



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2002132634/15, 04.12.2002

(24) Дата начала действия патента: 04.12.2002

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2004

(45) Опубликовано: 27.06.2005 Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SHUNEMANN P.G. et al. Crystal growth and properties of AgGaTe₂. "Journal of Crystal Growth", 2000, 211(1-4), 242-246. OHMER M.C. et al. Infrared properties of AgGaTe₂, a nonliner optical chalcopyrite semiconductor. "Journal of Applied Physics", 1999, 86, N1, 94-99. Kuriyama K. et al. Single-crystal growth and characterization (см. прод.)

Адрес для переписки:

630058, г.Новосибирск, ул. Русская, 43,
Институт минералогии и петрографии СО РАН
(филиал)

(72) Автор(ы):

Криницын П.Г. (RU),
Исаенко Л.И. (RU),
Лобанов С.И. (RU),
Елисеев А.П. (RU),
Меркулов А.А. (RU)

(73) Патентообладатель(ли):

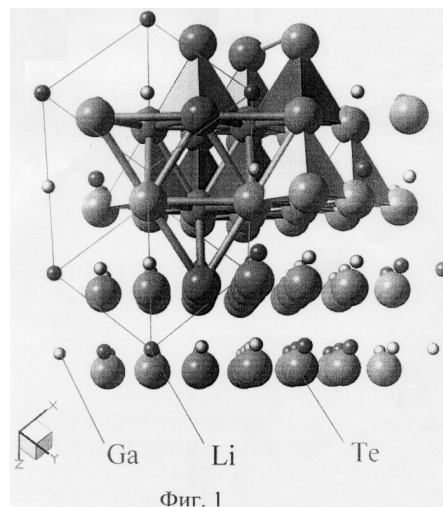
Институт минералогии и петрографии
Объединенного института геологии, геофизики
и минералогии СО РАН (ИМП ОИГГМ СО РАН)
(RU)

(54) ТРОЙНОЙ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЙ МОНОКРИСТАЛЛ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И СПОСОБ ЕГО ВЫРАЩИВАНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к кристаллам тройных халькогенидов, предназначенных к применению в квантовой электронике и оптоэлектронике. Сущность изобретения: тройной халькогенидный монокристалл характеризуется тем, что имеет химическую формулу LiGaTe₂, пространственную группу I42d тетрагональной симметрии, параметры решетки $a=6,338\text{\AA}$, $c=11,704\text{\AA}$, объем элементарной ячейки $V=470,1\text{\AA}^3$, координационное число $Z=16$, плотность $4,689\text{ г/см}^3$ и выращен методом Бриджмена-Стокбаргера с предварительным синтезом соединения из элементарных компонентов Li, Ga, Te. Монокристалл LiGaTe₂ способен к преобразованию лазерного излучения в ИК-области спектра от длины волны не менее 520 нм и до 20 мкм. Создан новый литийсодержащий тройной халькогенидный монокристалл, пригодный для использования в

оптике среднего ИК-диапазона. 2 н. и 1 з.п. ф-лы, 2 ил.



(56) (продолжение):

of LiGaSe₂. "Journal of Applied Physics", 1981, 52, N70, 6441-6443. ГУСЕЙНОВ Д.Т. и др. Некоторые

электрические и фотоэлектрические свойства монокристаллов AgGaTe_2 . "Некотор. вопр. эксперим. и теор. физ." Баку, 1977, 98-101.

RU 2 2 5 5 1 5 1 C 2

RU 2 2 5 5 1 5 1 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2002132634/15, 04.12.2002

(24) Effective date for property rights: 04.12.2002

(43) Application published: 10.06.2004

(45) Date of publication: 27.06.2005 Bull. 18

Mail address:

630058, g. Novosibirsk, ul. Russkaja, 43,
Institut mineralogii i petrografii SO RAN (filial)

(72) Inventor(s):

Krinit syn P.G. (RU),
Isaenko L.I. (RU),
Lobanov S.I. (RU),
Eliseev A.P. (RU),
Merkulov A.A. (RU)

(73) Proprietor(s):

Institut mineralogii i petrografii
Ob"edinennogo instituta geologii, geofiziki
i mineralogii SO RAN (IMP OIGGM SO RAN) (RU)

(54) TRIPLE CHALCOGENIDE MONOCRYSTAL FOR CONVERTING LASER IRRADIATION AND METHOD OF GROWING SUCH CRYSTAL

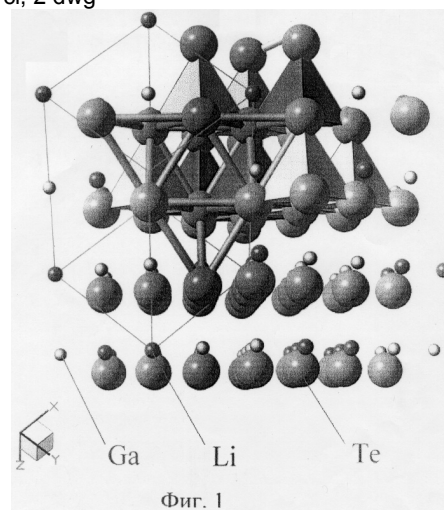
(57) Abstract:

FIELD: triple chalcogenide monocrystals designed for using in quantum electronics and optronics.

