

МИКРОМОРФОЛОГИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ AgGaS_2

В.В. Атучин, Т.А. Гаврилова, К.А. Кох*, Л.Д. Покровский, Н.В. Суровцев**

Институт физики полупроводников СО РАН, пр. Лаврентьева, г. Новосибирск

E-mail: atuchin@thermo.isp.nsc.ru gavr@thermo.isp.nsc.ru

*Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск

E-mail: k.a.kokh@gmail.com

**Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск

E-mail: lab21@iae.nsk.su

Монокристаллы AgGaS_2 выращены методом Бриджмена в условиях вращения термического поля. Полученные кристаллы характеризуются значительным рассеянием света из-за эффекта «тумана». Методом сканирующей электронной микроскопии в объеме выращенного кристалла обнаружено наличие выделений с характерными размерами 50...100 нм. Методом дифракции электронов высоких энергий на отражение установлено поликристаллическое состояние механически полированной поверхности AgGaS_2 . Обнаруженные включения были удалены путем длительной высокотемпературной обработки кристалла в парах Ag_2S . Установлено полное подобие спектров комбинационного рассеяния для выращенного и дополнительно термически обработанного кристаллов AgGaS_2 .

1. Введение

Несмотря на открытие многих новых материалов для целей нелинейной оптики, AgGaS_2 (AGS) остается одним из базовых материалов, применяемых в оптических параметрических усилителях и генераторах разностных частот [1–4]. AGS характеризуется такими ценными качествами как значительное двулучепреломление, относительно высокий нелинейный коэффициент, широкая область прозрачности и высокий порог оптического разрушения.

В настоящее время наиболее эффективным методом выращивания монокристаллов AGS является вертикальный метод Бриджмена. Поле начальной кристаллизации AGS в тройной системе Ag-Ga-S представляет собой достаточно узкую область, включающую сечение $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ и именно данное сечение обеспечивает наиболее высокий выход материала [5]. Хотя AGS относится к конгруэнтно плавящимся соединениям, получить стехиометрический расплав весьма трудно из-за неконтролируемого испарения компонентов в свободный объем ампулы. Данная проблема может быть решена путем применения нестехиометрических расплавов для того, чтобы скомпенсировать изменения химического состава расплава в процессе кристаллизации. Другой известной особенностью AGS является наличие выделений неизвестной посторонней фазы в выращенных монокристаллах, которые, однако, могут быть устранены путем достаточно продолжительной термообработки в парах Ag_2S [2].

Существование такого рода включений в объеме кристалла приводит к эффекту «тумана» и снижает оптическую прозрачность, что неприемлемо в оптических приборах. Точная природа указанных дефектов до сих пор не ясна из-за их небольшого количества и малого размера включений. Более того, ранее опубликованные фазовые диаграммы системы Ag-Ga-S не позволяют полноценно интерпретировать результаты наших экспериментов [6, 7]. По данной причине настоящее исследование предпринято с основной целью установить приро-

ду наблюдаемых дефектов путем всестороннего сравнения характеристик выращенных кристаллов AGS с аналогичными образцами, подвергнутыми дополнительной термообработке.

2. Методы исследования**2.1. Рост кристаллов**

Начальная загрузка была приготовлена из элементов Ag, Ga и S высокой степени чистоты (5N). Так как при температуре плавления AgGaS_2 ($T \sim 1000^\circ\text{C}$) давление паров серы столь велико, что происходит разрыв ампулы, первоначально производился химический синтез двухзонным методом. Рост монокристаллов осуществлялся модифицированным методом Бриджмена. Мы применяли вариант с вращающимся тепловым полем (рис. 1, а) [8]. Загрузка, полученная в результате химического синтеза, была помещена поверх монокристалльной затравки в коническую кварцевую ампулу, защищенную пиролитическим углеродом. Данная ампула была помещена еще в одну ампулу, отпаянную при давлении 10^{-5} Па. Расплавленная загрузка была перегрета на 20°C и в таком состоянии подвергнута гомогенизации в течение суток. После этого температура на дне ампулы была понижена до $T \sim 1000^\circ\text{C}$. При росте скорость вытягивания составляла 10 мм/день при аксиальном температурном градиенте на уровне $15^\circ\text{C}/\text{см}$. Типичный вид выращенного кристалла представлен на рис. 1, б.

