

# 应用于 THz 辐射的 ZnTe 单晶生长及测试\*

王 仍<sup>1,†</sup> 方维政<sup>1</sup> 赵 培<sup>1</sup> 张 雷<sup>1</sup> 葛 进<sup>1</sup> 袁诗鑫<sup>1</sup> 张惠尔<sup>1</sup> 胡淑红<sup>1</sup> 戴 宁<sup>1</sup>  
陈晓妹<sup>2</sup> 吴晓君<sup>2</sup> 何 山<sup>2</sup> 王 钢<sup>2</sup>

(1 中国科学院上海技术物理所 红外国家重点实验室, 上海 200083)

(2 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

**摘要:** 利用 Te 溶剂方法生长出 ZnTe 单晶. 经 X 射线衍射测试, 发现晶锭中存在沿  $\langle 110 \rangle$  晶向生长的大晶粒, 可以切出  $10\text{mm} \times 10\text{mm}$  的单晶片. 傅里叶红外变换光谱仪测得 ZnTe 晶体在  $2.5 \sim 20\mu\text{m}$  波段的红外透过率约为 61%. 通过测可见-红外波段的透射光谱, 得出禁带宽度为 2.24eV. 利用飞秒激光作用在一块 ZnTe 单晶同时产生-探测 THz 脉冲, 观察到 0.18ps 的 THz 辐射场分布, 相应的频谱分布为 5THz.

**关键词:** Te 溶剂方法; ZnTe 单晶; XRD; THz

**PACC:** 7280E; 8100

**中图分类号:** O472+.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2008)05-0940-04

## 1 引言

THz ( $10^{12}$  Hz) 是指频率从 0.1THz 到 10THz (波长为  $30\mu\text{m} \sim 3\text{mm}$ ), 介于红外光和微波之间的电磁波区域, 属于远红外波段. 随着超短脉冲激光技术的发展, 人们开始利用光导天线技术和光整流技术产生 THz 脉冲. 光导天线辐射的 THz 电磁波能量一般为纳瓦、微纳瓦量级, 振幅和脉冲宽度与加在天线上的偏置电压有关. 通过调节天线上外加电场的大小可获得不同能量的 THz 脉冲, 但通常光导天线方法产生的 THz 脉冲频率较低<sup>[1]</sup>. 然而, 电光晶体中的光整流过程被认为是产生 THz 辐射的最直接和有效的技术, 并且已经成为产生 THz 辐射最主要的方法. 光整流效应是一种非线性效应, 用超短激光脉冲作用在非线性介质上, 在电光晶体内产生瞬态极化过程, 进而辐射出 THz 波段的脉冲<sup>[2]</sup>. 常用的电光晶体有 ZnTe, ZnSe, CdTe, LiTaO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub> 和有机晶体 DAST 等. 目前利用 ZnTe (室温下禁带宽度为 2.26eV) 晶体进行 THz 光谱探测<sup>[3]</sup> 和成像研究最为广泛, 这主要是由于 ZnTe 的二阶非线性系数<sup>[4]</sup> ( $X^{(2)} = 1.6 \times 10^{-7}$  esu) 和电光系数<sup>[5]</sup> ( $r_{41} = 4.04\text{pm/V}$ ) 均较大, 并且  $\langle 110 \rangle$  方向的 ZnTe 晶体在 800nm 附近激光脉冲作用下相位匹配最好, 产生和探测 THz 辐射的效率较高<sup>[6]</sup>.

ZnTe 的熔点较高 (约为  $1300^\circ\text{C}$ ) 且晶体易碎, 不容易生长出高质量、高纯度的 ZnTe 单晶. 国内用于 THz 辐射的 ZnTe 单晶主要依靠从美国和日本进口, 这也无形地限制了国内对 THz 辐射的研究. 利用富碲溶剂配比可以降低 ZnTe 单晶的熔点, 因此本实验采用碲溶剂方法生长 ZnTe 单晶, 并利用泵浦-探测技术在一块

ZnTe 晶体上产生、探测 THz 脉冲.

