

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **SU**

(11)

1839798

(13) **A1**

(51) МПК⁷ **C30B29/46, C30B11/02**



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ,

ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к авторскому свидетельству

(21), (22) Заявка: 2272246/15, 04.02.1980

(46) Опубликовано: **27.05.2005**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: 1. В.В.Бадиков и др. Выращивание и оптические свойства тиогаллата ртути. "Квантовая электроника", 1979 г., 6, №8. 2. E.D.Boyd и др. "IEEE J. Quantum Electronic", 1971; vol. QE7, №12, 563-513.

(71) Заявитель(и):

Кубанский государственный университет (RU)

(72) Автор(ы):

Бадиков Валерий Владимирович (RU),
Матвеев Игорь Николаевич (RU),
Мартынов Александр Алексеевич (RU),
Панютин Владимир Леонидович (RU),
Погосов Ованес Карапетович (RU),
Троценко Николай Константинович (RU),
Устинов Николай Дмитриевич (RU),
Шевырдяева Галина Сергеевна (RU),
Щербаков Сергей Ильич (RU)

(54) МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИКИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области физики твердого тела, а именно к материалам для нелинейной оптики, и может быть использовано в различных устройствах квантовой электроники. Сущность изобретения: монокристаллический материал содержит серебро, галлий, серу и германий при следующем соотношении компонентов, вес.%: серебро 28,51, галлий 18,42, сера 19,18, германий 33,89 и соответствует химической формуле AgGaGeS₄. Полученный материал является оптически однородным, без трещин, полисинтетических двойников и включений посторонних фаз и позволяет производить преобразования из ИК-области спектра ($\lambda=10,6$ мкм) в видимую область спектра ($\lambda < 0,56$ мкм) с более низким коэффициентом поглощения $\alpha=0,04$ см⁻¹ и с большим порогом оптического пробоя $P_{\geq} 50$ мгв/см². 1 пр.

Изобретение относится к области физики твердого тела, а именно к материалам для нелинейной оптики, и может быть использовано для преддетекторного преобразования инфракрасной частоты в светолокационных установках, параметрических квантовых генераторах, спектроскопии и других устройствах квантовой электроники.

Известен нелинейный монокристаллический материал $HgGa_2S_4$, позволяющий осуществлять преобразования из средней инфракрасной (10,6 мкм) в ближнюю область спектра (В.В.Бадиков, И.Н.Матвеев, В.Л.Панютин, А.Э.Розенсон, Н.К.Троценко, Н.Д.Устинов, С.М.Пшеничников, О.В.Рычик, Т.М.Репяхова "Выращивание и оптические свойства тиогаллата ртути", "Квантовая электроника", 6, №8, (1979)).

Однако, $HgGa_2S_4$ имеет ограниченный спектр пропускания в коротковолновой области, что не позволяет преобразовывать ИК-излучение в видимый диапазон.

Наиболее близким к заявляемому материалу является монокристаллический материал $AgGaS_2$ (G.D.Boyd, H.Kasper and J.U.McFee JEEE Journal of Quantum Electronic 1971, vol. QE7, №12 563-513). Тиогаллат серебра является материалом, позволяющим осуществить преобразования из инфракрасной области спектра непосредственно в видимую область спектра ($\lambda_3=0,566$ мкм) при накачке Dye лазером $\lambda_2=0,698$ мкм. Причем, преобразованная волна имеет длину волны, совпадающую с областью максимальной чувствительности фотоэлектрического преобразователя, что в свою очередь резко увеличивает чувствительность систем и приборов квантовой электроники.

Однако, для использования $AgGaS_2$ в приборах для квантовой электроники с целью преобразования инфракрасного излучения (10,6 мкм) в видимую область спектра $\lambda_3=0,566$ мкм необходимы монокристаллы большого размера с низкими коэффициентом поглощения. У тиогаллата серебра в области спектра 0,65-9 мкм коэффициент поглощения (α) составляет $0,01\text{ cm}^{-1}$, в то время как на $\lambda_3=0,566$ мкм $\alpha=0,3\text{ cm}^{-1}$, что приводит к существенным дополнительным потерям преобразованного излучения ($\lambda_3=0,566$). Кроме этого, $AgGaS_2$ имеет невысокую стойкость к лазерному излучению, так как порог пробоя для Nd:YAG лазера, работающего в режиме модулированной добротности, составляет $12,5\text{ Mvt/cm}^2$ на $\lambda=1,064$ мкм.

Целью изобретения является повышение эффективности преобразования из инфракрасной области спектра ($\lambda=10,6$ мкм) в видимую область $\lambda<0,56$ мкм. Под эффективностью преобразования понимается снижение коэффициента поглощения на длине волны преобразованного излучения и увеличение порога оптического пробоя.