SUBSTANCE: monocrystal has chemical formula LiGaTe_2 , three-dimensional tetragonal-symmetry group I42d, lattice parameters $a = 6.338\text{\AA}$, $c = 11.704\text{\AA}$, volume of elemental cell $V = 470.1\text{\AA}^3$, coordination number $Z = 16$, density 4.689 g/cm^3 and it is grown by Bridgman-Stockbarger process at preliminary synthesis of compound of elemental components Li, Ga, Te. Monocrystal is suitable for converting laser infrared irradiation from wavelength no less than 520 nm up to wavelength 20 micrometers.

EFFECT: new lithium containing chalcogenide monocrystals suitable for using in optics of mean range of IR-irradiation.

3 cl, 2 dwg



Изобретение относится к кристаллам тройных халькогенидов, предназначенных к применению в квантовой электронике и оптоэлектронике, в частности для работы в ИК-диапазоне.

Кристаллы халькогенидов являются перспективными нелинейно-оптическими материалами для среднего инфракрасного диапазона. В настоящее время наиболее широкое распространение в качестве материалов для преобразования лазерного излучения в среднем ИК-диапазоне находят такие тройные халькогениды, как тиогаллат серебра AgGaS_2 , селеногаллат серебра AgGaSe_2 и тиогаллат ртути HgGa_2S_4 (см., например, Fan Y.X., Eckardt R.L., Byer R.K. and etc. Appl. Phys. Lett, 45, 1984, 313; Eckardt R.L., Fan Y.X., Byer R.K. and etc. Appl. Phys. Lett, 49, 1986, 608).

Недостатками этих материалов являются: во-первых, большое двухфотонное поглощение, что неизбежно ухудшает эффективность преобразования лазерного излучения, во-вторых, для AgGaS_2 характерна сильная анизотропия теплового расширения и низкая теплопроводность, что не позволяет использовать материал при больших мощностях излучения и в AgGaSe_2 и HgGa_2S_4 , несмотря на достаточно высокую эффективность преобразования, рабочий диапазон длин волн смещен дальше в ИК-область, что также сокращает возможность их применения.

В работе, Shunemann P.O., Setzler S.D., Pollak T.M. and etc. Crystal growth and properties of AgGaTe_2 , Journal of Crystal Growth, 2000, 211, p.242-246 (прототип), показано усиление нелинейных свойств тройных халькогенидов в ряду AgGaS_2 , AgGaSe_2 , AgGaTe_2 , что приводит к возрастанию способности кристаллов к преобразованию лазерных излучений. Авторы изобретения на примере кристаллов LiInS_2 и LiInSe_2 показали, что замена в тройном халькогениде атома серебра на атом лития обеспечивает увеличение ширины запрещенной зоны материала, то есть к сдвигу края пропускания в видимую область (Isaenko L., Yelissev A., Lobanov S., Petrov V., Rotermund F., Sleky G., Zondy J.-J. LiInSe_2 : A biaxial ternary chalcogenide crystal for nonlinear optical application in the midinfrared - Journal of Applied Physics, 2002, v.91. No. 12, p.9475-80).

На основании данных представлений решена задача - создание нового литий-содержащего тройного халькогенидного монокристалла, пригодного для использования в оптике среднего ИК-диапазона.

Созданный монокристалл характеризуется тем, что имеет химическую формулу LiGaTe_2 (LGTe), пространственную группу $I42d$ тетрагональной симметрии, параметры решетки $a=6,338\text{\AA}$, $c=11,704\text{\AA}$, объем элементарной ячейки $V=470,1\text{\AA}^3$, координационное число $Z=16$, плотность $4,689\text{ г/см}^3$. Температура плавления $T_{\text{пл.}}=675+5^\circ\text{C}$. Структура монокристалла LiGaTe_2 формируется с образованием тетрапор. Ближайшее к тетрапорам атомное окружение неоднородно. Иначе говоря, катионы вдоль оси z расположены неравномерно по отношению к тетрапорам, отсутствует центр инверсии. Такая структурная анизотропия обуславливает нелинейные свойства LiGaTe_2 .

Монокристалл LGTe способен к преобразованию лазерного излучения в ИК-области спектра от длины волны не менее 520 нм и до 20 мкм, при этом ширина запрещенной зоны (Eg) LiGaTe_2 составляет 2,25 эВ при $T=300\text{ K}$, а у известного AgGaTe_2 - 1,3 эВ. Кроме того, замена в тройном халькогениде атома серебра на атом лития обеспечивает увеличение теплопроводности и, следовательно, уменьшение потери в результате двухфотонного поглощения, что обеспечивает повышение лучевой прочности, уменьшает анизотропию температурного расширения вдоль трех основных кристаллографических направлений, что снимает проблемы в процессе осуществления просветляющих покрытий на оптические поверхности кристалла, что существенно снижает потери выходной мощности при получении генерации.

