



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 6095/85

(51) Int.Cl.⁵ C 30 B 19/02

(22) Indleveringsdag: 30 dec 1985

(24) Løbedag: 10 apr 1985

(41) Alm. tilgængelig: 14 jan 1986

(44) Fremlagt: 25 feb 1991

(86) International ansøgning nr.: PCT/US85/00623

(86) International indleveringsdag: 10 apr 1985

(85) Videreførelsesdag: 14 jan 1986

(30) Prioritet: 01 maj 1984 US 605736

(71) Ansøger: *HUGHES AIRCRAFT COMPANY; 200 North Sepulveda Blvd.; El Segundo, CA 90245, US

(72) Opfinder: Sanat K. *Sashital; US

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Enkeltkrystal mangelagsstrukturer, hvori de enkelte lag skiftevis er fremstillet med eller uden dopningsmiddel, fremgangsmåde til fremstilling af strukturen og optisk filter, fremstillet ud fra strukturen

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag:

denne temperatur/sammensætning faseudskillelse til at danne mange lag ved først at køle inden for et temperaturområde, så man på et pødekrystalunderlag danner et lag af sølvthiogallat, der indeholder dopningsmidlet, og derefter på dette første lag danner et andet lag med en anden sammensætning, der kan variere fra i det væsentlige ren sølvthiogallat til sølvthiogallat, der indeholder i det mindste et dopningsmiddel, ved at afkøle inden for et andet temperaturområde. Hvis man skiftevis køler over disse forskellige temperaturområder, kan man danne mangelagsstrukturer, hvor nabostillede lag har forskellige elektro-optiske egenskaber.

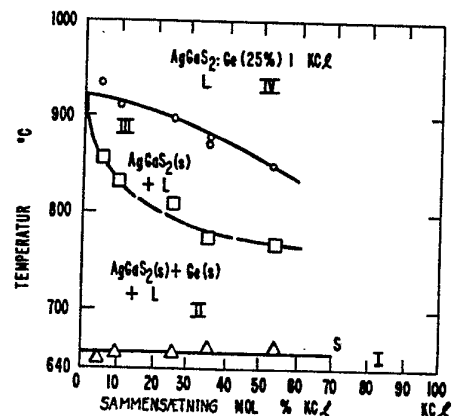
Mangelagsstrukturerne, der dannes ved den ovenfor beskrevne metode, kan udnyttes i elektro-optiske anordninger, især som det regulerbare dobbeltbrydende medium i regulerbare elektro-optiske filtre. Fig. 1.

6095-85

6095-85

Mangelags elektro-optisk materiale bestående af en mængde nabostillede enkeltkrystaller med varierende elektro-optiske egenskaber. Materialet fremstilles ved en fremgangsmåde, ved hvilken lagene dannes ved epitaxisk vækst fra en smeltet opløsning af nævnte elektro-optiske materiale, der eventuelt indeholder i det mindste et dopningsmiddel.

I én udførelsesform består sådant elektro-optisk materiale af sølvthiogallat, og lagene dannes ved epitaxisk vækst af en smeltet opløsning af sølvthiogallat og kaliumchlorid, som kan indeholde i det mindste et dopningsmiddel. Denne smeltede opløsning udviser den særlige egenskab, at man for en bestemt sammensætning af opløsningen kan danne lag med forskellige elektro-optiske egenskaber ved at køle over et temperaturområde, som giver krystalvækst med en sammensætning, der svarer til de ønskede elektro-optiske egenskaber. Man kan udnytte



Opfindelsen angår krystallinsk materiale til brug i elektro-optiske anordninger og især materiale dannet ved epitaxiel vækst af lag af sølvthiogallatkrystaller fra en opløsning, der indeholder et dopningsmiddel, 5 hvorved lag med forskellig specifik modstand dannes.

Visse elektro-optiske regulerbare filtre, modulatorer, koblere, lukkere og resonatorer kan reguleres elektronisk. Når man skal fremstille en elektronisk regulerbar anordning, såsom et regulerbart optisk filter, 10 påfører man et rumligt varierende elektrisk jævnstrømsfelt til successive regioner af et dobbeltbrydende krystalmedium anbragt mellem et par passende orienterede polarisatorer langs lysvejen af det lys, der skal filtreres. Det elektriske jævnstrømsfelt kan være parallelt med eller vinkelret på lysvejen. Herved dannes 15 elektro-optisk i det dobbeltbrydende medium en effektiv oscillation af mediets optiske akse omkring den første polarisators gennemgangsretning. Oscillationen ligger i et plan vinkelret på lysvejen og er en funktion af afstanden langs lysvejen med en forudbestemt rumlig variation, hvorved man kan erhverve den ønskede gennemgangskaraktistik for filteret. 20

Den eventuelle brug af sølvthiogallat (AgGaS_2) i regulerbare filtre og andre elektro-optiske anordninger beskrives af Gopal C. Bhar & R.C. Smith i en artikel "Silver Thiogallate (AgGaS_2) - Part II: Linear Optical Properties, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. QE-10, No. 7 (July 1974) pp.546-550. I denne artikel påpeges det, at de problemer, der endnu har forhindret udnyttelse af AgGaS_2 i infrarøde ikkelineære optiske anordninger, først og fremmest ligger i området 30 udvikling af krystalvækstmetoder, som kunne tilvejebringe en krystal, der er fri for tvillingdefekter og restabsorption på grund af spredning fra indhold af "falske" faser. 35

