

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) SU⁽¹¹⁾

1839800⁽¹³⁾ A1

(51) МПК⁷ С30В29/46, С30В11/06

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ
к авторскому свидетельству

(21), (22) Заявка: 2282909/15, 07.07.1980

(46) Опубликовано: 27.05.2005

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: 1. Справочник квантовая электроника,
1977, 4, №1, 5-27. 2. G.D.Boyd at al. "JEEE J. of
Cuant. Electronic", 1971, V-QE, 7, №12, 263-573.

(71) Заявитель(и):

Кубанский государственный университет (RU)

(72) Автор(ы):

Бадиков Валерий Владимирович (RU),
Победимская Елена Александровна (RU),
Матвеев Игорь Николаевич (RU),
Троценко Николай Константинович (RU),
Тюлюпа Анатолий Григорьевич (RU),
Шевырдяева Галина Сергеевна (RU),
Каплунник Лидия Николаевна (RU)

(54) НЕЛИНЕЙНЫЙ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области физики твердого тела и может быть использовано для преобразования излучения дальней инфракрасной области спектра, а также в параметрических квантовых генераторах, средствах связи, обработке информации. Сущность изобретения: нелинейный монокристаллический материал содержит серебро, галлий, селен и германий в соответствии с химической формулой $Ag_xGa_xGe_{1-x}S_2$, где $0,167 \leq x \leq 0,37$.

Полученный материал обладает большим коэффициентом нелинейности, малым коэффициентом поглощения в области спектрального пропускания и большим по сравнению, например с $AgGaS_2$, значением двупреломления. 2 табл.

Изобретение может быть использовано для преобразования излучения дальней инфракрасной области спектра, а также в параметрических квантовых генераторах, средствах связи, обработке информации.

В литературе известны нелинейные материалы, служащие для создания преобразователей дальнего инфракрасного излучения (Никогосян Д.Б. Кристаллы для нелинейной оптики /справочный обзор/. Квантовая электроника, 4, №1, 5-27, 1977).

К ним относятся AgGaS_2 , AgGaSe_2 , Ag_3AsS_3 , GaSe и частично другие.

Коэффициент полезного действия (КПД) таких преобразователей излучения возрастает с увеличением коэффициента нелинейности. Так соединения с селеном обладают большим коэффициентом нелинейности по сравнению с сульфидами. Например, отношение соответствующих коэффициентов тензоров нелинейной восприимчивости AgGaSe_2 и AgGaS_2 составляет:

$$\frac{d_{36}(\text{AgGaSe}_2)}{d_{36}(\text{AgGaS}_2)} \sim 2,5$$

при длине волны 10,6 мкм. Однако малое двупреломление AgGaSe_2 ограничивает область фазового согласования частот соответствующих процессов.

Наиболее близким к заявляемому материалу является монокристаллический материал AgGaSe_2 , (G.D.Boyd, U.Kasper and J.U.Mc Fee JEEE Journal of Quantum Electronic 1971, vol-QE, 7, №12, 563-573). Диапазон прозрачности AgGaSe_2 0,71-18 мкм, порог поверхностного повреждения составляет 2 мВт/см для излучения с длиной волны 10,6 мкм и длительностью импульса 200 нс.

Таблица 1.

Дисперсионные характеристики показателей преломления

Длина волны в мкм	Показатель преломления	
	n_o	n_e
1,06	2,70	2,68
5,3	2,61	2,58
10,5	2,59	2,56

где n_o - показатель преломления обыкновенной длины волны,

n_e - показатель преломления необыкновенной длины волны.

у AgGaSe_2 из-за малого двупреломления ограничена область фазового согласования. Для ее увеличения необходим материал с большим двупреломлением. Низкий коэффициент пропускания в видимой области не позволяет использовать монокристаллы AgGaSe_2 как преобразователи дальнего инфракрасного излучения с области 18 мкм в видимую область или ближнюю инфракрасную область, в которой чувствительны фотопреобразователи.

Целью изобретения является увеличение двупреломления и снижения коэффициента поглощения в области спектра пропускания.

Для достижения указанной цели в состав AgGaSe_2 согласно изобретению дополнительно вводят селенид германия (GeSe_2). Состав материала должен соответствовать химической формуле $\text{AgGaGe}_x\text{Se}_{2(1+x)}$, где $1,7 \leq x \leq 5$. Монокристаллы выращивают методом Бриджмекера-Стокбаргера.