## 2 晶体生长

通过相图<sup>[6]</sup>可以看出: 当 Zn 和 Te 的摩尔比为 1:1 时, ZnTe 结晶温度为  $1300^\circ\text{C}$ . 随着 Te 配比的增加, 结晶温度降低. 当 Zn, Te 摩尔比为 3:7 时, 晶体在  $1060^\circ\text{C}$  处结晶. 据此, 实验采用 Zn 和 Te 摩尔比 3:7 以降低结晶温度, 并选取高纯碲 (7N) 和高纯锌 (7N) 以得到高质量的 ZnTe 单晶. 石英坩埚直径为 41mm, 长 350mm, 封管真空度低于  $10^{-4}$  Pa. 晶体生长前的合成是在摇摆合成炉中完成. 从图 1 给出的合成温度曲线可以看出: 当炉内温度  $508^\circ\text{C}$  时, 由于 ZnTe 多晶料的合成造成剧烈放热, 炉温迅速升至  $591^\circ\text{C}$ ; 在随后的升温 and 降温过程中没有出现剧烈的放热峰, 说明 Zn 和 Te 已经充分合成. Te 溶剂方法生长单晶采用了自发成核过程.

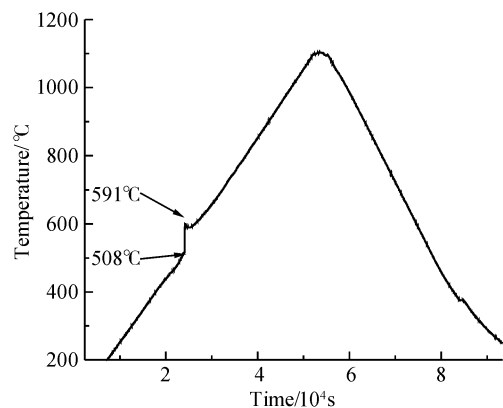


图 1 ZnTe 晶体合成温度监控曲线

Fig. 1 Synthesis temperature profile of ZnTe crystal

\* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2006AA12Z135) 和上海应用材料研究与发展基金 (批准号: 06SA05) 资助项目

† 通信作者. Email: tiaoshi1980@163.com

2007-10-05 收到, 2007-11-02 定稿

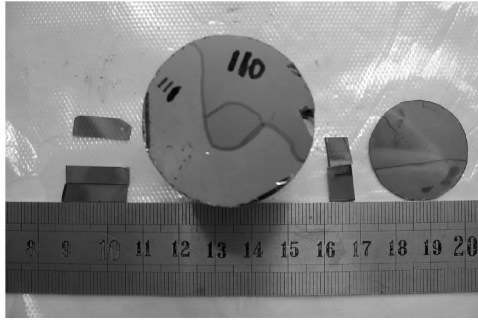


图 2 ZnTe  $\langle 110 \rangle$  方向单晶照片  
Fig.2  $\langle 110 \rangle$  direction photo of ZnTe crystal

闪锌矿结构的 ZnTe 单晶  $\langle 110 \rangle$  面为自然解理面, 经切割、解离、XRD 定向, 发现单晶沿  $\langle 110 \rangle$  面生长, 双面抛光后呈透明橙红色. 可以选取  $\langle 110 \rangle$  方向, 红外透过率高于 60%, 体积约  $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$  的 ZnTe 单晶作为产生-探测 THz 的电光晶体. 图 2 是  $\langle 110 \rangle$  单晶实物图.

### 3 实验

#### 3.1 晶体结构和光学性能表征

用 Philip X'pert Pro 多功能 X 射线衍射仪 (Cu 靶、电压 35kV、电流 35mA) 测量 ZnTe 晶体自然解理面  $\langle 110 \rangle$  面的 X 射线衍射光谱. 利用 Perkin-Elmer GX 傅里叶红外变换光谱仪测试晶体在  $2.5 \sim 20\mu\text{m}$  波段的红外透过率, 测量步长为 2nm. 利用 Lambda 900 分光光度计 (PE 公司生产) 测量晶体在可见光-近红外的透射光谱, 其测量范围为  $400 \sim 2500\text{nm}$ , 垂直入射.