Mange anordninger, hvor brug af AgGaS_2 -krystal ville være fordelagtig, kræver mange krystallag, hvor hvert lag varierer i sammensætning, så at hele strukturen kan reguleres elektronisk, så man opnår den ønskede elektro-optiske karakteristisk. Man har gjort det ved at anvende et antal enkeltlag af krystalplader holdt sammen i et bundt som beskrevet i U.S. Patent 4.197.008 "Electro-Optic Tunable Optical Filter", U.S. Patent 4.229.073 "Iso-Index Coupled-Wave Electro-Optic Filters", U.S. Patent 4.350.413 "Multi-Color Tunable Filter" og U.S. Patent 4.240.696 "Multilayer Electro-Optically Tunable Filter". Yderligere detaljer om brug af halvleder krystaller i sådanne anordninger kan findes i J.P. Laurenti et al, "Optical Filters Using Coupled Light Waves in Mixed Crystals", Applied Physics Letters, Vol.28, No. 4 (Feb. 15, 1976) pp. 212-213 og J.P. Laurenti et al, "Graded-Composition Semiconductors as Tunable Narrow Band Optical Filters", Journal of Applied Physics, Vol. 48, No. 1 (Jan. 1977) pp. 203-204.

Når en række enkeltlag skal bindes sammen, opstår der imidlertid problemer med behandling og samling, når man skal udskære tynde krystallag fra store krystaller, polere dem og binde dem sammen i en mangelagstruktur.

U.S. patent nr. 4.534.822 diskuterer anvendelsen af sølvthiogallat som passende krystalmateriale til elektro-optiske anordninger, idet der her offentliggøres en fremgangsmåde, hvorved man syntetiserer et enkeltkrystallag af sølvthiogallat ved epitaxisk vækst fra en pødekystal fra en smeltet opløsning af sølvthiogallat i enten antimonulfid eller blyulfid. Alene er dette krystallag imidlertid ikke egnet til en elektro-optisk anordning af den diskuterede type.

U.S. patent nr. 4.540.461 offentliggør en forbedring af den ovennævnte fremgangsmåde. I U.S. patent nr. 4.540.461 offentliggøres benyttelsen af kaliumchlorid som opløsningsmiddel for sølvthiogallet i stedet for antimonulfid eller blyulfid.

Ifølge dette patentskrift lader man et enkeltkrystallag af sølvthiogallat fremstille ved vækst på et podekrystalunderlag af fortrinsvis sølvthiogallat. Man fremstiller først en smeltet opløsning af sølvthiogallat og kaliumchlorid og neddypper derefter podekrystalunderlaget heri og sænker opløsningens temperatur langsomt. Under temperatursænkningen dannes der på podekrystalunderlaget et lag af enkeltkrystalsølvthiogallat. Der er imidlertid stadig et problem med at fremstille et mangelagsmateriale, der består af enkeltkrystallag, der er bundet sammen, hvor et ledende lag med et dertil passende brydningsindeks er anbragt mellem nabolag, som ikke reducerer lyssignalet, der passerer gennem anordningen. Denne opfindelse løser dette problem.

Ifølge opfindelsen gives en fremgangsmåde til fremstilling af et mangelagskrystalmateriale, som tillader et lyssignal at passere uden synderlig svækkelse af signalet. Dette materiale består af mange nabostillede enkeltkrystallag, der i det væsentlige består af samme elektro-optiske materiale med den undtagelse, at forskellige lag kan indeholde et dopningsmiddel eller dopningsmidler som i væsentlig grad ændrer den specifikke modstand af hvert lag. Mere detailleret for et elektro-optisk regulerbart filter består naboenkeltkrystallag af i det væsentligste samme elektro-optiske materiale med den undtagelse, at lagene skiftevis kan indeholde et eller flere dopningsmidler, som i væsentlig grad sænker lagenes specifikke modstand.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen udnyttes den kendsgerning, at en blanding af et opløst stof og et opløsningsmiddel indeholdende dopningsmiddel i ét temperaturområde vil udskille opløst stof fra opløsningen med spor af et eller flere dopningsmidler og i et andet temperaturområde udskille det opløste stof og dopningsmiddel som adskilte gensidigt uopløselige faser. Denne kendsgerning benævnes heri "temperatur/sammensætningsafhængig faseudskillelse". Hvis man på korrekt vis ud-

vælger passende temperatur for en given blanding af opløsningsmidlet, opløst stof og dopningsmiddel, kan man fremstille mangelagsmateriale, som består af en række nabostillede enkeltkrystaller, hvor lagene skiftevis har væsentligt forskellig specifik modstand. F.eks. kan ét lag have en specifik modstand i området ca. 10^{12} - 10^{14} ohm-cm, og dets nabolag kan besidde en specifik modstand i området ca. 10^5 - 10^9 ohm-cm. I én udførelsesform af opfindelsen benyttes et sølvthiogallat/kaliumchlorid/germaniums-system med germanium som dopningsmiddel.

Ifølge U.S. patent nr. 4.540.461 dypper man først en podekrystal i den smeltede opløsning og afkøler derefter opløsningen langsomt. Ifølge denne opfindelse benytter man i det mindste to afkølingstrin og i det mindste to forskellige temperaturområder. F.eks. kan man først danne et dopet krystallag ved epitaxisk vækst på podekrystallen over et første temperaturområde som beskrevet ovenfor. Derefter fjerner man underlaget med dopet krystallag på sig fra den smeltede opløsning. Opløsningens temperatur ændres derefter til at ligge inden for et andet temperaturområde, i hvilket et lag dannet ved epitaxisk vækst vil være i det væsentligste fri for dopningsmidlet, og man neddypper derefter krystal/underlag igen i opløsningen. Ved yderligere afkøling dannes der på det første lag et andet lag, i det væsentligste fri for dopningsmiddel. Man kan gentage de to trin så ofte som nødvendigt og derved opbygge en ønsket struktur, hvor lag med høj specifik modstand skifter med lag med lav specifik modstand. Derefter fjerner man mangelagskrystal/underlaget og vasker det. Dette mangelagskrystallinske materiale kan nu bearbejdes og tjene som grundelement i en elektro-optisk anordning såsom et regulerbart filter ifølge kendt teknik.

