)波段具有较大的应用潜力^[4]。将红外激光拓宽至更长的波段,在红外光谱、激光技术等众多领域同样具有重要的应用^{[5][6]}。然而,目前受限於晶体的透光范围,在14~25 μm乃至25 μm以上波段,合适的非线性光学晶体十分匮乏。

相对于磷、硫、硒化物晶体,碲化物晶体具有较低的声子能量,其在长波波段具有更宽的透光范围。三元碲化物PbIn₆Te₁₀是一种新型非线性光学材料^{[7][8]},正单轴晶体,属于三方晶系,空间群为R32,其熔点约为630 °C,禁带宽度E_g=0.96 eV,它的透光波段宽(1.3~31 μm),双折射适宜(~0.05),可通过2.79 μm激光器泵浦OPO,获得5~25 μm甚至太赫兹波段连续调谐光源输出,此外,它还具有非线性系数大(d₁₁=51 pm/V)、机械性能好、稳定性高等优点。俄罗斯^[8]、捷克^[9]等国科研工作者都在积极开展PbIn₆Te₁₀晶体的研制。目前已初步实现尺寸为φ12 mm×30 mm的晶体生长,A. A. IONIN^[10]等人计算了PbIn₆Te₁₀晶体相关非线性性能,表明晶体具有实现10~30 μm调谐激光输出的能力。国内目前暂无该晶体的相关文献报道。

鉴于PbIn₆Te₁₀晶体具有的优良品质以及可能的后续应用,笔者所在课题组积极开展了该晶体的探索研究。相图表明,PbIn₆Te₁₀晶体为非同成分熔融共熔体,晶体生长过程熔体组分难控制,前期按化学计量比比,做了大量的实验工作,发现晶体生长难度大,进展缓慢。因此,寻找合适的组分配比是生长PbIn₆Te₁₀优质单晶的关键。目前,实验室通过多次实验摸索出较合适的组分配比参数,单温区法合成多晶原料,垂直布里奇曼法已生长出较大尺寸PbIn₆Te₁₀单晶,并对晶体的结构、光学透过率等性能进行了测试。

1 实验

1.1 多晶合成

优质的多晶原料是生长高品质单晶的前提,相比于磷、硫等活泼化学组分,碲组分高温条件下具有较小的饱和蒸气压,因此,可采用单温区法高温直接进行PbIn₆Te₁₀多晶原料的合成。这里需要注意两点:(1)Pb在空气中易氧化,氧污染可能会导致后续生长的晶体形成点缺陷、位错等多种缺陷,降低晶体光学性能。通常在手套箱中称取原料,减少Pb与空气接触的时间;(2)做为非同成分熔融化合物,按化学计量比比,合成的原料很难实现晶体的生长。通过研究PbTe和In₂Te₃相图以及实际的生长经验,文中偏向于称取适量过量的In₂Te₃。具体步骤如下。

按PbIn₆Te₁₀化学计量比分别称取高纯In(6N)、Te(6N)、Pb(6N)原料共200 g,再按In₂Te₃化学计量比称取高纯In(6N)、Te(6N)原料20 g左右,混合装入清洗后并经过镀碳工艺处理的圆柱形石英坩埚,将坩埚抽真空至1×10⁻³ Pa,以氢氧焰封结。将封结好的坩埚放入实验室自行设计制备的单温区多晶合成炉中,设定控温程序,将炉体以约30 °C/h匀速升温至650 °C,后恒温40 h,恒温期摇晃合成炉数次,让原料充分反应,恒温结束后,合成炉按20 °C/h匀速,缓慢降至室温。

合成好的多晶锭如图1所示,晶锭表面呈银灰色,致密无孔,闪现出银色的金属光泽。



图 1 合成的PbIn₆Te₁₀多晶原料

Fig.1 Synthesized PbIn₆Te₁₀ polycrystal

1.2 单晶生长

起初由于缺少合适尺寸、方向的籽晶进行PbIn₆Te₁₀晶体生长,实验室采取了多次自发成核的方式进行,发现生长难度较大。后续基于自发成核的结晶数据,同时筛选其中的小块优质单晶,采用了籽晶定向的布里奇曼法进行进行PbIn₆Te₁₀晶体的生长。生长炉及温场示意图如图2所示。

