

85-89

第4卷第5期  
1996年10月光学 精密工程  
OPTICS AND PRECISION ENGINEERINGVol. 4, No. 5  
October, 1996非线性晶体硫硒镓银的生长  
及光学特性的研究

吴海信 程干超

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

TN213

摘要 硫硒镓银  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  晶体是优良的红外非线性材料, 本文详细探索了硫硒银的 I 型光参量相位匹配特性。利用常用的  $\text{Nd:YAG } \lambda = 1.06 \mu\text{m}$  光源泵浦, 计算了  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  I 型 OPO 角度调谐曲线。通过改变晶体成份改变短波吸收边、折射率和双折射, 来设计新型功能的混合晶体。利用布里奇曼方法 (Bridgman) 生长  $x = 0.2$ 、 $0.5$  和  $0.75$  硫硒镓银单晶体。生长的晶体添加有  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  粉末中进行高温退火处理, 使晶体的光透过率得到显著的改善。晶体吸收光谱测量表明, 短波截止边移动和理论值吻合较好。

关键词: 硫硒镓银; 布里奇曼方法; 相位匹配; 光参量振荡

光学特性

## 1 引言

非线性晶体 红外材料

六十年代初, 随着强激光光源的出现, 介质的非线性光学效应和非线性光学晶体材料的研究引起人们极大的兴趣。利用这些材料的非线性性质, 可得到许多有用的激光光源。非线性光学现象的利用, 大大地扩展了激光的波长范围。为激光利用拓宽了道路。在非线光学晶体中的可见-近红外波段, 我国已经成功地研制了  $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{BBO}$ 、 $\text{KTP}$ 、 $\text{LBO}$  等, 然而这些晶体的光参量振荡输出的波长最长只能达到  $4 \mu\text{m}$ , 所以更长波长的红外光源亟待开发。

红外非线性光学材料中  $\text{AgGaSe}_2$  和  $\text{AgGaS}_2$  是极具有潜力的优良中远红外非线性晶体。

$\text{AgGaSe}_2$ : I - III - IV<sub>2</sub> 型化合物, 空间群  $4_2m$ , 黄铜矿晶体, 呈黑褐色, 透光范围为  $0.7 - 18 \mu\text{m}$ , 双折射系数约为  $0.03$ , 非线性系数  $d_{36}$  较大。约为  $\text{KTP}$  的  $90$  倍。

$\text{AgGaS}_2$ : I - III - IV<sub>2</sub> 型化合物, 空间群  $4_2m$ , 黄铜矿晶体, 呈淡黄色, 透光范围为  $0.5 - 13 \mu\text{m}$ , 双折射系数约为  $0.05$ , 非线性系数  $d_{36}$  中等。

如果在非线性光学变换中能利用  $\text{AgGaSe}_2$  较大的非线性极化系数, 那么光学转换效率将会有大幅度的提高。由于  $\text{AgGaSe}_2$  对  $1.06 \mu\text{m}$  光波吸收较大, 因而不能采用常用的  $\text{Nd:YAG}$  泵浦源进行泵浦, 致使它的应用受到了限制。

本论文研究的目的拟在综合该两种材料的优点, 设计、生长  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  晶体。并对它

收稿日期: 1996年8月5日

的光参量性能进行研究,测试其光学性能。

## 2 设计思想

研制  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  的目的主要是通过改变晶体的组份,改变折射率,改变晶体的双折射以达到调整晶体的相位匹配角,改变光参量振荡泵浦源的波长。中红外晶体  $\text{AgGaSe}_2$  和  $\text{AgGaS}_2$  同属黄铜矿晶体,由于黄铜矿晶体折射率对温度依赖性较弱,因而不能通过改变晶体的温度来实现位相匹配。我们通过改变晶体的组份以达到它的双折射在 0.03—0.05 之间发生变化,实现位相匹配。