Der er mange fordele ved denne opfindelse. Først og fremmest tilvejebringes et mangelagskrystallinsk materiale ved en meget simpel proces, hvorved der dannes nabostillede lag ud fra i det væsentligste samme materiale med den undtagelse, at ét lag er dopet, så det be-

sidder væsentligt lavere specifik modstand end dets nabolag. Dette opnås på simpel vis ved ændring af temperaturbetingelserne under epitaxisk vækst af et krystal-

5 lag fra en smeltet opløsning. For det andet kan man anvende metoden til andet krystallinsk materiale, selvom den her beskrives specielt til sølvthiogallat. Benyttelsen af denne fremgangsmåde vil afhænge af krystallmaterialets specielle egenskaber og hvilke opløsnings-

10 midler, man benytter. For det tredje vil materialet fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen have krystallag i tæt kontakt fast bundet til hinanden, siden de forskellige lag er af sammenligneligt materiale, da de i det væsentlige består af samme stof med eller uden

15 dopningsmiddel. For det fjerde, da man kun anvender materiale med elektro-optiske egenskaber, vil anordningen ifølge opfindelsen have forbedrede egenskaber, f.eks. vil tab på grund af lysabsorption blive reduceret. Derfor er sådanne mangelagsstrukturer især nyttige til brug

20 i anordninger såsom regulerbare elektro-optiske filtre.

Fig. 1 er et temperatursammensætning fasediagram for systemet germanium-sølvthiogallat (25 mol %)-kaliumchlorid.

Fig. 2 er en skematisk gengivelse af et elektro-

25 optisk regulerbart filter af en type, i hvilken den dopede og udopede enkeltkrystal mangelagsstruktur kan anvendes.

Hvis man med held skal udnytte denne opfindelse, må man have en detaljeret viden om, hvordan opløsnings-

30 midlet, opløst stof og dopningsmidlet for et hvert givet system er opløselige i hinanden. Man kan opnå denne viden af konventionel vej, idet man samler tilstrækkeligt mange data til at fremstille et temperatursammensætnings fasediagram. Dette er blevet gjort med sølvthiogallat-

35 kaliumchlorid - germanium-systemet, som neden for skal diskuteres mere detaljeret. Man kan imidlertid benytte fremgangsmåden ifølge opfindelsen med mange forskellige systemer under den forudsætning, at i ét temperaturområde vil der udskilles opløst stof fra systemet med ind-

hold af spor af dopningsmiddel, og i et andet temperaturområde vil det opløste stof og dopningsmidlet udskilles fra opløsningen som adskilte faser. Under disse betingelser vil det opløste stof ved udkrystallisationen
5 være i det væsentligste fri for et hvilken som helst dopningsmiddel. Dette fænomen (temperatur/sammensætningsafhængig faseudskillelse) tillader, at man kan danne lag på podekrystalunderlaget med forskellig specifik modstand.

10 Man har fundet, at en del af systemet, der består af sølvthiogallat/germanium/kaliumchlorid som vist i Fig. 1, udviser fire adskilte regioner betegnet med I-IV. I dette system, vist i Fig. I, er sammensætningen sølvthiogallat:germanium konstant 25% germanium i sølvthiogallat, og opløsningsmidlet kaliumchlorid varieres i området
15 0-60 mol %. Diagrammet blev experimentelt bestemt ved hjælp af differentiell termisk analyse.

I region I er alt materiale på fast form, d.v.s. at germanium er fast, kaliumchlorid er fast og sølvthiogallat er fast. I region II er sølvthiogallat og germanium fast og kaliumchlorid på væskeform. Region III består af væske, der indeholder fast sølvthiogallat. I region IV er alt på væskeform. Linien med konstant temperatur, der adskiller regionerne I og II, ligger ved om-
25 trent 654°C , det eutektiske smeltepunkt.

Hvis man neddypper et podekrystalunderlag i opløsningen ved en temperatur i region III, vil sølvthiogallat udkrystallisere på overfladen af underlaget og vil indeholde germanium-atomer i spormængder. Modsat,
30 hvis podekrystalunderlaget med eller uden et tidligere anbragt lag neddyppes i region II og afkøles langsomt med et temperaturfald på omkring 20°C , men stadig inden for region II, vil der på underlaget dannes et lag af sølvthiogallat, der i det væsentligste er fri for germanium. Dette skyldes, at germanium her har tendens til
35 at udskilles som en adskilt fast fase.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen foretrækker

man først at danne et germaniumdopet lag af sølvthiogallat på podekrystalunderlaget. Derefter fjernes underlaget med det germaniumdopede lag af sølvthiogallat fra opløsningen, som afkøles til en temperatur i region II.

5 Derefter neddyppes underlaget med påført lag af germaniumdopet sølvthiogallat igen i den afkølede opløsning i region II, og man afkøler opløsningen yderligere. Som følge heraf dannes et andet lag af i det væsentlige rent sølvthiogallat på det dopede lag. Dette lag af

10 rent sølvthiogallat vil være bundet fast til det germaniumdopede lag, og dets specifikke modstand vil være væsentligt højere end den specifikke modstand af det germaniumdopede lag. Man kan gentage disse trin og herved danne et mangelagskrystallinsk materiale. Som fore-

15 slået ovenfor kan man også først danne et lag af i det væsentlige rent sølvthiogallat på podekrystallen ved at begynde i region II-temperaturområdet, og efter dannelsen af dette rene sølvthiogallatlag bringe underlaget ned i den smeltede opløsning i en temperatur i region III

20 og afkøle langsomt under dannelse af et lag, der indeholder dopningsmidlet. Da podekrystallen allerede kan have et lag på sig, benyttes udtrykket "podekrystalunderlag" til at betegne en podekrystal enten med eller uden et tidligere dannet dopet eller ikke-dopet lag.