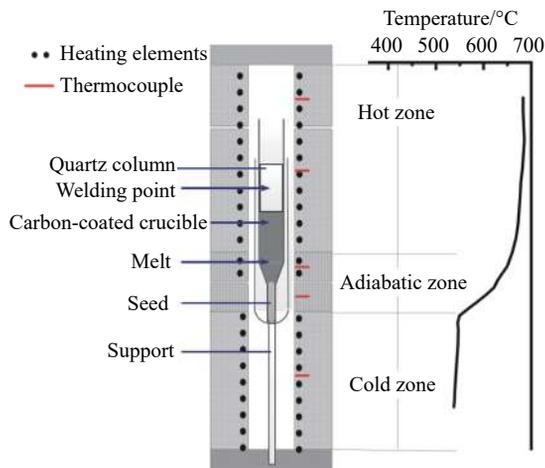


图 2 晶体生长炉及温场示意图

Fig.2 Schematic diagram of the crystal growth furnace and temperature field

选取优质的籽晶,将适量的多晶料研磨后装入镀有碳膜的设计好的石英坩埚,抽真空至 1×10^{-3} Pa,用氢氧焰封结,再用石英管真空密封一次,随后将坩埚放入竖式布里奇曼炉中进行生长。炉体为两段独立加热系统,坩埚放置于两段炉体衔接处。生长初期,以 $30 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 均速将炉体升温,上炉升温至 $690 \text{ }^\circ\text{C}$,下炉升温至 $540 \text{ }^\circ\text{C}$,恒温 20 h 左右,确保晶体籽晶以上部分全部熔化;随后将上下炉体同时以 $10 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 缓慢降温 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,将原料过冷,恒温 10 h 左右后,再次将上下炉体同时以 $30 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 均速升温 $100 \text{ }^\circ\text{C}$,恒温数小时后,将下炉温度缓慢升高,确保籽晶部分熔化又不全部熔化。最终控制上炉温度在 $680\text{--}690 \text{ }^\circ\text{C}$,下炉温度 $530\text{--}540 \text{ }^\circ\text{C}$,生长温度梯度约为 $7\text{--}10 \text{ }^\circ\text{C/cm}$ 。进行生长时,通过 Pt-Ph 热偶实时监测坩埚底部温度,控制炉体以约为 0.2 mm/h 的速度上升,生长结束后,以 $10 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 匀速降温至室温。生长出的单晶如图 3(a) 所示,晶体截面光滑致密,外观呈现出亮银色,尺寸约 $\phi 11 \text{ mm} \times 55 \text{ mm}$ 。晶体出现断裂,其原因可能有多种:如晶体各项异性较大、生长时降温速度过快,或者是生长结束时拿取晶体动作幅度较大。后续笔者等将继续开展这方面的研究,希望得到完整的较大尺寸单晶棒。初步加工的单晶测试片如图 3(b) 所示,其中 1 号与 2 号样品(厚度约为 2.5 mm ,截面 $5.5 \text{ mm} \times 9.5 \text{ mm}$)是加工的单晶薄片,3 号为 (131) 定向样品(截面约 $6.5 \text{ mm} \times 11.5 \text{ mm}$,厚度约 2 mm)。

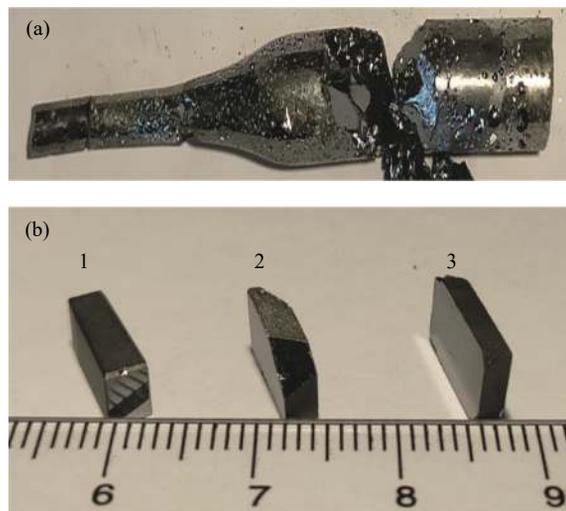


图 3 (a) 生长的 $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ 单晶; (b) 初步加工的元素样品

Fig.3 (a) Grown $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ boule; (b) polished samples

2 结果与讨论

2.1 生长影响因素讨论

$\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ 晶体生长难度较大,影响因素也较多。下面主要从以下两点探讨。