2.2. Изготовление образцов и методы измерения

Образцы только что выращенного AGS с плохой прозрачностью («туманный» образец) и материала, подвергнутого последующей термообработке и имеющего хорошую прозрачность («прозрачный» образец), были изготовлены для сравнительного анализа. «Прозрачный» кристалл был получен термообработкой при $T = 850^\circ\text{C}$ в атмосфере Ag_2S в течение четырех недель. Поверхности пластинок образцов были механически полированы до оптического качества.

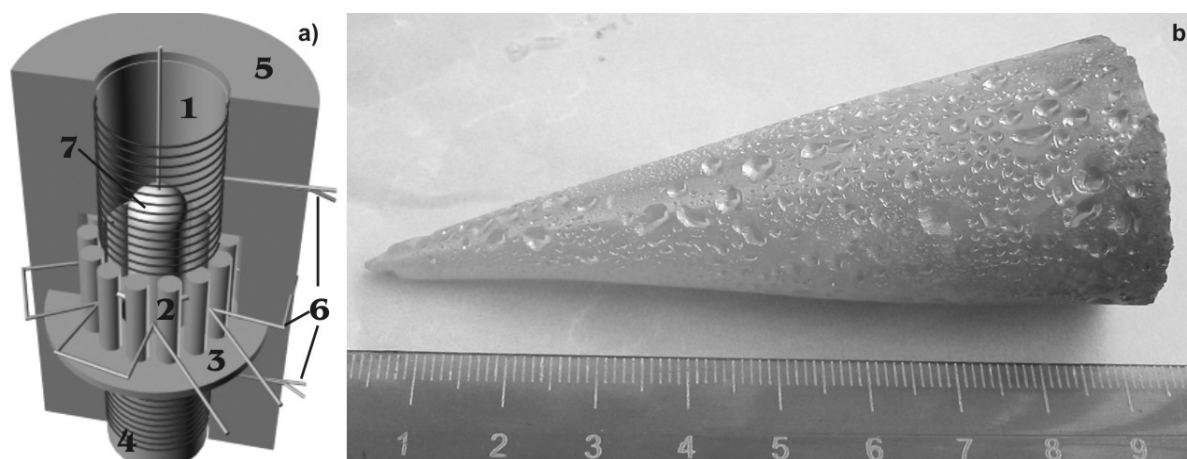


Рис. 1. а) Схематичный вид ростовой печи: 1) верхняя зона, 2) средняя зона, 3) диафрагма, 4) нижняя зона, 5) теплоизолятор, 6) термопары, 7) ростовая ампула; б) выращенный монокристалл AgGaS_2

Структурные характеристики полированных подложек AGS были определены методом дифракции электронов высоких энергий на отражение (ДЭВЭО) при ускоряющем напряжении 50 кВ. Микроморфология полированной поверхности AGS была исследована с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе LEO 1430. Химический состав был определен методом рентгеновского микроанализа (РМА) на площади $2 \times 2 \text{ мкм}^2$. Спектры комбинационного рассеяния (КР) AgGaS_2 были получены на трехрешеточном спектрографе TriVista 777 фирмы S&I/PiActon при накачке на длине волны $\lambda = 532 \text{ нм}$ твердотельного лазера.

Спектры комбинационного рассеяния записывали при температуре 20°C в геометрии рассеяния, близкой к обратной. Применялась специальная конфигурация сферических и цилиндрических линз для фокусировки лазерного пучка с мощностью 150 мВт в пятно площадью $10 \times 0,2 \text{ мм}^2$ на поверхности «туманного» и «прозрачного» образцов AgGaS_2 . Рассеянный свет фокусировался на входную щель спектрометра. Селекция поляризации света не производилась. Спектры КР записывали в многоканальном режиме с помощью кремниевой CCD матрицы при спектральном разрешении $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. Предварительная калибровка производилась по эмиссионным линиям неоновой лампы.