25 I alle tilfælde fjerner man podekrystalunderlaget fra opløsningen og neddypper det derefter igen i et andet temperaturområde.

I den foregående beskrivelse har man benyttet et specielt germanium:sølvthiogallat-forhold på 1:4, men

30 andre forhold af germanium til sølvthiogallat, hvor der er tegn på temperatur/sammensætningsafhængig faseudskillelse, kan også anvendes. Germanium er opløselig i sølvthiogallat op til omkring 45 mol % Ge. Følgelig kan sådanne Ge:AgGaS₂-opløsninger også anvendes ifølge

35 opfindelsen.

Mangelagsenkeltkrystalstrukturer, der består af sølvthiogallat med skiftevis lag med høj og lav specifik modstand fremstillet ifølge opfindelsen, er særligt nyt-

tige til brug som dobbeltbrydende medium i regulerbare elektro-optiske filtre. Fig. 2 viser skematisk et typisk regulerbart elektro-optisk filter, hvori lag med lav specifik modstand 2 skifter med lag med høj specifik modstand 1, så strøm med ønskede spændinger V_1 , V_2 , V_3 osv. kan sendes gennem lag med lav specifik modstand, så man kan ændre filtertransmissionkarakteristikken. En lysstråle fra en lyskilde 3 passerer gennem en polarisator 4, som sørger for den ønskede lineære polarisering af lyset. Derefter passerer lyset gennem det regulerbare dobbeltbrydende medium (mangelagsstrukturen 5) og en slutpolarisator eller analysator 6, som lader lys passere, som er polariseret i en retning, hvis vinkel-forhold til polariseringsretningen af lyset fra polarisatoren 4 er valgt på forhånd. Sådanne anordninger beskrives mere detaillert i U.S. Patent 4.197.008. Man kan udnytte sin viden til at fremstille lag af AgGaS_2 , der lag for lag har veldefineret specifik modstand, med fordel til at fremstille en række elektro-optiske anordninger såsom regulerbare filtre, modulatorer, koblere, lukkere, resonatorer og lignende.

I det følgende gives et specielt eksempel på fremstilling af et mangelagskrystallinsk materiale ifølge opfindelsen.

25

Eksempel 1

Man fremstillede sølvthiogallatopløsningen til brug for epitaxisk krystalvækst på følgende måde. Næsten 250 g sølvthiogallat, kaliumchlorid og germanium af høj renhed blev anbragt i en kvartsdigel. Sammensætningen af blandingen var således, at sølvthiogallat og germanium tilsammen udgjorde 37,5 mol % af blandingen, og KCl de resterende 62,5 mol %. Mol-forholdet germanium til sølvthiogallat var 1:4.

35 Man fremstillede podekrystallen af sølvthiogallat, som blev anvendt som underlag til vækst af lag, ved at lade sølvgallium-legeringer reagere med svovldampe. Før reaktionen bragte man den smeltede sølvgallium-legering

i ligevægt ved 745°C under en hydrogenstrøm i i det mindste 8 timer, så eventuelle overfladeoxider kunne bortreduceres. Den færdigreagerede sølvgalliumsulfid polykrystallinske forbindelse blev derefter zone-smeltet 4
5 gange, så eventuelle små mængder anden-fase Ag_9GaS_6 eller $\text{Ag}_2\text{Ga}_{10}\text{S}_{31}$ kunne fjernes. Man benyttede Bridgman-Stockbarger-metoden til at danne en krystal ud fra dette materiale. Denne krystal blev derefter skåret i stykker, bearbejdet og forberedt til brug som underlag/podekrystal.
10 stal.

Digelen (med indhold af sølvthiogallat, kaliumchlorid og germanium) blev anbragt i et vækstkommer af kvarts, og der blev udpumpet til omkring 10^{-6} Torr ved stuetemperatur, hvorefter man påfyldte argon til tryk
15 af 0,35 atmosfære. Kammeret med digel blev ophedet til 880°C og holdt ved denne temperatur i 12 timer. Herved kunne den smeltede opløsning komme i ligevægt og blive homogen. Man afkølede derefter den smeltede opløsning langsomt til 835°C med en hastighed på 1°C pr. minut.
20 Ved 835°C anbragte man en ren enkeltkrystal af sølvthiogallat fremstillet ifølge fremgangsmåden i Sashital I-ansøgningen og beskrevet ovenfor i den smeltede opløsning. Krystallen blev bragt til at rotere ved 5 o/min. i opløsningen. Mens krystallen roterede, afkølede man
25 den smeltede opløsning yderligere til 820°C med en hastighed på $0,05^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Under denne afkøling dannedes et enkeltkrystallag af sølvthiogallat med en tykkelse på omkring $16\ \mu\text{m}$ på podekrystallen. I dette lag var der mindre end 1% germanium. Ved denne temperatur fjernede
30 man podekrystallen med det påførte germaniumdopede lag fra opløsningen. Man fjernede den også fra vækstkommeret, efter at dette var langsomt afkølet til stuetemperatur, og vaskede underlaget med varmt vand, så eventuelt kaliumchlorid, der fæstede til overfladen, kunne
35 fjernes.