Монокристалл LGTe выращен методом Бриджмена - Стокбаргера с предварительным синтезом соединения из элементарных компонентов Li, Ga, Te.

На фиг.1 представлена кристаллическая структура монокристалла LiGaTe_2 .

На фиг.2 изображен спектр пропускания образца LiGaTe_2

Соединение LGTe образуется в результате химического взаимодействия между

элементарными исходными компонентами при высокой температуре по реакции: $\text{Li} + \text{Ga} + 2\text{Te} = \text{LiGaTe}_2$.

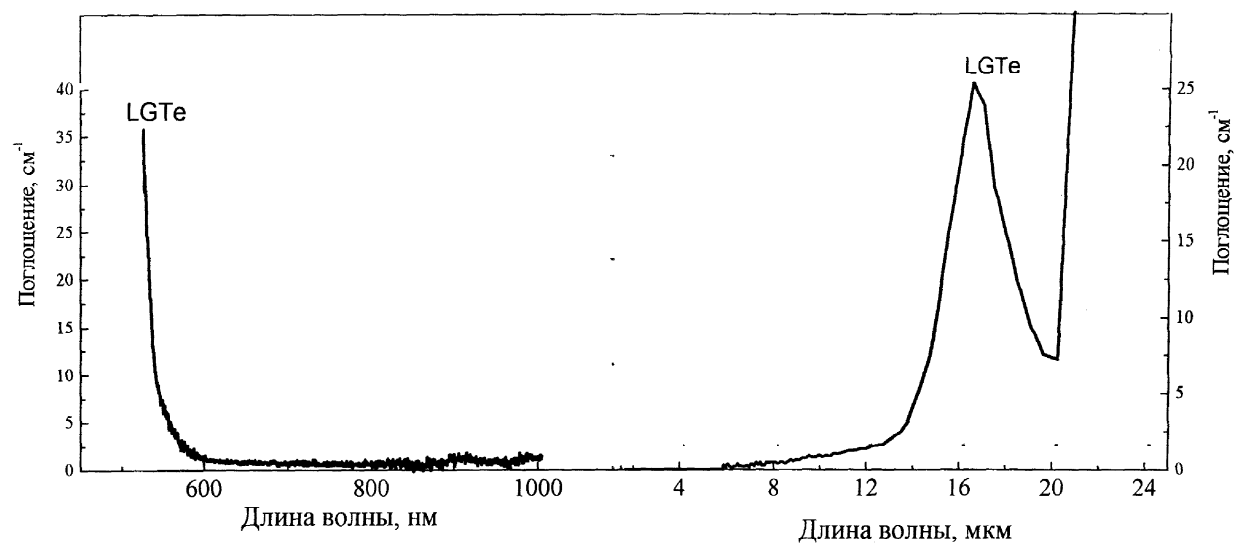
Для получения монокристаллического образца LiGaTe_2 используют исходные элементарные компоненты: литий марки ОСЧ массой 0,520 г, теллур марки ОСЧ массой 21,100 г и галлий квалификации 5N массой 5,220 г. Взвешивание проводится с точностью 0,004 г. Исходные компоненты помещают в графитовый тигель, а тигель в кварцевую ампулу. Ампулу откачивают на вакуумной установке до остаточного давления 10^{-2} - 10^{-3} мм рт. ст., после чего отпаивают. Сплавление компонентов проводят в печи, прогретой до 800 °С. Ампулу постепенно вдвигают в прогретую печь и выдерживают в ней в течение 2 часов, после чего печь выключают. Ампулу с контейнером ставят в двухзонную печь сопротивления, управляемую регуляторами температуры ВРТ-2. Выращивание кристаллов проводят по методу Бриджмена-Стокбаргера. Печь нагревают, доводя шихту до плавления. Температуру верхней зоны поддерживают на 80-180 °С выше температуры нижней зоны, обеспечивая температурный градиент 1-2 °С/мм. Перемещение ампулы составляло 2-10 мм в сутки. Получены монокристаллические блоки LiGaTe_2 массой до 20 г.

Формула изобретения

1. Тройной халькогенидный монокристалл, характеризующийся тем, что имеет химическую формулу LiGaTe_2 , пространственную группу I42d тетрагональной симметрии, параметры решетки $a=6,338 \text{ \AA}$, $c=11,704 \text{ \AA}$, объем элементарной ячейки $V=470,1 \text{ \AA}^3$, координационное число $Z=16$, плотность 4,689 г/см³.

2. Монокристалл по п.1, отличающийся тем, что монокристалл LiGaTe_2 способен к преобразованию лазерного излучения в ИК области спектра от длины волны не менее 520 нм и до 20 мкм.

3. Способ выращивания монокристалла тройного халькогенида формулы LiGaTe_2 , заключающийся в том, что указанный кристалл выращивают методом Бриджмена-Стокбаргера с предварительным синтезом соединения из элементарных компонентов Li, Ga, Te.



Фиг.2