

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2472876

СПОСОБ ИЗМЕНЕНИЯ ОБЫКНОВЕННОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НЕЛИНЕЙНОГО КРИСТАЛЛА GaSe

Патентообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Томский государственный университет" (ТГУ) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2011134404

Приоритет изобретения **16 августа 2011 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **20 января 2013 г.**

Срок действия патента истекает **16 августа 2031 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Б.П. Симонов





(51) МПК
C30B 31/00 (2006.01)
C30B 29/46 (2006.01)
H01S 3/16 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011134404/05, 16.08.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 16.08.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.08.2011

(45) Опубликовано: 20.01.2013 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ZHANG H.-Z. et al, SHG phase matching in GaSe and mixed GaSe_{1-x}S_x, x≤0,412, crystals at room temperature, "Optics Express", 2008, vol.16, No.13, p.p.9951-9957. ZHANG H.-Z. et al, AgGaS₂- and Al-doped GaSe Crystals for IR Applications, "Optics Communications", 2011, 284, 1677-1681. Ku, S.A. et al, Physical (см. прод.)

Адрес для переписки:

634050, г.Томск, пр-т Ленина, 36, ТГУ, отдел
 коммерциализации результатов НИОКР,
 Л.Н. Спиваковой

(72) Автор(ы):

Андреев Юрий Михайлович (RU),
 Кох Константин Александрович (RU),
 Ланский Григорий Владимирович (RU),
 Светличный Валерий Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
 учреждение высшего профессионального
 образования "Томский государственный
 университет" (ТГУ) (RU)

(54) СПОСОБ ИЗМЕНЕНИЯ ОБЫКНОВЕННОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ
 НЕЛИНЕЙНОГО КРИСТАЛЛА GaSe

(57) Реферат:

Изобретение относится к технической физике и нелинейной оптике и может быть использовано при создании параметрических преобразователей частоты лазерного излучения в средний инфракрасный (ИК) и терагерцовый (ТГц) диапазоны спектра. Изменение обыкновенного показателя преломления нелинейного кристалла GaSe осуществляют легированием малоразмерным

по отношению к химическому элементу Ga химическим элементом Al в концентрации 0,005-0,05 мас.%. Технический результат изобретения заключается в увеличении показателя преломления для волн обыкновенной поляризации в кристаллах GaSe при минимальных изменениях значения показателя преломления для волн необыкновенной поляризации. 1 табл.

(56) (продолжение):

properties of electrooptical GaSe:Al, "Proceedings - 2010 IEEE Region 8 International Conference on Computational Technologies in Electrical and Electronics Engineering", SIBIRCON - 2010, art. no.555372, p.p.581-583. Tikhomirov A.A. et al, Doped GaSe nonlinear crystals, "Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering", vol.6258, art. no.625809.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C30B 31/00 (2006.01)
C30B 29/46 (2006.01)
H01S 3/16 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011134404/05, 16.08.2011**

(24) Effective date for property rights:
16.08.2011

Priority:

(22) Date of filing: **16.08.2011**

(45) Date of publication: **20.01.2013 Bull. 2**

Mail address:

**634050, g.Tomsk, pr-t Lenina, 36, TGU, otdel
kommertsializatsii rezul'tatov NIOKR, L.N.
Spivakovoj**

(72) Inventor(s):

**Andreev Jurij Mikhajlovich (RU),
Kokh Konstantin Aleksandrovich (RU),
Lanskij Grigorij Vladimirovich (RU),
Svetlichnyj Valerij Anatol'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija "Tomskij
gosudarstvennyj universitet" (TGU) (RU)**

(54) **METHOD OF CHANGING NORMAL REFRACTION INDEX OF NONLINEAR GaSe CRYSTAL**

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: invention can be used when making parametric frequency converters of laser radiation in the middle infrared and terahertz spectral range. The normal refraction index of a nonlinear GaSe crystal is changed by doping with chemical element Al with a small size compared to

the chemical element Ga in concentration of 0.005-0.05 wt %.

EFFECT: increasing refraction index for normal polarisation waves in GaSe crystals with minimal changes in the refraction index for unusual polarisation waves.

1 tbl

RU 2 4 7 2 8 7 6 C 1

RU 2 4 7 2 8 7 6 C 1

Изобретение относится к технической физике и нелинейной оптике и может быть использовано при создании параметрических преобразователей частоты лазерного излучения в средний инфракрасный (ИК) и терагерцовый (ТГц) диапазоны спектра.