Man dannede derefter ved epitaxisk vægt et nyt lag på podekrystallen med det germaniumdopede lag på sig. Det andet lag indeholdt ikke germanium, men var et

i det væsentlige rent sølvthiogallatlag. For at danne andet lag ophedede man omkring 250 g af en 7,5 mol % sølvthiogallat og 92,5 mol % kaliumklorid blanding til 890°C i en kvartsdigel under en argonatmosfære på 0,07 5 atmosfære. Den smeltede opløsning blev holdt ved denne temperatur i 16 timer, så ingredienserne kunne komme i ligevægt. Man afkølede derefter opløsningen langsomt med en hastighed på 0,5°C pr. min. til 782°C. Ved denne temperatur neddyppede man podekrystallen med sit germaniumdopede lag i den smeltede opløsning. Derefter 10 fortsatte man afkølingen med en hastighed på 0,056°C/min. indtil temperaturen af opløsningen nåede 773°C. Samtidig lod man podekrystallen rotere med en hastighed på 5 o/min. Ved 773°C fjernede man podekrystallen med sine 15 to lag dannet ved epitaxisk vækst fra opløsningen. Man lod krystalunderlaget med sine to lag afkøle langsomt og vaskede det med varmt vand (80°C) i 5 minutter. Der var nu dannet et andet lag med en tykkelse på næsten 18 µm.

Et tredje lag, omkring 16 µm tykt, blev så dannet 20 ved epitaxisk vækst på den ovenfor beskrevne to-lagsstruktur med samme fremgangsmåde som beskrevet i første trin af eksemplet.

Ved mangetrinsfremgangsmåden beskrevet i dette eksempel danner man en struktur, hvor forskellige lag 25 udviser forskellig specifik modstand. Tre-lagsstrukturen dannet i eksemplet var en lav specifik modstand/høj specifik modstand/lav specifik modstand struktur, hvor lagene med lav specifik modstand udviste en specifik modstand på omkring 6×10^7 ohm-cm, og lagene med høj 30 specifik modstand udviste en specifik modstand på omkring 1×10^{12} ohm-cm.

Eksempel 2

Man kan også vækstfremstille både "høje" (rene) 35 og "lave" (germaniumdopede) lag af sølvthiogallat ud fra samme opløsning.

I fase- og vægtsdiagrammet Fig. 1 er region III

AgGaS₂ (s) plus Ge og KCl likvid, hvorimod region II over det eutektiske punkt er AgGaS₂ (s) plus Ge (s) plus KCl likvid. Det følger deraf, at når en opløsning i region III bliver afkølet, begynder AgGaS₂ at udfælde som fast stof. Under denne proces er Ge i opløsningen stadig flydende og vil fordeles på atomar eller molekylær form i den flydende opløsning. I denne region inkorporeres Ge som dopningsmiddel i det voksende krystallag af AgGaS₂. Imidlertid vil i region II både AgGaS₂ og Ge udskilles hver for sig som rene faste stoffer. I region II vil AgGaS₂ udskilles på krystallaget, men Ge, der udskilles som faste krystaller, inkorporeres ikke i det voksende AgGaS₂-lag.

Fremgangsmåden i dette eksempel udnytter vækst af det Ge-dopede lag af AgGaS₂ med lav specifik modstand i region III og vækst af det rene lag af AgGaS₂ med høj specifik modstand i region II.

Man fylder sølvthiogallat, kaliumchlorid og germanium af høj renhed i en kvartsdigel. Sammensætningen af blandingen er således, at sølvthiogallat og germanium tilsammen udgør 37,5 mol % af blandingen og kaliumchlorid de resterende 62,5 mol %. Mol-forholdet af germanium til sølvthiogallat er 1:4. Det første lag, der består af dopet sølvthiogallat, dannes ved vækst under samme betingelser som beskrevet i eksempel 1 ovenfor. Det andet lag ren sølvthiogallat kan man lade vokse frem uden at fjerne pødekrystallen med det germaniumdopede lag fra reaktionskammeret. Man løfter simpelt hen den oven for nævnte struktur op i damprummet over vækstopløsningen, og hele kammeret afkøles med en hastighed på 1-2°C/min., indtil temperaturen af den smeltede opløsning ligger inden for region II. For en 37,5 mol %-blanding af germanium og sølvthiogallat er denne temperatur omkring 770°C. Ved denne temperatur neddyppes pødekrystallen med det germaniumdopede sølvthiogallatlag igen i den smeltede opløsning, som derefter afkøles med en hastighed på 0,05°C/min. Et lag af i det væsentlige ren sølvthiogallat gror frem på det germaniumdopede lag.

Når man når ca. 750°C , fjerner man podedkrytallen med lag af dopede og udopedede sølvthiogallat fra vækstopløsningen. Tykkelsen af det germaniumdopede lag er mellem 25 og 30 μm , og tykkelsen af det i det væsentlige rene sølvthiogallatlag er mellem 15 og 20 μm .

Processen gentages så mange gange som nødvendigt til at danne en sammensætning af vekslende lag med lav og høj specifik modstand.

Beskrivelsen i eksempel 1 repræsenterer den bedste måde at udføre fremgangsmåden med multiple vækst ifølge opfindelsen. Beskrivelsen i eksempel 2 viser en måde at udføre opfindelsen ved hjælp af en enkelt opløsning. Det regulerbare elektro-optiske filter beskrevet ovenfor med reference til fig. 2 kan udnytte mangelagstrukturen dannet ved metoderne nævnt ovenfor. Disse udførelsesformer for opfindelsen kan imidlertid ændres, når man udnytter, hvad der er givet i beskrivelsen og tegningen ovenfor. Det er derfor ikke hensigten at begrænse opfindelsen til udelukkende de udførelsesformer, der er beskrevet. Tværtimod skal opfindelsen dække alle modifikationer, der falder inden for formålet og ideen, som udtrykt i kravene.