#### 3.2 THz 的产生和探测

一般实验中通常采用两块 ZnTe 晶体分别作为 THz 场发射源和探测器<sup>[8]</sup>, 这样得到的 THz 场分布较宽 (约为 2ps)、频谱较窄. 本次实验利用抽运-探测技术<sup>[9]</sup>, 仅采用一块 ZnTe 晶体即可通过光整流和线性电光效应同时产生并探测 THz 脉冲<sup>[10]</sup>. ZnTe 晶体选取  $\langle 110 \rangle$  晶向, 样品两面精抛, 尺寸为  $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ , 厚度为 1mm. 实验光路中采用 Ti:sapphire (Spectral Physics) 飞秒激光做泵浦光源, 输出中心波长为 800nm 线偏振光. 脉宽为 100fs, 重复频率为 82MHz, 激光输出功率为 68mW, 激光功率密度为  $0.3\text{mJ}/\text{cm}^2$ .

### 4 结果与讨论

图 3 采用  $2\theta/\omega$  扫描模式对 ZnTe 晶体进行测试. 可以清晰地看到, 对于  $\langle 110 \rangle$  方向的 (220), (440) 衍射峰强度很高, 峰形尖锐,  $\text{CuK}\alpha$  分裂为  $\text{CuK}\alpha_1$  和  $\text{CuK}\alpha_2$  的峰, 可以观测到微弱的  $\text{CuK}\beta$  峰, 除此之外没有看到其他晶面的衍射峰. 这说明, 晶体具有良好的结晶取向和结晶质量. 图 4 是利用傅里叶红外变换光谱仪测得 ZnTe 晶体

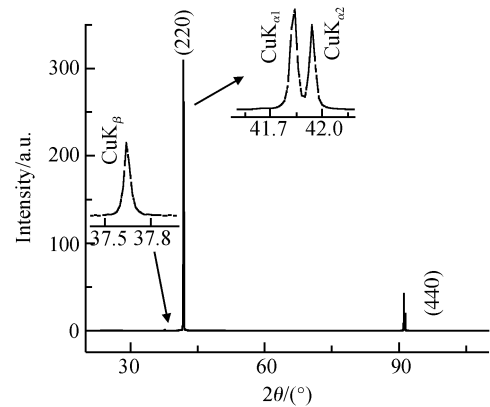


图 3  $\langle 110 \rangle$  面 ZnTe 单晶 XRD 图谱  
Fig.3 X-ray diffraction spectrum of the ZnTe crystal

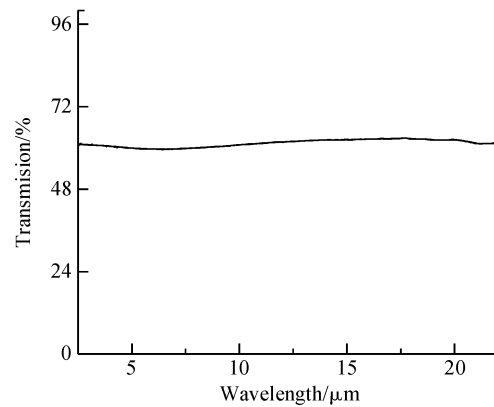


图 4 ZnTe 晶体的红外透射率  
Fig.4 Transmission of ZnTe crystal at the infrared wave range

在  $2.5 \sim 20\mu\text{m}$  波段的红外透过率. 可以看出, ZnTe 晶体在该波段透过率约 61%, 整条透射曲线比较平坦. 另外, 利用 Olympus BX-51 红外透射显微镜  $\times 1000$  倍放大, 视场面积  $7.3 \times 10^{-5} \text{cm}^2$ . 观察材料的夹杂情况如图 5 所示, 可以显示 Te 夹杂的粒子浓度少, 没有对材料在红外波段的性质造成严重影响. 据 Mie 的粒子散射消光理论<sup>[11]</sup> 进一步说明该晶体内没有尺寸较大的 Te 夹杂物, 否则会造成长波波段的红外透过率整体下降<sup>[12]</sup>. 图 6 给出 ZnTe 晶体可见-红外波段的透射光

