



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **102557** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
C30B 11/00

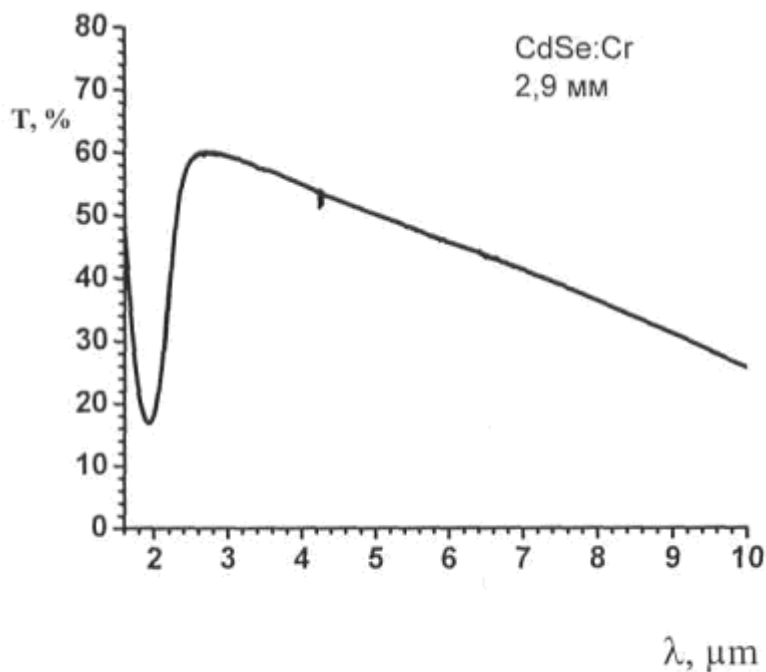
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2015 03142	(72) Винахідник(и): Капустник Олексій Костянтинович (UA), Коваленко Назар Олегович (UA), Герасименко Андрій Спартакович (UA)
(22) Дата подання заявки: 06.04.2015	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.11.2015	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, пр. Леніна, 60, м. Харків, 61001 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.11.2015, Бюл.№ 21	

(54) МОНОКРИСТАЛІЧНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ СЕЛЕНІДУ КАДМІЮ, ЛЕГОВАНОГО ІОНАМИ ХРОМУ

(57) Реферат:

Монокристалічний матеріал на основі селеніду кадмію, легованого іонами хрому, додатково містить акцепторну домішку срібла у концентрації $1 \div 8 \times 10^{-3}$ мас. %.



Фиг. 1

UA 102557 U

Корисна модель належить до області вирощування монокристалів і може бути використана в лазерному приладобудуванні, зокрема для виготовлення активних елементів лазерів середнього інфрачервоного (ІЧ) діапазону з перестроюванням частоти.

Створення компактних лазерів з перестроюванням частоти, ефективно працюючих при кімнатних температурах в середньому ІЧ діапазоні, спричиняє великий інтерес для вирішення чисельних наукових і практичних задач. До основних областей використання таких лазерів належать: екологічний моніторинг складу газів в навколишньому середовищі, оптичні системи зв'язку, спектроскопічні та фотохімічні дослідження. У зв'язку з цим особливий інтерес для створення активних елементів твердотільних інфрачервоних лазерів з перестроюванням частоти викликають кристали халькогенідів з домішкою перехідних металів і, зокрема, з домішкою іонів хрому Cr^{2+} , завдяки їх надійності, високому к.к.д., простоті та компактності.

Відомий монокристалічний матеріал на основі селеніду цинку, легованого ізовалентною домішкою хрому, $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, при чому вміст хрому складає $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [M.E. Doroshenko, P. Koranda, H. Jelínková, J. Šulc, M. Němec, T.T. Basiev, V.K. Komar, A.S. Gerasimenko, V.M. Puzikov. Cr:ZnSe prism for broadly tunable mid-infrared laser radiation generation. Laser Phys. Lett. - 2007. - Vol. 4, Issue 7. - P. 503-506.]. Вказаний матеріал призначений для виготовлення активних елементів лазерів середнього ІЧ діапазону з перестроюванням частоти. Максимум смуги люмінесценції спостерігається при $\lambda = 2,44 \text{ мкм}$, а ККД становить $\sim 31 \%$.

Відомий монокристалічний лазерний матеріал на основі селеніду кадмію, активованого іонами хрому $\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$, вирощений за методом осадження з парової фази на монокристалічну затравку [Kozlovsky, V.I., Akimov, V.A., Frolov, M.P., Korostelin, Yu. V., Landman, A.I., Martovitsky, V.P., Mislavskii, V.V., Podmar'kov, Yu. P., Skasyrsky, Ya. K. and Voronov, A.A. (2010), Room-temperature tunable mid-infrared lasers on transition-metal doped II-VI compound crystals grown from vapor phase. Phys. Status Solidi B, 247: 1553-1556]. На даних кристалах отримані високі генераційні характеристики: ККД $\sim 55 \%$, а вихідна потужність досягала значення $1,7 \text{ Вт}$. Максимум смуги люмінесценції спостерігається при $\lambda = 2,65 \text{ мкм}$.