P A T E N T K R A V

1. Mangelags elektro-optisk krystallinsk materiale bestående af et antal nabostillede enkeltkrystallag med varierende elektro-optiske egenskaber kendet ved, at nævnte lag er dannet ved epitaxisk vækst fra en smeltet opløsning, der indeholder nævnte elektro-optiske krystallinske materiale og i det mindste ét dopningsmiddel, og at nævnte nabostillede lag varierer i sammensætning fra det i det væsentlige rene nævnte elektro-optiske krystallinske materiale til nævnte elektro-optiske krystallinske materiale med indhold af væsentlige mængder af nævnte mindst ene dopningsmiddel.

2. Materiale ifølge krav 1 kendet ved, at nævnte lag besidder en specifik modstand i området ca. $10^5 - 10^{14}$ ohm-cm.

3. Materiale ifølge krav 2 k e n d e t e g n e t ved, at lag med høj specifik modstand består af sølvthiogallat, og lag med den lavere specifikke modstand består af sølvthiogallat med indhold af et dopningsmiddel, der
5 i det væsentlige udgøres af germanium.

4. Materiale ifølge krav 1 k e n d e t e g n e t ved, at nævnte nabostillede lag veksler mellem lag med en høj specifik modstand i området ca. 10^{12} - 10^{14} ohm-cm og lag med en lav specifik modstand i området ca. 10^5 -
10 10^9 ohm-cm.

5. Materiale ifølge krav 4 k e n d e t e g n e t ved, at lag med høj specifik modstand består af sølvthiogallat, og lag med den lavere specifikke modstand består af sølvthiogallat med indhold af et dopningsmiddel,
15 del, der i det væsentlige udgøres af germanium.

6. Materiale ifølge krav 1 k e n d e t e g n e t ved, at lagene i rækkefølge er dannet ved epitaxisk vækst på et underlag fra en smeltet opløsning af sølvthiogallat i et opløsningsmiddel, der indeholder nævnte
20 i det mindste ene dopningsmiddel, og hvor underlaget afkøles gennem i det mindste to forskellige temperatur-områder, idet der i det ene temperaturområde dannes et lag af i det væsentlige ren sølvthiogallat, og i det andet temperaturområde et lag af sølvthiogallat med ind-
25 hold af nævnte mindst ene dopningsmiddel.

7. Materiale ifølge krav 6 k e n d e t e g n e t ved, at laget bestående af i det væsentlige rene sølvthiogallat besidder en specifik modstand i området ca. 10^{12} - 10^{14} ohm-cm, og laget bestående af sølvthiogallat
30 med indhold af dopningsmiddel besidder en specifik modstand i området ca. 10^5 - 10^9 ohm-cm.

8. Materiale ifølge krav 7 k e n d e t e g n e t ved, at nævnte lag med indhold af dopningsmiddel indeholder germanium.

35 9. Fremgangsmåde til fremstilling af et elektro-optisk materiale med et antal nabostillede enkeltkrystal-lag med varierende elektro-optiske egenskaber k e n d e t e g n e t ved at bestå af:

- (a) tilvejebringelse af en smeltet opløsning af elektro-optisk materiale i et opløsningsmiddel, der indeholder i det mindste et dopningsmiddel, nævnte opløsning vil ved afkøling gennem et første temperaturinterval afsætte det elektro-optiske materiale som en enkeltkrystal i det væsentlige fri for nævnte i det mindste ene dopningsmiddel og ved afkøling gennem i det mindste et yderligere temperaturinterval afsætte det elektro-optiske materiale som en enkeltkrystal med indhold af nævnte i det mindste ene dopningsmiddel.
- (b) anbringelse af et podekrystalunderlag i nævnte smeltede opløsning ved en temperatur inden for et temperaturområde og afkøling af nævnte opløsning, idet temperaturen af denne opretholdes inden for nævnte ene temperaturområde, hvorved der på podekrystalunderlaget dannes et første lag af nævnte enkeltkrystal elektro-optiske materiale, og
- (c) ændring af temperaturen af nævnte opløsning, så den nu befinder sig inden for et andet temperaturområde, og neddykning af nævnte podekrystalunderlag med nævnte første lag herpå i opløsningen, fulgt af langsom afkøling af nævnte opløsning inden for det andet temperaturområde under dannelse af et andet lag enkeltkrystalmateriale med afvigende elektro-optiske egenskaber.
10. Fremgangsmåde ifølge krav 9 k e n d e t e g - n e t ved, at podekrystalunderlaget med første lag herpå først fjernes fra opløsningen, hvorefter opløsningen afkøles til det andet temperaturområde, og podekrystalunderlaget med første lag herpå igen neddyppes i opløsningen.
11. Fremgangsmåde ifølge krav 10 k e n d e t e g - n e t ved, at opløsningen består af en blanding af sølvthiogallat, kaliumchlorid og dopningsmiddel.
12. Fremgangsmåde ifølge krav 11 k e n d e t e g - n e t ved, at dopningsmidlet i det væsentlige består af germanium.

13. Fremgangsmåde ifølge krav 12 k e n d e t e g -
n e t ved, at nævnte lag besidder specifik modstand i
området ca. 10^5 - 10^{14} ohm-cm.

14. Fremgangsmåde ifølge krav 13 k e n d e t e g -
5 n e t ved, at nævnte nabostillede lag skiftevis udgøres
af et lag med høj specifik modstand i området ca. 10^{12} -
 10^{14} ohm-cm og et lag med lav specifik modstand i områ-
det ca. 10^5 - 10^9 ohm-cm.

15. Fremgangsmåde ifølge krav 9 k e n d e t e g -
10 n e t ved, at nævnte pødekystalunderlag holdes i lang-
som rotation under dannelsen af laget.