八十年代初,美国林肯实验室迈克尔逊 Mikkelson 教授报导: $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  晶体组份  $X$  与禁带宽度  $E_g$  以及双折射  $\Delta n$  之间皆呈线性关系。进而还对  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  相图进行了研究。发现固相线和液相线非常靠近,为生长较均匀的四元化合物  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  提供了理论依据。1985 年印度布德宛大学的布哈教授对  $\text{AgGaSe}_2$  和  $\text{AgInSe}_2$  混合的  $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$  的组份  $X$  和禁带宽度以及双折射的关系也进行了研究,建立了估算不同  $X$  值的混合晶体折射率  $n$  的理论模型。

要想使  $\text{AgGaSe}_2$  通过光参量振荡输出可调谐光,那么使用泵浦光源的波长最短也要  $1.34 \mu\text{m}$ ,国际上常采用  $2 \mu\text{m}$  泵浦源。 $1.3 \mu\text{m}$  和  $2 \mu\text{m}$  泵浦源发展都不很成熟且输出功率较低,因此使  $\text{AgGaSe}_2$  的应用受到了限制。我们想在  $\text{AgGaSe}_2$  掺入  $\text{AgGaS}_2$  生长出  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  以达到改变泵浦源的波长和利用  $\text{AgGaSe}_2$  较大的非线性极化系数。

## 3 $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 在 $1.06 \mu\text{m}$ 泵浦下 I 类 OPO 曲线计算

三光子参量荧光的基本物理过程是:一个泵浦光子  $\omega_p$ ,自发衰变为两个新光子信号光  $\omega_s$  和闲置光  $\omega_i$  即:

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad \rightarrow \quad \nu_p = \nu_s + \nu_i \quad (1)$$

将  $\nu_p = c/\lambda_p$ ;  $\nu_s = c/\lambda_s$ ;  $\nu_i = c/\lambda_i$ , 代入(1)式可得:

$$1/\lambda_p = 1/\lambda_s + 1/\lambda_i \quad \lambda_p = \lambda_s \lambda_i / (\lambda_s + \lambda_i) \quad (2)$$

然后由动量守恒定律:

$$K_{\lambda_p} = K_{\lambda_s} + K_{\lambda_i} \quad (3)$$

很容易求出相位匹配角  $\theta_m$

$$\sin^2 \theta_m = \{ [n\lambda_{ps}/\lambda_p] / (n\lambda_{ms}/\lambda_s + n\lambda_{mi}/\lambda_i) \}^2 - 1 / [ (n\lambda_{ps}/n\lambda_{ps})^2 - 1 ] \quad (4)$$

再由 H. Kildal 等报道的  $\text{AgGaSe}_2$  晶体 Sellmeier 方程

$$n^2 = A + B/[1 - (D/\lambda)^2] + C/[1 - (E/\lambda)^2] \quad (5)$$

其中的 Sellmeier 系数  $A, B, C, D, E$  如表 1 所示。

Table 1  $\text{AgGaSe}_2$  Sellmeier 系数表

	A	B	C	D( $\mu\text{m}$ )	E( $\mu\text{m}$ )
$n_o$	3.9362	2.9113	1.7954	0.38821	40
$n_e$	3.3132	3.3616	1.7677	0.38201	40

由 Boyd et al. 报道的  $\text{AgGaS}_2$  Sellmeier 方程:

$$n_o^2 = 3.3970 + 2.3982/(1 - 0.09311/\lambda^2) + 2.1640/(1 - 950.0/\lambda^2) \quad (6)$$

$$n_z^2 = 3.5837 + 1.9533/(1 - 0.11066/\lambda^2) + 2.3391/(1 - 1030.7/\lambda^2) \quad (7)$$

式中  $\lambda$  的单位  $\mu\text{m}$ 。再根据文献报道:  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  的折射率是随  $x$  变化而呈线性关系。我们进而可以求出  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  的相应波长的  $n_x$  和  $n_o$ 。