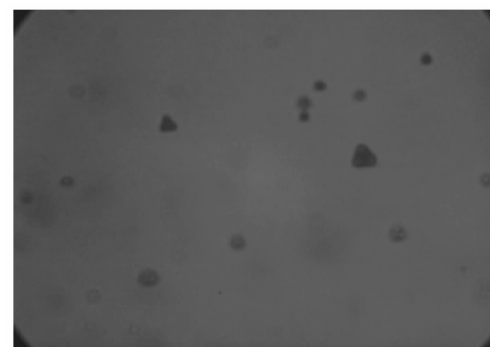


图 5  $\langle 110 \rangle$  面 ZnTe 单晶的红外透射显微图片  
Fig.5 Infrared transmission spectrum photo of  $\langle 110 \rangle$  oriented ZnTe single crystal

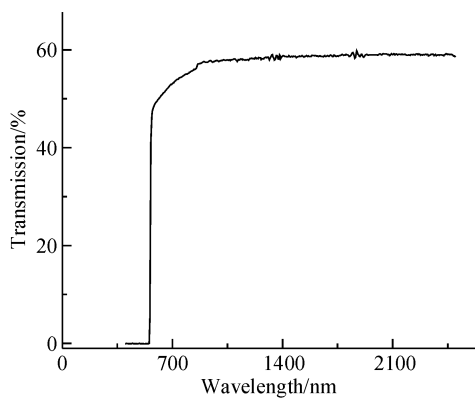


图 6 ZnTe 晶体在 400~2500nm 波段的透射光谱

Fig. 6 Transmission spectrum of ZnTe crystal at the 400~2500nm wave range

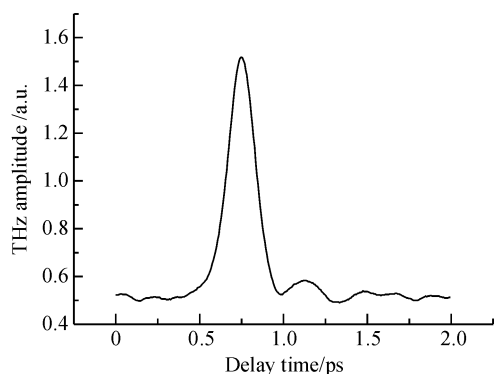


图 7 ZnTe 晶体产生的 THz 时域脉冲波形

Fig. 7 Time domain THz waveform of ZnTe single crystal

谱. 由于存在少量 Te 夹杂, 因此在 580~880nm 之间有个带尾吸收, 截止波长为 554.7nm. 由公式  $E_g = h\nu/\lambda$  得到其禁带宽度为 2.24eV, 这与文献[13]报道基本一致.

图 7 是在入射激光功率为 68mW 时产生的 THz 辐射场分布和峰值. 场分布半高宽度约为 0.18ps, 并且峰值较高. 图 8 是 ZnTe 晶体产生的 THz 辐射场分布经快速傅里叶变换 (FFT) 后得到的频谱. 由图中可以看到, THz 辐射具有较宽的频率分布. 峰值对应的频率约为 2.3THz, 频谱响应超过 5THz, 半峰宽约为 3THz. 由