3. Результаты и обсуждение

Монокристаллы AGS, выращенные методом вращающегося теплового поля и подвергнутые термообработке для удаления эффекта «тумана», были вполне пригодны для изготовления нелинейно-оптических элементов с относительно большими габаритами, рис. 2.

Методом ДЭВЭО установлено, что полированная поверхность (001) AGS покрыта слоем поликристаллического материала толщиной $> 50 \text{ Å}$. Данная поликристаллическая фаза была идентифицирована как AgGaS_2 . Таким образом, обнаружена сильная модификация поверхности кристалла AGS при взаимодействии с полирующими веществами. Потенциаль-

но данный модифицированный слой может быть источником долговременной химической нестабильности оптической поверхности AGS. Химический состав выращенного кристалла соответствовал формуле $\text{Ag}_{0,99}\text{Ga}_{0,86}\text{S}_2$. Существенное снижение содержания галлия предположительно может быть связано с частичной потерей Ga при полировке, но проверка данного предположения требует более детального исследования. РЭМ изображение полированной поверхности выращенного кристалла, рис. 3, указывает на наличие преципитатов с характерными размерами 50...100 нм. Химический состав данных выделений не может быть непосредственно измерен методом РМА из-за их малых размеров.

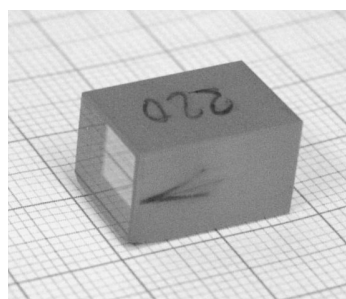


Рис. 2. Заготовка AGS для нелинейного элемента с размерами $8 \times 12 \times 14 \text{ мм}^3$

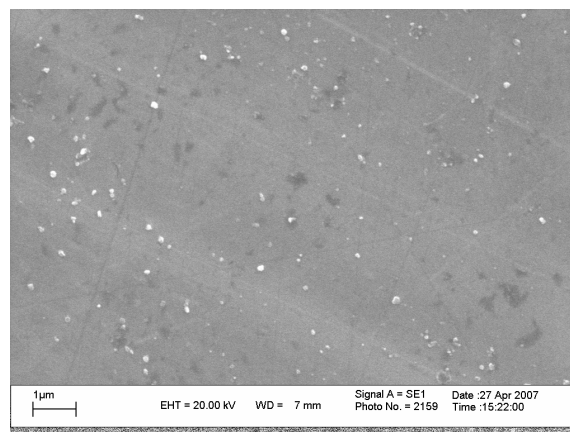


Рис. 3. РЭМ изображение полированной поверхности AGS

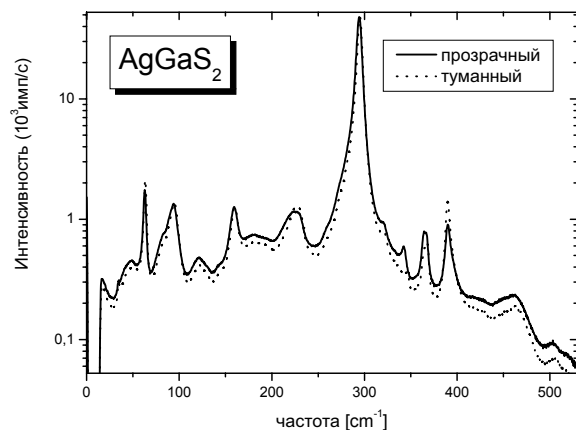


Рис. 4. Спектры КР для «прозрачного» и «туманного» образцов АГС

По-видимому, именно эти частицы являются причиной эффекта «тумана» в выращенном кристалле АГС. Различные предположения о природе данных включений могут быть рассмотрены. К сожалению, строение опубликованных фазовых диаграмм системы Ag-Ga-S достаточно противоречиво и не может быть использовано в качестве основы для детального анализа фазовых превращений,

имеющих место в кристалле АГС при охлаждении после кристаллизации [2, 3].