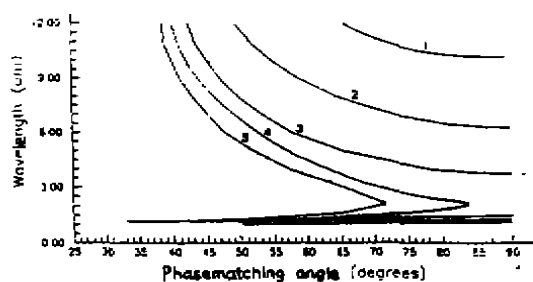
对于  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  在  $1.06 \mu\text{m}$  泵浦条件下, I 类角度调谐曲线, 可由(1)、(3)及晶体色散 Sellmeier 方程(6)、(7)式计算给出。在计算机作图过程中, 我们将  $\lambda_x$  和  $\lambda_o$  两个未知波中任意选定一个量(如  $\lambda_o$ )为已知量, 并按一定规律从最小值到最大值变化, 这样就可利用(2)式计算出一系列  $\lambda_x$  的值。

现将关于  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  在  $1.06 \mu\text{m}$  泵浦条件下, I 类角度调谐曲线计算结果介绍如下:

$\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2; X=0.2$

表 2  $\lambda_x - \lambda_o - \theta_m$  对应表:

$\lambda_o (\mu\text{m})$	$\lambda_x (\mu\text{m})$	$\theta_m$
6.33	1.2732	90°
6.35	1.2724	86.84°
6.5	1.2665	80.97°
7	1.2492	73.49°
8	1.2219	64.34°
9	1.2015	59°
10	1.1857	54.96°
11	1.1730	51.67°
12	1.1627	49.24°



用脉冲  $1.06 \mu\text{m}$   $\text{Nd}:\text{YAG}$  激光泵浦  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  晶体 I 型 OPO 的计算角度调谐曲线(曲线 1,  $x=0.2$ ;  $x=0.3$ ;  $x=0.5$ ;  $x=0.6$ ;  $x=0.75$ )

图 1  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  I 型 OPO 角度调谐曲线

将表 2 数据输入计算机后, 就可以绘制出  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  在  $1.06 \mu\text{m}$  泵浦下 I 型 OPO 角度调谐曲线, 如图 1 所示。

我们用以上方法可以计算  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  当  $x=0.5$ ,  $x=0.65$ ,  $x=0.75$  时 I 型 OPO 角度调谐曲线(如图 1 所示)。

由上图可以看出 65% 的  $\text{AgGaS}_2$  和 35% 的  $\text{AgGaSe}_2$  混合生长的  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  在  $\lambda=1.06 \mu\text{m}$  光源泵浦下可输出  $2\sim 12 \mu\text{m}$  连续可调谐光。

#### 4 $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 晶体生长

为了生长高质量的晶体, 需要预先进行  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  多晶料的合成。多晶料合成就是将按一定比例配置  $\text{Ag}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Se}$  单质混合和  $\text{Ag}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{S}$  单质的混合, 在高温下经过化学反应生成  $\text{AgGaSe}_2$  和  $\text{AgGaS}_2$  多晶材料, 进而按一定比例将  $\text{AgGaSe}_2$  和  $\text{AgGaS}_2$  多晶混合, 在高温下经过化学反应, 生成  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  多晶材料, 以备进一步生长单晶。



图 2  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ ;  $x=0.2, 0.5, 0.75$  晶体外形照片

我们共生长了三种  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ , 分别为  $x = 0.2, 0.5$  和  $0.75$ 。

生长晶体是在一竖式 Bridgman 炉中进行的, 采用自发成核法进行生长  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  晶体。所生长晶体的外形照片如图 2 所示。

## 5 晶体生长后热处理

把生长成单晶棒用丹东 XY-1 型光定向仪定向, 定的方向面是 (110)。磨平, 加工成约  $1 \text{ cm}^2 \times 1 \sim 4 \text{ cm}$  的样品, 通过计算添加约 5% 左右晶体重量的粒状  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ , 将样品及  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  放入一支小石英管中。石英管抽成  $10^{-5}$  托以下的高真空, 封好, 置于卧式退火炉中。在  $840^\circ\text{C}$  下退火 120 h, 最后以  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  的速度降至室温。