(1) 特殊的晶体生长组分控制。 $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ 相图显示^[11],它的固溶体范围很大,从 70% 的 In_2Te_3 、 30% 的 PbTe 至 83% 的 In_2Te_3 、 17% 的 PbTe 。不同的 PbTe 与 In_2Te_3 组分比例对晶体的生长影响很大,甚至难以生长出晶体。合适的组分比例对生长高品质单晶尤为重要,实验室进行了 PbTe 与 In_2Te_3 多种组分比例配比生长,发现大部分情况下长出的晶体质量较差,光学透过率低。通过深入研究 PbTe 与 In_2Te_3 相图,发现适量偏向 In_2Te_3 方向可能有助于 $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ 晶体的生长,通过多次的实验摸索,并对不同的实验配比结果进行检测,最终寻找到一个较适合的适合 $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ 单晶生长的组分配比 (In_2Te_3 过量 10% 左右)。

(2) 合适的籽晶熔接温度及梯度控制。优质的籽晶是生长高品质晶体的一个重要影响因素,籽晶熔接温度控制是这一过程的关键,需要长期的实验积累和经验总结。另外,合适的温度梯度选择和稳定的温度梯度维持也非常重要,从维持结晶界面的角度考虑,通常希望温度梯度较大,但过大的温度梯度可能会导致晶体内部结晶质量较差。此外,在晶体生长之前,对熔体进行降温过冷,再升温使原料熔融,多次反复操

作降低了多晶核结晶的可能,并在此基础上进行籽晶熔接,效果较好。

2.2 生长结果测试分析

2.2.1 X 射线粉末衍射

为确认生长的晶体成分及结构,从图 2 单晶棒中部、顶部取少量单晶研磨成粉末,采用丹东 DX-2700X 射线衍射仪(扫描速率 $0.05^{\circ}\cdot\text{s}^{-1}$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 扫描范围 $10^{\circ}\sim 70^{\circ}$),进行 XRD 测试。图 4(a) 为中部单晶的粉末衍射图,与标准图谱(PDF#97-007-8951)对比发现,所有衍射峰都可指标为三方结构的 $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$,峰位与标准图谱完全吻合,没有其他杂峰出现,峰较强,结晶度较高。依据所得的测试数据,计算出的晶格参数为: $a=1.496\ 1\ \text{nm}$, $c=1.825\ 7\ \text{nm}$,与参考文献 [6] 报道的也非常相近。图 4(b) 为顶部单晶的衍射图谱,可以看出,出现了 In_2Te_3 杂质衍射峰,这可能是生长结束后过量的 In_2Te_3 有自动排杂至熔体顶部导致。

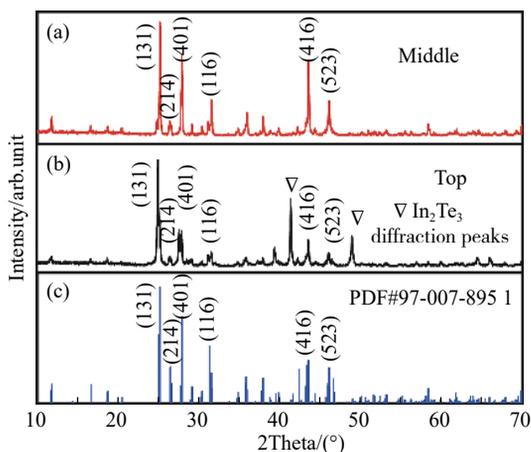


图 4 (a) $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ 晶体棒中部粉末 X 射线衍射图; (b) $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ 晶体棒顶部粉末 X 射线衍射图; (c) $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ 晶体标准图谱

Fig.4 (a) XRD pattern of the middle of $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ crystal; (b) XRD pattern of the top of $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ crystal; (c) standard card of $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ crystal

2.2.2 单晶摇摆曲线

为检测生长的单晶结晶质量,从生长的晶体棒上中部切割、加工出 (131) 单晶样品。采用荷兰 PANalytical 公司的 X'PertX 射线衍射仪 (ω 扫描模式) 对图 3(b) 中 3 号样品进行摇摆曲线测试,测试结果如图 5 所示,晶面摇摆曲线峰形尖锐,对称性较好,