16. Fremgangsmåde ifølge krav 9 k e n d e t e g -
n e t ved, at trin (b) og (c) gentages, hvorved yderli-
gere lag med skiftende specifik modstand dannes.

15. 17. Fremgangsmåde til fremstilling af et elektro-
optisk materiale med et antal nabostillede enkeltkrystal-
lag med varierende elektro-optiske egenskaber k e n -
d e t e g n e t ved at bestå af:

(a) tilvejebringelse af en smeltet opløsning af elek-
20 tro-optisk materiale i et opløsningsmiddel, der
indeholder i det mindste et dopningsmiddel,
nævnte opløsning vil ved afkøling gennem et før-
ste temperaturinterval afsætte det elektro-opti-
ske materiale som en enkeltkrystal i det væsent-
25 lige fri for nævnte i det mindste ene dopningsmid-
del og ved afkøling gennem i det mindste ét yder-
ligere temperaturinterval afsætte det elektro-
optiske materiale som en enkeltkrystal med ind-
hold af nævnte i det mindste ene dopningsmiddel.

30 (b) anbringelse af et pødekystalunderlag i nævnte
smeltede opløsning og køling af nævnte opløsning
under dannelse på nævnte pødekystalunderlag af
et enkeltkrystallag bestående af elektro-optisk
materiale med indhold af nævnte i det mindste ene
35 dopningsmiddel,

(c) efter dannelse af nævnte enkeltkrystallag en på-
følgende fjernelse af eventuelle rester af mate-
riale fra opløsningen ved vask af nævnte pødekry-

stal med lag af elektro-optisk materiale dannet ved epitaxisk vækst herpå, med et opløsningsmiddel, der er i stand til at opløse nævnte materiale fra opløsningen,

5 (d) efter fjernelse af nævnte materiale fra opløsningen, tilvejebringelse af en anden opløsning af elektro-optisk materiale i et opløsningsmiddel, der indeholder nævnte mindst ene dopningsmiddel, nævnte opløsning vil ved afkøling gennem et nærmere
10 specificeret temperaturinterval afsætte det elektro-optiske materiale som enkeltkrystal, der efter frit valg kan indeholde nævnte i det mindste ene dopningsmiddel.

(e) anbringelse af nævnte podekrystalunderlag med i
15 det mindste et lag dannet ved epitaxisk vækst herpå, i nævnte smeltede opløsning, hvorved der på nævnte epitaxisk voksede lag dannes et følgende lag af enkeltkrystalmateriale med afvigende elektro-optiske egenskaber fra det forrige lag,

20 (f) efter dannelse af nævnte enkeltkrystallag en påfølgende fjernelse af eventuelle rester af materiale fra opløsningen ved vask af nævnte podekrystal med lag af elektro-optisk materiale dannet ved epitaxisk vækst herpå, med et opløsningsmiddel, der er i stand til at opløse nævnte materiale fra opløsningen,

25 (g) gentagelse det nødvendige antal gange af trin (d) til (f), så et elektro-optisk lagdelt materiale med de ønskede elektro-optiske egenskaber kan til-
30 vejebringes.

18. Fremgangsmåde ifølge krav 17 k e n d e t e g -
n e t ved, at nævnte smeltede opløsning består af sølvthiogallat, kaliumchlorid og efter frit valg eventuelt i det mindste ét dopningsmiddel.

35 19. Fremgangsmåde ifølge krav 18 k e n d e t e g -
n e t ved, at nævnte dopningsmiddel i det væsentlige består af germanium.

20. Fremgangsmåde ifølge krav 19 k e n d e t e g -

n e t ved, at nævnte lag besidder specifik modstand i området ca. 10^5-10^{14} ohm-cm.

21. Fremgangsmåde ifølge krav 20 k e n d e t e g -
 5 n e t ved, at nævnte nabostillede lag skiftevis udgøres af et lag med høj specifik modstand i området ca. $10^{12}-10^{14}$ ohm-cm, og et lag med lav specifik modstand i området ca. 10^5-10^9 ohm-cm.

22. Fremgangsmåde ifølge krav 17 k e n d e t e g -
 10 n e t ved, at nævnte podekrystalunderlag og følgende underlag bestående af podekrystallen, og i det mindste ét lag holdes i langsom rotation under dannelse af det første og af de følgende lag.

23. Optisk filter bestående af en første og en
 15 anden polarisator anbragt med en vis afstand langs en given lysvej og med deres gennemgangsretninger for polariseret lys orienteret i et givet vinkelforhold til hinanden;

dobbeltbrydende krystalmedium anbragt i nævnte lysvej
 20 mellem nævnte første og anden polarisator og med sin optiske akse vinkelret på anordninger, hvormed en lysstråle bestående af mange bølgelængder kan dirigeres gennem nævnte første polarisator og nævnte medium langs nævnte lysvej;