Однак недоліком даного матеріалу є його висока собівартість, за рахунок низької швидкості вирощування (приблизно $0,01 \text{ мм/год.}$) у порівнянні з більш технологічним методом Бриджмена ($\sim 1,5 \text{ мм/год.}$).

Відомий монокристалічний лазерний матеріал на основі селеніду кадмію, активованого іонами хрому $\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$, вирощений за методом Бриджмена [Дослідження впливу домішкового складу кристалів сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ на їх експлуатаційні характеристики, розробка шляхів підвищення чистоти цих сполук та отримання високоякісних кристалів для лазерної та радіаційної техніки: Звіт про НДР / Інститут монокристалів НАНУ; керівник НДР Коваленко Н.О. - Харків, 2014. - 68 с. - № держреєстрації 0112U000780. - Інв. № 0215U004082.]. Однак вивчення електричних та оптичних властивостей показало низький рівень питомого електричного опору даного матеріалу, що свідчить про високу концентрацію рівноважних носіїв заряду. В свою чергу це призводить до значних оптичних втрат в області люмінесценції іонів хрому та унеможливорює досягнення порогу генерації.

Прототипом по сукупності загальних ознак вибрано останній із наведених аналогів.

В основу корисної моделі поставлено задачу отримання більш дешевого монокристалічного матеріалу високої оптичної якості на основі селеніду кадмію, легованого хромом, для активних елементів лазерів середнього ІЧ діапазону з перестроюванням частоти, при збереженні властивостей матеріалу, що забезпечують його високі експлуатаційні характеристики.

Рішення поставленої задачі забезпечується тим, що монокристалічний матеріал на основі селеніду кадмію, легованого хромом, відповідно до корисної моделі, додатково містить домішку срібла у концентрації $1 \div 8 \cdot 10^{-3} \text{ мас. \%}$.

Кристали селеніду кадмію, що вирощуються по методу Бриджмена під високим тиском інертного газу, мають високу концентрацію власних дефектів, що є причиною високої концентрації рівноважних носіїв заряду та високої провідності n-типу. Структура електронної оболонки срібла (5S1) обумовлює акцепторний тип цієї домішки. Як показали наші дослідження, введення акцептора у концентрації $1 \div 8 \cdot 10^{-3} \text{ мас. \%}$ призводить до компенсації власної електронної провідності кристалів селеніду кадмію, зниження концентрації рівноважних носіїв та, таким чином, до підвищення питомого опору. Дослідження оптичних властивостей в ІЧ-області спектра показали зростання оптичного пропускання у всьому досліджуваному діапазоні довжин хвиль.

Введення срібла в меншій кількості не спричиняє достатнього ефекту компенсації власної електронної провідності CdSe, а концентрація більша за вказану недоцільна, оскільки призводить до підвищення концентрації центрів розсіювання в об'ємі кристала, тим самим збільшує оптичні втрати та зменшує ефективність лазерної генерації.

В таблиці наведені експлуатаційні характеристики матеріалу $\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$, легованого акцепторною домішкою срібла у порівнянні з аналогами та прототипом.

На кресленні наведені спектри оптичного пропускання монокристалів $\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$ в ІЧ діапазоні спектра з легуючою домішкою Ag (Фіг. 2) та без неї (Фіг. 1).

- 5 Помітна смуга поглинання з максимумом на довжині хвилі 1,91 мкм, яка відповідає внутрішньоцентровому електронному переходу $5T_2 \rightarrow 5E$ в іонах Cr^{2+} . На Фіг. 1 можна бачити, що в області люмінесценції іонів хрому (2-3,6 мкм) висока концентрація носіїв заряду в нелегованому сріблом кристалі призводить до оптичних втрат, що підвищує поріг генерації за межі технічних можливостей джерела накачування.

10

Таблиця

Параметр	$\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$	$\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe-PVT}$	$\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$	$\text{Ag}:\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$
Швидкість вирощування, мм/год.	1,5	0,01	1,5	1,5
Концентрація активної домішки, см^{-3}	$\leq 3 \cdot 10^{19}$	$\sim 10^{18}$	$\leq 3 \cdot 10^{19}$	$\leq 3 \cdot 10^{19}$
Максимум довжини хвилі смуги поглинання, мкм	1,78	1,91	1,91	1,91
Максимум довжини хвилі смуги люмінесценції, мкм	2,44	2,65	2,65	2,65
Питомий опір, Ом·см	$\sim 10^{12}$	$\sim 10^{10}$	$\sim 10^3$	$\sim 10^{10}$

Монокристалічний матеріал, що заявляється, отримують відомим розплавним методом (вертикальний метод Бриджмена) при надлишковому тиску інертного газу.