加工退火后的样品厚度约 8 mm, 用  $\mu\text{V}-360$  测量了样品的光谱吸收边曲线。如图 3 所示。

$\text{AgGaSe}_2$  的透光范围为  $0.7-18 \mu\text{m}$ ,  $\text{AgGaS}_2$  的透光范围为  $0.5-12 \mu\text{m}$ ,  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  晶体的短波吸收边为带隙吸收, 长波边为双光子吸收。由图 1 我们可以看出  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  的透过随组分比例  $x$  的变化在短波带  $0.7-0.5 \mu\text{m}$  和长波带  $18-13 \mu\text{m}$  范围内呈线性关系, 晶体由黑褐色转变呈淡黄色, 与文献报道的结论十分吻合。

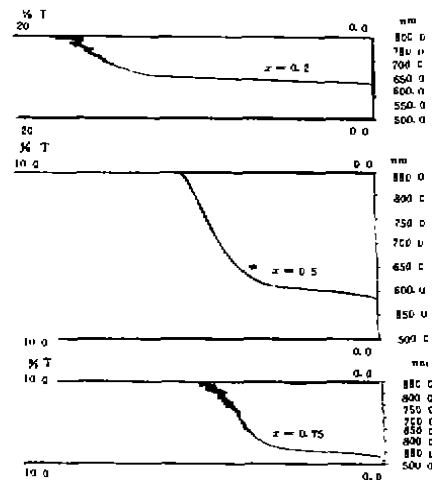


图 3  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  的吸收曲线

## 6 结 论

通过对  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  晶体生长及光学特性的研究, 可以初步得出以下结论:

(1) 在  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  多晶的合成中, 合适的原料配比和合成程序可以制取准确  $x$  值的多晶原料。

(2) 在  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  单晶生长中, 找到了较合适的生长温度梯度和较为适宜的生长速度, 生长均匀组分的混合晶体。

(3) 在  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  生长后热处理中, 综合考虑  $\text{AgGaSe}_2$  和  $\text{AgGaS}_2$  的相变特征, 我们建立了一个有效的退火工艺。

(4)  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  的透过光谱测量中, 透过边向短波方向移动, 和理论值吻合较好。

(5) 通过对  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  在  $\text{Nd:YAG } \lambda = 1.06 \mu\text{m}$  光源泵浦下 I 型角度调谐曲线的计算, 当 65% 的  $\text{AgGaS}_2$  和 35% 的  $\text{AgGaSe}_2$  混合生长的  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  在  $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$  光源泵浦下便可得到连续可调谐的 OPO 光源。

## 参 考 文 献

- [1] J. C. Millelsen, Jr. and 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)
- [2] D. K. Ghosh and 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
- [3] R. C. Eickardt, Y. X. Fan, R. L. Byer. Broadly Tunable Infrared Parametric Oscillator Using  $\text{AgGaSe}_2$ . *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**(11): 608

## Growth and Characterization of Nonlinear Optical Crystals of $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$

Wu Haixin

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

### Abstract

Silver gallium  $(1-x)$  diselenide and  $x$  disulphur [ $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ ] is an excellent IR nonlinear materials. Properties of phase matching for type I optical parametric oscillation for  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  were investigated and  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  OPO type I angular tuning curves with available Nd:YAG  $\lambda=1.06 \mu\text{m}$  pump sources were calculated in detail in this thesis. Optical-absorption edge, refractive index and birefringence can be tailored by changing the composition of the mixed crystal. Growth of  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  single crystals with  $x=0.2, 0.5$  &  $0.75$  by Bridgman technique were discussed in this thesis. The optical transparency of as-grown crystals have been substantially improved by annealing in the presence of  $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  powder. Measurement of optical absorption spectrum for mixed crystals indicate that the useful transmission range was extended to shorter wavelength, which agrees well with theoretical predication.

**Key words:** Silver gallium  $(1-x)$  diselenide and  $x$  disulphur, Bridgman technique, Phase matching, Optical parametric oscillation

**吴海信** 男,生于1967年8月。1996年7月毕业于中国科学院安徽光机所并获得光学硕士学位,主要从事光学晶体材料生长及光学特性的研究。