Известен способ изменения обыкновенного показателя преломления нелинейного кристалла селенида галлия (GaSe), который включает легирование большемерными изовалентными (по отношению к атомам химического элемента Ga) атомами химического элемента индия (In), образующими с атомами второго химического элемента (Se) изоструктурное химическое соединение селенид индия (InSe), а соединения GaSe и InSe - изоструктурный твердый раствор $Ga_{1-x}Ir_xSe$ [1]. Легированный индием кристалл селенида галлия (GaSe:In) сохраняет в основном все физические свойства кристаллов GaSe, в том числе структурные, и возможности использования в составе параметрических преобразователей частоты, улучшает механические свойства и увеличивает эффективность преобразования частоты в среднем ИК-диапазоне за счет улучшения оптических свойств [1, 2]. Недостатком кристаллов GaSe:In является слабая зависимость обыкновенного показателя преломления от уровня легирования и ограниченный деградацией структурных и оптических свойств предельный уровень легирования, что ограничивает и возможности дополнительного увеличения эффективности параметрического преобразования частоты путем угловой подстройки к оптимальному углу фазового синхронизма подбором уровня легирования. Диапазон угловой подстройки изменением уровня легирования индием ограничен пределами $0,5-2^\circ$ [1].

Известен способ изменения обыкновенного показателя преломления нелинейного кристалла селенида галлия (GaSe), который включает легирование большемерными и изовалентными (по отношению к атомам химического элемента Se) атомами телура (Te), образующими с атомами первого химического элемента галлия (Ga) химическое соединение теллурид галлия (GaTe), а соединения GaSe и GaTe - изоструктурный твердый раствор $GaSe_{1-x}Te_x$ [3]. Кристалл селенида галлия легированный телуром (GaSe:Te) сохраняет многие физические свойства кристаллов GaSe, в том числе структурные, и возможности использования в составе параметрических преобразователей частоты несколько улучшает механические свойства и увеличивает эффективность преобразования частоты в терагерцовый диапазон спектра за счет улучшения оптических свойств [3]. Недостатком кристаллов GaSe:Te является низкий допустимый уровень легирования телуром, ограниченный деградацией структурных и оптических свойств с увеличением легирования, что уменьшает эффективность параметрического преобразования частоты, в частности генерации терагерцового излучения методом оптического выпрямления, при высоких уровнях легирования [3]. Другими недостатками этого кристалла являются существенное уменьшение значений показателей преломления для волн обыкновенной поляризации n_o с увеличением уровня легирования, что ограничивает возможности реализации параметрических преобразователей частоты и не позволяет реализовать подстройку под оптимальное направление фазового синхронизма [3, 4].

Известен способ изменения обыкновенного показателя преломления нелинейного кристалла селенида галлия (GaSe) легированием соразмерным и изовалентным (по отношению к атомам химического элемента Se) атомами химического элемента серы (S), образующими изоструктурное химическое соединение с галлием (GaS), а соединения GaSe и GaS - изоструктурный твердый раствор $GaSe_{1-x}S_x$, выбранный в качестве прототипа. Легированный серой кристалл галлий селен (GaSe:S) сохраняет все основные физические свойства кристаллов GaSe, в том числе структурные, до

высокого уровня легирования (равного содержания атомов селена и серы), чтократно увеличивает эффективность параметрического преобразования частоты в пределах среднего ИК-диапазона за счет расширения возможности оптимизации условий фазового синхронизма путем выбора уровня легирования, приводящего к сдвигу кривых фазового синхронизма в коротковолновую сторону, а также за счет улучшения оптических свойств, и улучшает механические свойства [5]. Недостатком кристаллов GaSe:S является уменьшение значения показателя преломления для волн обыкновенной поляризации n_o в терагерцовом диапазоне спектра, что снижает возможности реализации и дополнительного увеличения эффективности параметрического преобразования частоты в терагерцовый диапазон спектра путем угловой подстройки к оптимальному углу фазового синхронизма подбором уровня легирования [4, 5].

Задачей, на которую направлено настоящее изобретение, является увеличение показателя преломления для волн обыкновенной поляризации n_o в кристаллах GaSe при минимальных изменениях значения показателя преломления для волн необыкновенной поляризации n_e . Технический результат - увеличение показателя преломления для волн обыкновенной поляризации при квазификсированном значении показателя преломления для волн необыкновенной поляризации. Увеличение обыкновенного показателя преломления легированием в концентрации 0,001-0,05 мас.% алюминия, способствующее улучшению возможностей реализации и увеличению эффективности параметрического преобразования частоты в терагерцовый диапазон спектра за счет появления возможности оптимизации условий фазового синхронизма выбором уровня легирования в широких пределах.