- 15 Для отримання монокристалу $\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$ діаметром 40 мм беруть 600 г сполуки CdSe , в яку додано 20 мг металічного срібла та 20 мг металічного хрому. Суміш ретельно перемішують і отриману шихту завантажують в графітовий тигель, котрий розташовують в ростовій печі. Потім вирощування кристалів проводять за стандартною методикою вертикального методу Бриджмена, в процесі вирощування підтримують надлишковий тиск Ar над розплавом. За допомогою електромеханічної системи протяжки тигель протягують крізь гарячу зону
- 20 (температура якої становить 1280 °C), в котрій відбувається плавлення шихти. Масовий вихід отриманого кристала становить не менш 50 % по відношенню до маси завантаженої шихти.

З врахуванням втрат на обробку, з вирощеного злитку можливо виготовити ~ 50 кристалографічно орієнтованих активних елементів з розмірами $5 \times 4 \times 8$ мм.

- 25 Запропонований матеріал є більш доступним у порівнянні з аналогами тому, що процес його отримання має значно меншу собівартість. Вихідний об'єм отриманого матеріалу є більшим ніж у кристала вирощеного за методом PVT, що дає можливість виробляти більшу кількість активних елементів з одного кристалу. Використання активних елементів на основі (Ag, Cr): CdSe дозволить зменшити вартість виготовлення лазерів середнього ІЧ діапазону з перестроюванням частоти генерації, що, в свою чергу, суттєво збільшує доступність лазерів на основі даних матеріалів в медицині, в спектроскопічних дослідженнях, в оптичних системах
- 30 зв'язку, а також при екологічному моніторингу складу газів в навколишньому середовищі.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 35 Монокристалічний матеріал на основі селеніду кадмію, легованого іонами хрому, який **відрізняється** тим, що додатково містить акцепторну домішку срібла у концентрації $1 \div 8 \cdot 10^{-3}$ мас. %.

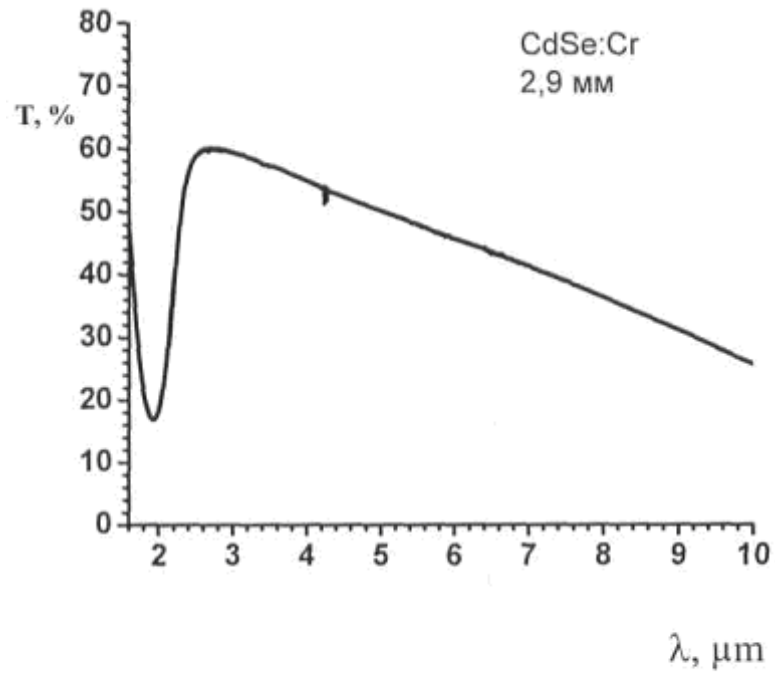


Fig. 1

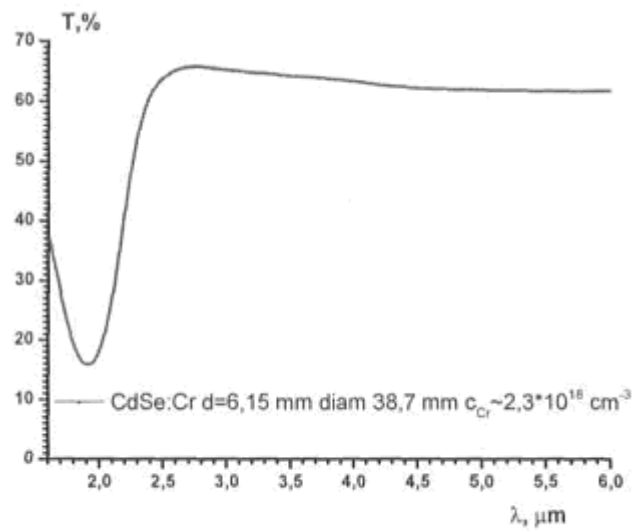


Fig. 2

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601