半高宽 (FWHM) 约 0.253° , 结晶质量较好,后续将计划降低生长速度,看能否对结晶质量进一步提升、改善。

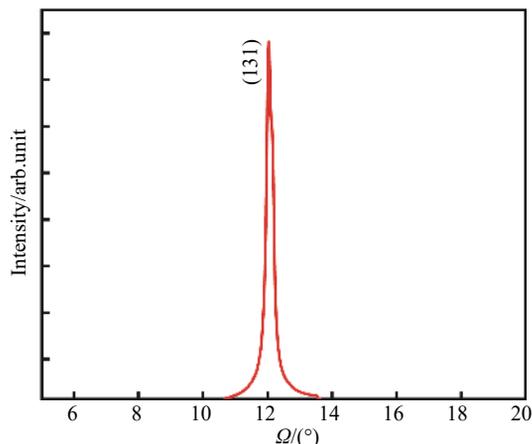


图 5 $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ 晶体 (131) 摇摆图

Fig.5 Rocking curve of the (131) on $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ crystal

2.2.3 晶体光学性能

为了检验生长出的单晶在红外波段的透过率,采用两种仪器进行了不同波段的测试,包括美国 Midwest 公司 Lam950 型紫外可见近红外分光光度计(范围 $1\sim 2.5\ \mu\text{m}$) 和德国 Bruker 公司 Vertex 70 型傅里叶红外光谱仪(范围 $2.5\sim 25\ \mu\text{m}$)。图 3(b) 中 2 号样品测试的透过率曲线如图 6(a) 所示(其中黑线为理论透过极限,蓝线与红线分别代表两台不同范围仪器测得的数据),晶体的截止透光波段约 $1300\ \text{nm}$ (见图 6(a) 插图),在 $1.7\sim 25\ \mu\text{m}$ 波段具有较高的透过率,在 $2.5\sim 25\ \mu\text{m}$ 波段透过率在 50% 以上,波动较小。另外,值得注意的是,由于受到仪器测试范围的限制,长波段截止到 $25\ \mu\text{m}$,但 $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ 透过率没有显示出下降趋势,也验证了晶体的长波的透光波段非常宽广。

利用下式,进行了晶体吸收系数 $\alpha^{[12]}$ 的计算:

$$\alpha = -\frac{1}{L} \ln \left\{ \left[\frac{(1-R)^2}{2TR^2} \right]^2 + \frac{1}{R^2} \right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{(1-R)^2}{2TR^2}$$

式中: T 为所测晶体透过率; L 为晶体厚度; R 为入射光垂直通过界面的反射率 ($R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$, n 为晶体折射率^[13])。计算的吸收系数 α 如图 6(b) 所示, $2.5\sim 25\ \mu\text{m}$ 波段吸收系数处于 $0.3\sim 0.6\ \text{cm}^{-1}$ 之间,后续将进行退火实验,探索能否实现晶体吸收系数的降低。

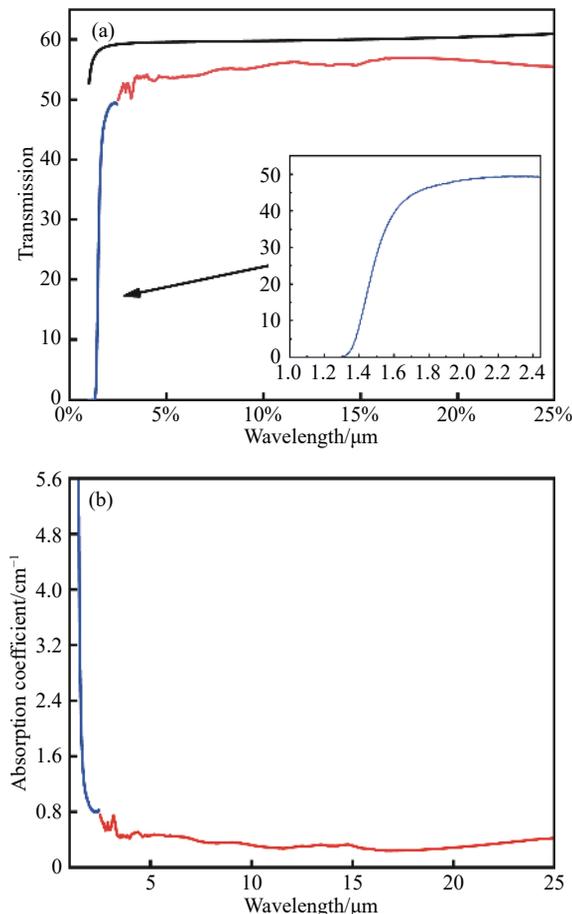


图 6 (a)PbIn₆Te₁₀ 晶片的红外透过谱 (插图: 截止波长放大图); (b)PbIn₆Te₁₀ 晶片的吸收系数图

Fig.6 (a) IR transmission spectrum of PbIn₆Te₁₀ crystal (inset: the magnified image of corresponding cutoff wavelength); (b) absorption coefficient of PbIn₆Te₁₀ crystal