КР спектроскопия является хорошо известным методом для исследования фазовых переходов в кристаллах. Для того, чтобы обнаружить компоненты, относящиеся к наблюдаемым выделениям, КР спектры, рис. 4, были записаны для «туманного» и «прозрачного» образцов. Для обоих образцов основные спектральные компоненты КР полностью соответствуют линиям кристаллического AgGaS_2 [9–11].

Таким образом, КР спектры исследованных образцов можно считать практически идентичными. Как продемонстрировано на рис. 4 с логарифмической шкалой интенсивности, в спектре «туманного» образца с точностью 0,2 % по интенсивности отсутствуют какие-либо дополнительные линии по сравнению со спектром «прозрачного» образца. Следовательно, по данным КР спектроскопии можно предположить отсутствие дополнительных кристаллических фаз в количествах более ~0,2 %. Данный результат, однако, не исключает наличия наноразмерных кластеров Ag или Ga в объеме. Кроме того, выделения могут быть в аморфном состоянии.

Работа поддержана Лаврентьевским грантом СО РАН № 138.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Willer U., Blanke T., Schade W. Difference frequency generation in AgGaS_2 : Sellmeier and temperature-dispersion equations // *Appl. Optics*. – 2001. – V. 40. – № 30. – P. 5439–5445.
2. Haidar S., Niwa E., Masumoto K., Ito H. Temperature tuning of 5–12 μ by difference frequency mixing of OPO outputs in a AgGaS_2 crystal // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2003. – V. 36. – P. 1071–1074.
3. Wang Tie-Jun, Kang Zhi-Hui, Zhang Hong-Zhi, He Qiong-Yi, Qu Yi, Feng Zhi-Shu, Jiang Yun, Gao Jin-Yue, Andreev Y.M., Lanskii G.V. Wide-tunable, high-energy AgGaS_2 optical parametric oscillator // *Opt. Express*. – 2006. – V. 14. – № 26. – P. 13001–13006.
4. Sugita Akihiro, Yokoyama Keiichi, Yamada Hidetaka, Inoue Norihiro, Aoyama Makoto and Yamakawa Koichi. Generation of broadband mid-infrared pulses by noncollinear difference frequency mixing // *Japan. J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 46. – № 1. – P. 226–228.
5. Fedorova J.N., Sinyakova E.F., Nenashev B.G. Liquidus surface of Ag-Ga-S system // *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. – 1991. – V. 27. – № 3. – P. 461–466.
6. Feigelson R.S., Route R.K. Recent developments in the growth of chalcopyrite crystals for nonlinear infrared applications // *Opt. Eng.* – 1987. – V. 26. – № 2. – P. 113–119.
7. Badikov V.V., Skrebneva O.V. Crystal growth of silver thiogallate and investigation of its optical properties // *Proc. of Kuban State University*. – 1982. – P. 124–161.
8. Kokh K.A., Nenashev B.G., Kokh A.E., Shvedenkov G.Yu. Application of a rotating heat field in Bridgman-Stockbarger crystal growth // *J. Crystal Growth*. – 2005. – V. 275. – № 1–2. – P. e2129–e2134.
9. Van der Ziel J.P., Meixner A.E., Kasper H.M., Ditzemberger J.A. Lattice vibrations of AgGaS_2 , AgGaSe_2 , and CuGaS_2 // *Phys. Rev. B*. – 1974. – V. 9. – № 10. – P. 4286–4294.
10. Carlone C., Olego D., Jayaraman A., Cardona M. Pressure dependence of the Raman modes and pressure-induced phase changes in CuGaSe_2 and AgGaS_2 // *Phys. Rev.* – 1980. – V. 22. – № 8. – P. 3877–3885.
11. Choi In-Hwan, Yu P.Y. Optical investigation of defects in AgGaS_2 and CuGaS_2 // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1996. – V. 57. – № 11. – P. 1695–1704.

Поступила 12.12.2007 г.