Указанными преимуществами обладает новый нелинейный материал, содержащий серебро, галлий, серу, германий в следующем соотношении компонентов, вес. %:

серебро 28,51

галлий 18,42

серпа 19,18

германий 33,89

и соответствующий химической формуле $AgGaGeS_4$.

Выращивание монокристаллов ведут методом направленной кристаллизации в запаянных кварцевых ампулах.

Пример конкретного выполнения:

Соединение $AgGaGeS_4$ выращивают следующим образом. Предварительно очищенные химические элементы Ag, Ga, Ge, S взвешивают в количествах, отвечающих формуле $AgGaGeS_4$, в следующих весовых процентах: Ag=28,51; Ga=18,42; Ge=19,18; S₄=33,89. Навеску помещают в кварцевую ампулу, откачивают на вакуумном посту и отпаивают о

Запаянную ампулу с навеской выдерживают в печи для синтеза при $T=450^{\circ}\text{C}$, в течение 2,5 суток до тех пор, пока сера не прореагирует с Ag, Ga, Ge. Затем температуру в печи медленно повышают до температуры плавления (890°C) соединения. Просинтезированный состав помещают в вертикальную печь для роста. Регулирование температуры в печи осуществляют высокоточным регулятором температуры ВРТ-3 с точностью до $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Рост кристалла проводится со скоростью 14 мм/сутки, в течение одной недели. После окончания роста, печь выключают и охлаждение образца проходит в режиме выключенной печи.

Полученный монокристаллический материал позволяет производить преобразования из ИК-области спектра в видимую область спектра $\lambda = 0,48 \text{ мкм}$ с более низким коэффициентом поглощения $\alpha=0,04 \text{ см}^{-1}$ и с большим порогом оптического пробоя $P_{\geq} 50 \text{ Мвт}/\text{см}^2$.

Монокристаллы AgGaGeS_4 имеют размеры: диаметр 16 мм, длина 40 мм, оптически однородные, отсутствуют полисинтетические двойники и включения посторонних фаз. Кристалл двусочный ромбической сингонии, угол между оптическими осями равен 12° , имеющий точечную группу симметрии $mm\bar{2}$, параметры решетки $a=6,8640$; $b=12,0143$; $c=22,8886$, плотность составляет $\rho=3,80 \text{ г}/\text{см}^3$, диапазон прозрачности 0,45-12,5 мкм, лучевая прочность 50 Мвт/см². На этих монокристаллах впервые были измерены показатели преломления (табл. 1) и рассчитан фазовый синхронизм во всем диапазоне частот. Зависимость показателя преломления от длины волны приведена в виде коэффициентов Селмейера в табл. 2.

Измеренные компоненты тензора нелинейной восприимчивости приведены в табл. 3.

Таблица 1			
Показатели преломления монокристалла AgGaGeS_4 при температуре 20°C .			
$\lambda \text{ мкм}$	n_1	n_2	n_3
0.500	2.5128	2.5125	2.4377
0.600	2.4355	2.4362	2.3705
0.700	2.3958	2.3973	2.3960
0.800	2.3723	2.3733	2.3151
0.957	2.3495	2.3507	2.2942
1.054	2.3411	2.3421	2.2866
1.2	2.3327	2.3338	2.2799
2.00	2.3112	2.3144	2.2559
4.00	2.2985	2.3013	2.2497
8.93	2.2662	2.2648	2.2269
10.6	2.2472	2.2446	2.2139
11.5	2.2369	2.2324	2.2068

Таблица 2			
Зависимость показателя преломления от длины волн.			
Коэффициенты Селмейера	n_x	n_y	n_z
A_1	11.143579	11.947671	12.644670
A_2	-4000.000	3000.000	3000.000
A_3	-24267.166	-15915.432	-21966.259
A_4	0.0648183	0.0642135	0.0709987
A_5	-15361463	-0.18261602	-0.17736979

$$n^2 = A_1 + \sum_{i=1}^2 \frac{A_{2i+1}}{A_{2i} - \lambda^2}$$

Аппроксимационная формула

Таблица 3

Коэффициенты нелинейной восприимчивости:	
d_{31}	0,35
d_{15}	0,36
d_{32}	0,91
d_{24}	0,72
d_{33}	0,42

где d - компонента $d_{36} \text{AgGaS}_4$, равная $(12,07 \pm 1,81) \times 10^{-12}$ м/В.

Знаки компонент d_{32} и d_{24} совпадают со знаком d_{33} , а у компонент d_{31} и d_{15} противоположны знаку d_{33} .

Формула изобретения

Монокристаллический материал для нелинейной оптики, содержащий серебро, галлий и серу, отличающийся тем, что, с целью повышения эффективности преобразования из инфракрасной области спектра в видимую, он дополнительно содержит германий в соответствии с химической формулой AgGaGeS_4 .