Указанный технический результат при осуществлении изобретения достигается тем, что в известном способе изменения показателей преломления, который включает легирование слоистых кристаллов GaSe соразмерными атомам химического элемента селена атомами химического элемента серы, образующими изоструктурное химическое соединение GaS, а химические соединения GaSe и GaS - изоструктурный твердый раствор $GaSe_{1-x}S_x$, в качестве легирующей добавки выбирают малоразмерные по отношению к атомам химического элемента галлия атомы химического элемента алюминия (Al). Атомы алюминия не образуют изоструктурного соединения с селеном (AlSe). Химическое соединение GaSe и химическое соединение AlSe не образуют твердого раствора. Эти факторы обеспечивают иной прототипу результат легирования. При легировании, не образуя твердого раствора, малоразмерные атомы алюминия внедряются в межузлия и интеркалируют в межслоевое пространство, образуя сильные ковалентные связи типа «гость-гость» цепного типа в направлении, ортогональном слоям роста (оптической оси), что, наряду с малоразмерностью атомов алюминия, приводит к увеличенной плотности упаковки кристалла GaSe:Al в направлении оптической оси и росту показателя преломления обыкновенной волны. Радикальное увеличение твердости кристаллов GaSe:Al [6] в направлении оптической оси подтверждает это.

Пример осуществления изобретения

Для изменения обыкновенного показателя преломления нелинейного кристалла селенида галлия в закладку при синтезе исходного поликристаллического материала дополнительно добавлялся легирующий химический элемент алюминий в концентрациях 0,005-0,05% мас. Далее из полученного поликристаллического материала вертикальным методом Бриджмена выращивался нелинейный кристалл GaSe:Al.

В таблице приведены значения изменения показателей преломления нелинейного кристалла GaSe в терагерцовом диапазоне спектра на частоте 1 ТГц при различных уровнях легирования Al в сравнении с нелегированным кристаллом GaSe и прототипом - кристаллом GaSe, легированным S.

Литература

1. Z.-S.Feng, Z.-H.Kang, F.-G.Wu, J.-Yu.Gao, Yu.Jiang, H.-Z.Zhang, Yu.M.Andreev, G.V.Lanskii, V.V.Atuchin, T.A.Gavrilova. SHG in doped GaSe:In crystals // Optics Express. 2008. V.16, №13. P.9978-9985.
2. D.R.Suhre, N.B.Singh, and V.Balakrishna, N.C.Fernelius and F.K.Hopkins. Improved crystal quality and harmonic generation in GaSe doped with indium // Optics Letters. 1997. V.22, No.11. P.775-777.
3. S.-A.Ku, W.-C.Chu, C.-W.Luo, Yu.Andreev, G.Lanskii, A.Shaiduko, T.Izaak, V.Svetlichnyi. Optimal Te-doping in GaSe for non-linear applications // Optics Express, 2012, V.20, No.5, P.5029-5037.
4. S.Yu.Sarkisov, M.M.Nazarov, A.P.Shkurinov, O.P.Tolbanov. GaSe_{1-x}S_x and GaSe_{1-x}Te_x solid solutions for terahertz generation and detection / Proc. of the 34th Int. Conf. on Infrared, Millimeter and Terahertz wave (IRMMW-THz-2009). Busan, Korea, 2009. Paper M1A02.0370. IEEE catalog # CFP091MM-CDR. ISBN 978-1-4244-5417.
5. H.-Z.Zhang, Z.-H.Kang, Yu.Jiang, J.-Yu.Gao, F.-G.Wu, Z.-S.Feng, Yu.M.Andreev, G.V.Lanskii, A.N.Morozov, E.I.Sachkova, S.Yu.Sarkisov. SHG phase matching in GaSe and mixed GaSe_{1-x}S_x, x≤0.412, crystals at room temperature // Optics Express. 2008. V.16, №13. P.9951-9957.
6. Л.-М.Жанг, Д.Гуо, Д.-Д.Ли, Д.-Д.Се, Ю.М.Андреев, В.А.Горобец, В.В.Зуев, К.А.Кох, Г.В.Ланский, В.О.Петухов, В.А.Светличный, А.В.Шайдуко, Измерение дисперсионных свойств GaSe_{1-x}S_x в терагерцовом диапазоне // ЖПС. 2010.77.6, С.916-922.

Значения показателей преломления и двулучепреломления в нелинейных кристаллах GaSe, GaSe _{0,74} S _{0,26} и GaSe:Al			
Кристалл	n _o	n _e	B
GaSe	3,245	2,475	0,770
GaSe _{0,74} S _{0,26}	3,020	2,240	0,780
GaSe:Al (0,005 мас.%)	3,255	2,475	0,780
(0,01 мас.%)	3,280	2,475	0,805
(0,02 мас.%)	3,315	2,475	0,840
(0,05 мас.%)	3,450	2,465	0,985
n _o - обыкновенный показатель преломления, n _e - необыкновенный показатель преломления, B - двулучепреломление.			

Формула изобретения

Способ изменения обыкновенного показателя преломления нелинейного кристалла GaSe легированием, отличающийся тем, что легирование осуществляется малоразмерным по отношению к химическому элементу Ga химическим элементом Al в концентрации 0,005-0,05 мас.%.
50