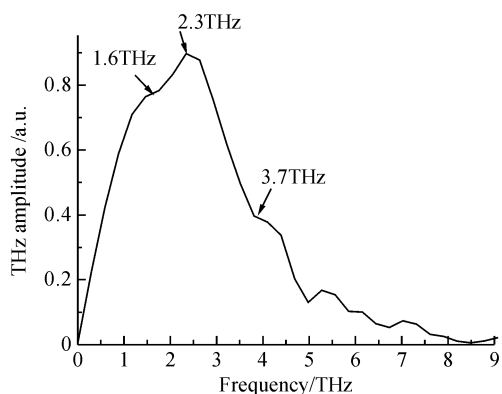


图 8 ZnTe 晶体产生的 THz 频域脉冲波形

Fig. 8 Frequency domain THz waveform of ZnTe single crystal

于实验中只采用一块晶体, 没有水气吸收的干扰, 频谱信号明显强于其他文献中的报道<sup>[14]</sup>. 另外, 在 1.6 和 3.7THz 有两个不同程度的吸收, 作者认为是两个低频声子线吸收. 这与利用太赫兹-时域光谱系统 (THz-TDS) 观测的 <110> 晶向 ZnTe 在 0.3~4.5THz 有两个吸收峰的位置是一致的<sup>[15]</sup>. 通过远红外光谱<sup>[16]</sup> 和喇曼光谱<sup>[17]</sup> 分析, 认为 1.6THz 是横向声子线 TA(X), 3.7THz 是纵向声子线 LA(X). 图中显示在 2.3THz 处信号最强, 这主要是由于 ZnTe 晶体在 2.3THz 频谱处具有最好的相位匹配性能<sup>[18]</sup>. 以上观察到的较窄 THz 场分布和相应较宽的 THz 频谱充分说明, 利用 Te 溶剂方法生长的 ZnTe 单晶可以用于产生和探测 THz 辐射.

## 5 结论

利用 Te 溶剂方法生长 ZnTe 体单晶. XRD 测试表明, <110> 晶向结晶质量较好. 红外透射显微镜下观察 Te 夹杂的粒子浓度少、颗粒小, 没有明显削弱材料在红外波段的透过率. 利用该方法生长的 <110> 晶向 ZnTe 单晶可以成功地产生、探测 THz 信号, 并观察到脉冲宽度 (FWHM) 约为 0.18ps. 信号具有较宽 (响应频率超过 5THz, 半峰宽约为 3THz) 的 THz 频谱, 在 1.6 和 3.7THz 两个低频声子线处观测到吸收. 实验结果不仅为进一步提高晶体质量, 改进晶体生长方法提供了有价值的参考, 而且为国内利用 ZnTe 研究 THz 课题提供了材料基础.

## 参考文献

- [1] Bonvalet A, Joffre M, Martin J L, et al. Generation of ultrabroadband femtosecond pulses in the mid-infrared by optical rectification of 15fs light pulses at 100MHz repetition rate. *Appl Phys Lett*, 1995, 67(20):2907
- [2] Yang K H, Richards P L, Shen Y R. Generation of far-infrared radiation by picosecond light pulses in LiNbO<sub>3</sub>. *Appl Phys Lett*, 1971, 19(9):320
- [3] Liu Rui, Gu Chunming, He Lirong, et al. Generation of terahertz radiation via optical rectification and electro-optic detection in ZnTe crystals. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53(4):1217 (in Chinese) [刘锐, 顾春明, 贺莉蓉, 等. ZnTe 晶体中光学整流产生的 THz 辐射及其电光探测研究. *物理学报*, 2004, 53(4):1217]
- [4] Wagner H P, Kuhnelt M, Langbein W, et al. Dispersion of the second-order nonlinear susceptibility in ZnTe, ZnSe, and ZnS. *Phys Rev B*, 1998, 58(16):10494
- [5] Turchinovich D. Study of ultrafast polarization and carrier dynamics in semiconductor nanostructures; a THz spectroscopy approach. Ph D Thesis, Albert-Ludwigs-University, 2004:30
- [6] Hornak J. The encyclopedia of imaging science & technology, imaging technology & systems section. Edited by Homak J. New York: John Wiley, 2002, 2:1993
- [7] Sharma R C, Chang Y A. Thermodynamic analysis and phase equilibrium calculations for the Zn-Te, Zn-Se and Zn-S systems. *J Cryst Growth*, 1988, 88:193
- [8] Chen Q, Zhang X C. Polarization modulation in optoelectronic generation and detection of terahertz beams. *Appl Phys Lett*, 1999, 74:3435