3 结 论

宽广的透光波段 (1.3~31 μm)、大的非线性系数 ($d_{11}=51$ pm/V) 和适宜的双折射 (~0.05), 这些优点使 PbIn₆Te₁₀ 晶体成为非常具有研究价值的新型长波非线性材料。文中对 PbIn₆Te₁₀ 的生长进行了初步的研究, 通过探索并筛选出较合适的 PbTe 与 In₂Te₃ 组分分配比, 利用坩埚下降法生长出尺寸为 φ11 mm×55 mm 单晶棒。XRD 粉末衍射、单晶摇摆、透过率等测试表明, 生长出的单晶质量尚可, 半高宽 (FWHM) 约 0.253°, 在 2.5~25 μm 波段, 晶体的红外透过率 50% 以上, 对应收系数处于 0.3~0.6 cm⁻¹ 之间。后续将继续优化组分分配比及生长参数, 实现更大尺寸、更高品质的单晶生长。

参考文献:

- [1] Zhang Guodong, Wang Shanpeng, Tao Xutang. Research progress of infrared nonlinear optical crystals [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2012, 41(S1): 17–23. (in Chinese)
- [2] Zhang Yongchang, Zhu Haiyong, Zhang Jing, et al. Compact widely tunable continuous-wave MgO: PPLN optical parametric oscillator [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(11): 1105008. (in Chinese)
- [3] Feng Xi, Li Fuquan, Lin Aoxiang, et al. Polarization and intensity dependence of all-optical poling in germanosilicate glass [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(8): 0817002. (in Chinese)
- [4] Jia Ning, Wang Shanpeng, Tao Xutang. Research progress of mid-and far-infrared nonlinear optical crystals [J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(24): 7–18. (in Chinese)
- [5] Xu Degang, Zhu Xianli, He Yixin, et al. Advances in organic nonlinear crystals and ultra-wideband terahertz radiation sources [J]. *Chinese Optics*, 2019, 12(3): 535–558. (in Chinese)
- [6] Zhao Hangbin, Zhang Zongcun, Chai Mengyang, et al. Wide-swath and long-wave infrared zoom imaging method with variable frame rate [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2018, 26(7): 1758–1765. (in Chinese)
- [7] Andreev Y M, Badikov V V, Ionin A A, et al. Optical properties of PbIn₆Te₁₀ in the long-wave IR [J]. *Laser Physics Letters*, 2016, 13(12): 125405.
- [8] Avanesov S, Badikov V, Tyazhev A, et al. PbIn₆Te₁₀: new nonlinear crystal for three-wave interactions with transmission extending from 1.7 to 25 μm [J]. *Optical Materials Express*, 2011, 1(7): 1286–1291.
- [9] Reshak A H, Parasyuk O V, Kamarudin H, et al. Experimental and theoretical study of the electronic structure and optical spectral features of PbIn₆Te₁₀ [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(77): 73107–73117.
- [10] Ionin A A, Kinyaevskiy I O, Klimachev Y M, et al. Frequency conversion of molecular gas lasers in PbIn₆Te₁₀ crystal within mid-IR range [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(10): 2390–2393.
- [11] Avanesov S A, Badikov D V, Badikov V V, et al. Phase equilibrium studies in the PbTe-Ga₂Te₃ and PbTe-In₂Te₃ systems for growing new nonlinear optical crystals of PbGa₆Te₁₀ and PbIn₆Te₁₀ with transparency extending into the far-IR [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 612: 386–391.
- [12] Huang Chenghui, Huang Jianhong, Zhang Ge, et al. A method for accurate calculation of the absorption coefficients of optical materials [J]. *Laser Journal*, 2001(6): 45–46. (in Chinese)
- [13] Cheng Wendan, Lin Chensheng, Zhang Hao, et al. Theoretical evaluation on terahertz source generators from ternary metal chalcogenides of PbM₆Te₁₀(M=Ga, In) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(8): 4557–4564.