Примеры конкретного выполнения:

Для получения монокристаллического материала состава $\text{AgGaGe}_x\text{Se}_{2(1+x)}$, где $x=1,75$; $x=2$; $x=3$; $x=4$; $x=5$, подготавливают смеси ингредиентов, содержащие (в вес.%) для:

--	--

AgGaGe _{1,75} Se _{5,5}	
серебра - 14,6;	галлия - 9,44;
германия - 17,19;	селена - 58,77.
AgGaGe ₂ Se ₆	
серебра - 13,54;	галлия - 8,75;
германия - 18,23;	селена - 59,48.
AgGaGe ₃ Se ₈	
серебра - 10,5;	галлия - 6,79;
германия - 21,20;	селена - 61,51.
AgGaGe ₄ Se ₁₀	
серебра - 8,58;	галлия - 5,54;
германия - 23,09;	селена - 62,79.
AgGaGe ₅ Se ₁₂	
серебра - 7,25;	галлия - 4,69;
германия - 24,39;	селена - 63,67.

Смесь ингредиентов загружают в кварцевую ампулу и запаивают под давлением 10-3 мм рт.ст. Вещество в ампуле синтезируют медленным повышением температуры в течение 1-1,5 суток до появления полного расплава. Просинтезированные составы AgGaGe_{1,75}S_{5,5}, AgGaGe₂S₆, AgGaGe₃S₈, AgGaGe₄S₁₀ и AgGaGe₅S₁₂ помещают в вертикальную печь для роста.

Выращивание монокристаллов производят методом Бриджмена-Стокбаргера. Регулирование температуры в печи осуществляют с точностью ±0,5°C. Рост кристаллов проводят со скоростью 14 мм/сутки. После роста образцы отжигают при температуре 650°C в течение 30 дней. Характеристики выращенных монокристаллов приведены в таблице 2. Рентгеноструктурные исследования показали, что выращенные кристаллы относятся к ромбической сингонии, имеют точечную группу симметрии mmm 2, пространственную группу - Fdd2.

Монокристаллический материал на основе серебра, галлия, германия и селена обладает большим коэффициентом нелинейности, малым коэффициентом поглощения и большим по сравнению с AgGaSe₂ значением двупреломления, что существенно расширит диапазон фазового согласования. В то же время кристаллы AgGaGe_xSe_{2(1+x)}, где 1,75 ≤ x ≤ 5, являются двусосными, что дополнительно увеличит возможность выбора оптимальных углов фазового согласования (соответственно в плоскостях XOY, XOZ, YOZ). Тогда как у AgGaSe₂ существует только одно значение угла разового согласования для выбранных процессов.

Состав	Температура выращивания (°C)	Скорость роста (мм/сут)	Температура роста (°C)	Плотность (г/см ³)	Оптический коэффициент нелинейности (1/см)	Длина когерентности (см)	Средняя длина волны (мкм)	Коеффициент двулучепреломления (10 ⁻³)
AgGaGe _{1,75} Se _{5,5}	770	0,44	670-680 670-680 670-680	5,7-5,8 5,7-5,8 5,7-5,8	1,8	1,0-1,1	10	0,2-0,3
AgGaGe ₂ Se ₆	770	0,40	670-680 670-680 670-680	5,7-5,8 5,7-5,8 5,7-5,8	1,7	1,0-1,1	10	0,2-0,3
AgGaGe ₃ Se ₈	770	0,37	670-680 670-680 670-680	5,7-5,8 5,7-5,8 5,7-5,8	1,6	1,0-1,1	10	0,2-0,3

$Ag_{0.167}Ga_{0.833}Se_2$	213	0,24	$n_D = 2,1920$ $n_F = 2,1572$	$n_D = 2,1972$ $n_F = 2,1624$	1,8	0,2015	10	10^{-10}
$Ag_{0.167}Ga_{0.833}Se_2$	213	0,18	$n_D = 2,1720$ $n_F = 2,1372$	$n_D = 2,1772$ $n_F = 2,1424$	1,4	0,1915	10	10^{-10}

Формула изобретения

Нелинейный монокристаллический материал, содержащий серебро, галлий и селен, отличающийся тем, что, с целью увеличения двупреломления и снижения коэффициента поглощения в области спектрального пропускания, он дополнительно содержит германий в количестве, удовлетворяющем химической формуле $Ag_x Ga_x Ge_{1-x} Se_2$, где $0,167 \leq x \leq 0,37$.