- [9] Zhang X C, Jin Y, Ma X F. Coherent measurement of THz optical rectification from electro-optic crystals. *Appl Phys Lett*, 1992, 61: 2764
- [10] Wu Xiaojun, Huang Min, Chen Xiaoshu, et al. THz-wave generation and detection from ZnSe crystal induced by a femtosecond laser. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27(8): 1412 (in Chinese) [吴晓君, 黄敏, 陈晓姝, 等. 飞秒激光作用 ZnSe 晶体产生和探测 THz 辐射的实验. *半导体学报*, 2006, 8(27): 1412]
- [11] Bohren C F. Absorption and scattering of light by small particles. New York: John Wiley and Sons, Inc, 1983
- [12] Wei Yanfeng, Fang Weizheng, Liu Congfeng, et al. Study on the annealing of  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  alloys. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(8): 992 (in Chinese) [魏彦锋, 方维政, 刘从峰, 等.  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  合金的退火研究. *半导体学报*, 2001, 22(8): 992]
- [13] Sato K, Hanafusa M, Noda A, et al. ZnTe pure green light-emitting diodes fabricated by thermal diffusion. *J Cryst Growth*, 2000, 214/215: 1080
- [14] Loffler T, Hahn T, Thomson M, et al. Large-area electro-optic ZnTe terahertz emitters. *Optics Express*, 2005, 13(14): 5353
- [15] Gallot G, Zhang J Q, McGowan R W, et al. Measurement of the THz absorption and dispersion of ZnTe and their relevance to the electro-optic detection of THz radiation. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(23): 3450
- [16] Nahory R E, Fan H Y. Optical properties of zinc telluride. *Phys Rev*, 1967, 156(3): 825
- [17] Irwin J C, Lacombe J. Raman scattering in ZnTe. *J Appl Phys*, 1970, 41(4): 1444
- [18] Caumes J P, Videau L, Rouyer C, et al. Kerr-like nonlinearity induced via terahertz generation and the electro-optical effect in zinc blende crystals. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(4): 047401

## Growth and Characteristics of ZnTe Single Crystal for THz Technology\*

Wang Reng<sup>1,†</sup>, Fang Weizheng<sup>1</sup>, Zhao Pei<sup>1</sup>, Zhang Lei<sup>1</sup>, Ge Jin<sup>1</sup>, Yuan Shixin<sup>1</sup>, Zhang Huier<sup>1</sup>,  
Hu Shuhong<sup>1</sup>, Dai Ning<sup>1</sup>, Chen Xiaoshu<sup>2</sup>, Wu Xiaojun<sup>2</sup>, He Shan<sup>2</sup>, and Wang Gang<sup>2</sup>

(1 National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

(2 State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** ZnTe single crystals were grown perfectly by employing the Te-solution method. X-ray diffraction was introduced to investigate the crystals, and  $\langle 110 \rangle$  oriented crystals of  $10\text{mm} \times 10\text{mm}$  size were obtained. The transmittance is about 61% in range of 2.5 ~ 20mm, as measured with a Fourier Transform Infrared spectrometer. The visible and near-infrared spectrum show that the ZnTe band-gap is about 2.24eV. Moreover, a THz pulse was emitted and detected on a ZnTe single crystal by means of a femto-second Ti: sapphire amplifier system. The THz radiation signal has a pulse width of about 0.18ps and frequency bandwidth of 5THz.

**Key words:** Te-solution method; ZnTe crystal; X-ray diffraction; THz

**PACC:** 7280E; 8100

**Article ID:** 0253-4177(2008)05-0940-04

\* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2006AA12Z135) and the Shanghai-Applied Materials Research and Development Fund (No. 06SA05)

† Corresponding author. Email: tiaqi1980@163.com

Received 5 October 2007, revised manuscript received 2 November 2007