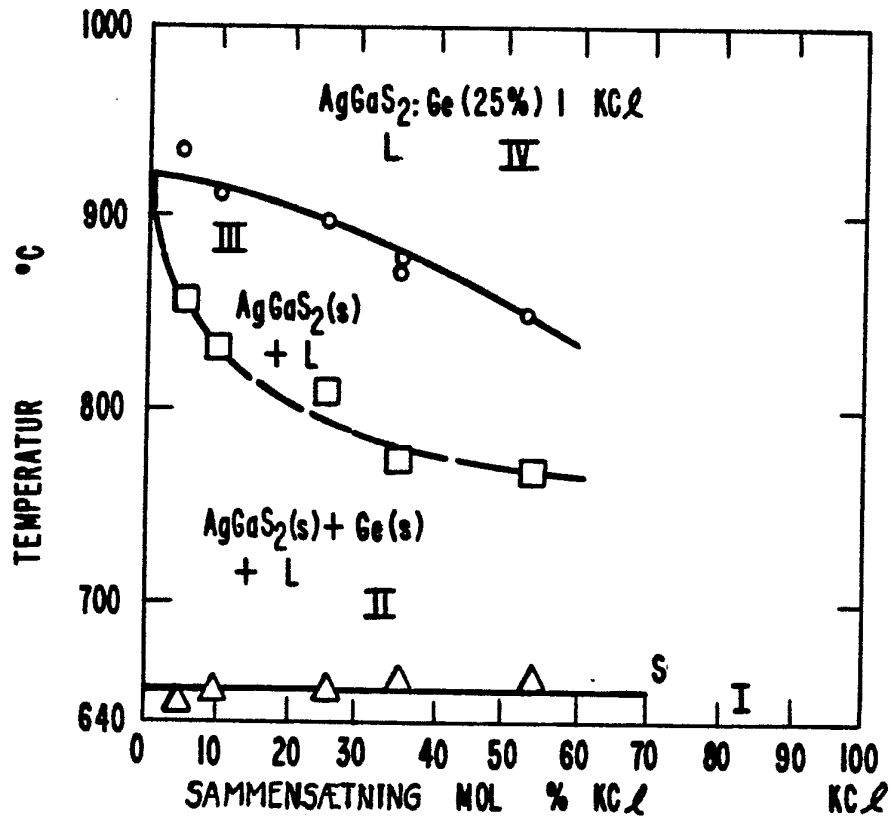
25 anordninger, hvorved man til successive områder af nævnte medium langs lysvejen påfører et elektrisk jævnt strømsfelt, som varierer rumligt langs lysvejen, hvorved der elektro-optisk i nævnte medium genereres en effektiv variation af den optiske akse heri om gennemgangsretningen for nævnte første polarisator i et plan vinkelret på
 30 lysvejen som funktion af afstanden langs lysvejen, med en forud bestemt rumlig variation, således at i det mindste én af bølgelængderne i nævnte lysstråle kan passere nævnte anden polarisator, og i det mindste én anden af
 35 bølgelængderne afvises af anden polarisator,

k e n d e t e g n e t ved, at nævnte dobbeltbrydende krystalmedium udgøres af en mangelagsstruktur af lag af sølvthiogallat dannet ved epi-

taxisk vækst, og hvori sådanne lag skiftevis besidder høj specifik modstand og lav specifik modstand afhængig af indhold af dopningsmiddel.

24. Filter ifølge krav 23, k e n d e t e g n e t
5 ved, at i lagene med høj specifik modstand er denne i området ca. 10^{12} - 10^{14} ohm-cm, og i lagene med lav specifik modstand er denne i området ca. 10^5 - 10^9 ohm-cm.

Fig. 1.



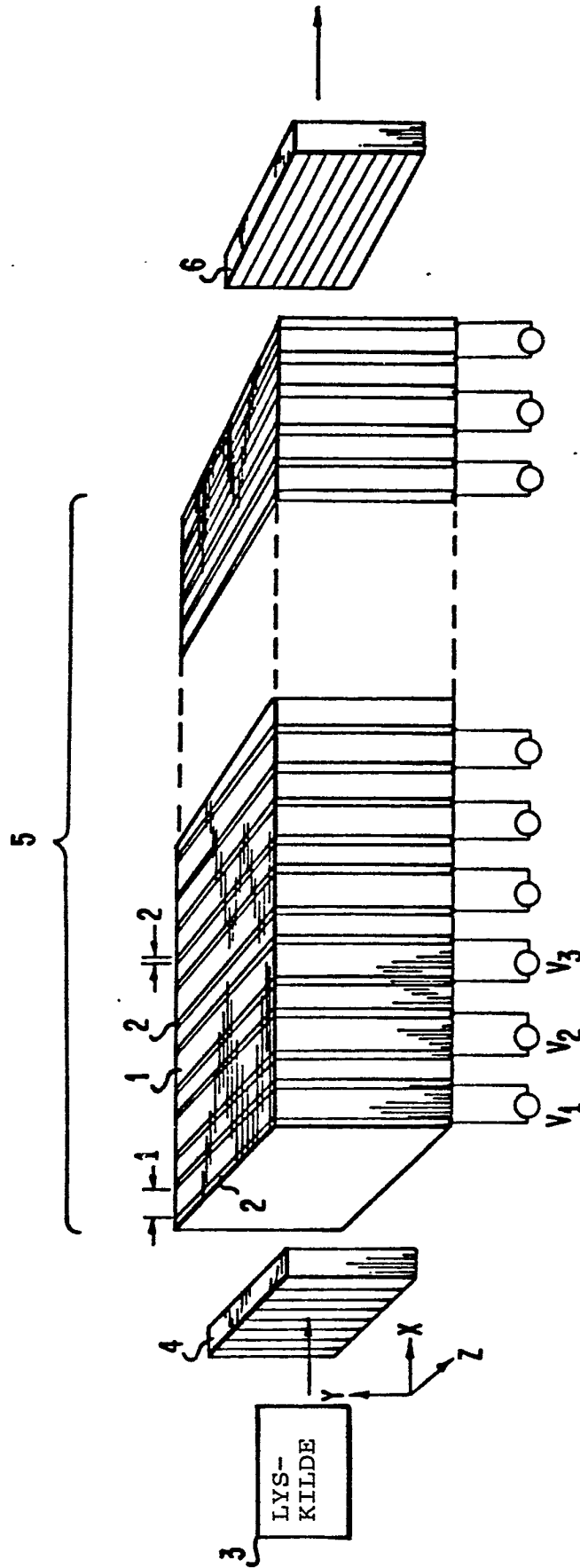


Fig. 2.