



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО  
ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

(19) **SU** <sup>(11)</sup> **1 839 800** <sup>(13)</sup> **A1**  
(51) МПК<sup>7</sup> **C 30 B 29/46, 11/06**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ СССР**

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

(45) Опубликовано: 27.05.2005 Бюл. № 15

(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 Quant. 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.

SU 1839800 A1

SU 1839800 A1



STATE COMMITTEE  
FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES

(19) **SU** (11) **1 839 800** (13) **A1**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 30 B 29/46, 11/06**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

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

(45) Date of publication: 27,05,2005 Bull, 15

(71) Applicant(s):

Kubanskij gosudarstvennyj universitet (RU)

(72) Inventor(s):

Badikov Valerij Vladimirovich (RU),  
Pobedimskaja Elena Aleksandrovna (RU),  
Matveev Igor' Nikolaevich (RU),  
Trotsenko Nikolaj Konstantinovič (RU),  
Tjuljupa Anatolij Grigor'evich (RU),  
Shevyrdjaeva Galina Sergeevna (RU),  
Kaplunnik Lidija Nikolaevna (RU)

(54) **NON-LINEAR SINGLE CRYSTAL MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: solid-state physic, in particular material for far IR-spectrum conversion, quantum generators, communications, information handling, etc.

SUBSTANCE: Claimed material of general formula  $Ag_xGa_xGe_{1-x}S_2$ , wherein  $0.167 \leq x \leq 0.37$ , contains silver, gallium, sulfur, and germanium. Material

of present invention unlike, for example, of  $AgGaS_2$  has higher double refraction.

EFFECT: material with high non-linearity coefficient, low absorption coefficient in spectral transmission region, and high double refraction.

2 tbl

S U 1 8 3 9 8 0 0 A 1

S U 1 8 3 9 8 0 0 A 1

## SU 1 839 800 A1

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  $\text{AgGaS}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{GaSe}$  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  $\text{AgGaSe}_2$  и  $\text{AgGaS}_2$  составляет:

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

при длине волны 10,6 мкм. Однако малое двупреломление  $\text{AgGaSe}_2$  ограничивает область фазового согласования частот соответствующих процессов.

Наиболее близким к заявляемому материалу является монокристаллический материал  $\text{AgGaSe}_2$ , (G.D.Boyd, U.Kasper and J.U.Mc Fee JEEE Journal of Quantum Electronic 1971, vol-QE, 7, №12, 563-573). Диапазон прозрачности  $\text{AgGaSe}_2$  0,71-18 мкм, порог поверхностного повреждения составляет 2 мВт/см для излучения с длиной волны 10,6 мкм и длительностью импульса 200 нс.

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  $\text{AgGaSe}_2$  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  $\text{AgGaSe}_2$  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  $\text{AgGaSe}_2$  согласно изобретению дополнительно вводят селенид германия ( $\text{GeSe}_2$ ). Состав материала должен соответствовать химической формуле  $\text{AgGaGe}_x\text{Se}_{2(1+x)}$ , где  $1,7 \leq x \leq 5$ . Монокристаллы выращивают методом Бриджмекса-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:

$\text{AgGaGe}_{1,75}\text{Se}_{5,5}$   
 серебра - 14,6; галлия - 9,44;  
 германия - 17,19; селена - 58,77.  
 $\text{AgGaGe}_2\text{Se}_6$   
 серебра - 13,54; галлия - 8,75;  
 германия - 18,23; селена - 59,48.  
 $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$   
 серебра - 10,5; галлия - 6,79;  
 германия - 21,20; селена - 61,51.

Страница: 3

## SU 1 839 800 A1

AgGaGe<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>  
 серебра - 8,58; галлия - 5,54;  
 германия - 23,09; селена - 62,79.  
 AgGaGe<sub>5</sub>Se<sub>12</sub>  
 серебра - 7,25; галлия - 4,69;  
 германия - 24,39; селена - 63,67.

5

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<sub>1,75</sub>S<sub>5,5</sub>, AgGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, AgGaGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub>, AgGaGe<sub>4</sub>S<sub>10</sub> и AgGaGe<sub>5</sub>S<sub>12</sub> помещают в вертикальную печь для роста.

10

Выращивание монокристаллов производят методом Бриджмена-Стокбаргера. Регулирование температуры в печи осуществляют с точностью  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Рост кристаллов проводят со скоростью 14 мм/сутки. После роста образцы отжигают при температуре  $650^\circ\text{C}$  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 mm 2, пространственную группу - Fdd2.

15

Монокристаллический материал на основе серебра, галлия, германия и селена обладает большим коэффициентом нелинейности, малым коэффициентом поглощения и большим по сравнению с AgGaSe<sub>2</sub> значением двупреломления, что существенно расширит диапазон фазового согласования. В то же время кристаллы AgGaGe<sub>x</sub>Se<sub>2(1+x)</sub>, где  $1,75 \leq x \leq 5$ , являются двуосными, что дополнительно увеличит возможность выбора оптимальных углов фазового согласования (соответственно в плоскостях XOY, XOZ, YOZ). Тогда как у AgGaSe<sub>2</sub> существует только одно значение угла разового согласования для выбранных процессов.

25

Таблица 2.

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫРАЩЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Химическая формула соединения	Температура плавления ( $^\circ\text{C}$ )	Плотность ( $\text{г/см}^3$ )	Параметры решетки (А)	Показатели преломления ( $\lambda = 1,064 \text{ мкм}$ )	Оптическая ширина запрещ. зоны (эВ)	Диапазон прозрачности (мкм)	Стойкость к излучению ( $\text{мВт/см}^2$ )	Коэффициент нелинейности ( $\text{см/дин}^{1/2}$ )
AgGaGe <sub>1,75</sub> Se <sub>5,5</sub>	715	5,44	a=7,02; b=12,57; c=23,99.	$n_1=2,6259$ ; $n_2=2,6024$ ; $n_3=2,5173$ .	1,8	0,58-14	30	$8,2 \cdot 10^{-8}$
AgGaGe <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	717	5,40	a=7,07; b=12,20; c=23,88.	$n_1=2,6093$ ; $n_2=2,5074$ ; $n_3=2,4984$ .	1,7	0,60-14,5	30	$8,2 \cdot 10^{-8}$
AgGaGe <sub>3</sub> Se <sub>8</sub>	718	5,30	a=7,12; b=12,41; c=23,80.	$n_1=2,5893$ ; $n_2=2,4586$ ; $n_3=2,4579$ .	1,6	0,65-15	30	$8,2 \cdot 10^{-8}$
AgGaGe <sub>4</sub> Se <sub>10</sub>	715	5,24	a=7,19; b=12,37; c=23,72.	$n_1=2,5841$ ; $n_2=2,5773$ ; $n_3=2,4374$ .	1,5	0,70-15	30	$8,2 \cdot 10^{-8}$
AgGaGe <sub>5</sub> Se <sub>12</sub>	713	5,19	a=7,26; b=12,32; c=23,64.	$n_1=2,5803$ ; $n_2=2,5683$ ; $n_3=2,4215$ .	1,4	0,72-15	30	$8,2 \cdot 10^{-8}$

30

35

40

## 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<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>, где  $0,167 \leq x \leq 0,37$ .

50