

На правах рукописи

Родин Сергей Александрович

**ДИФФУЗИОННОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ CVD-ZnSe
ИОНАМИ Cr²⁺**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии высококичистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук (ИХВВ РАН)

Научный руководитель: **Гавришук Евгений Михайлович**, доктор химических наук, зав. лабораторией ФГБУН Института химии высококичистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук (ИХВВ РАН)

Официальные оппоненты: **Фомичев Сергей Викторович**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Асабина Елена Анатольевна, кандидат химических наук, доцент ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Защита состоится «5» июня 2018 г. в 12 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/816> и в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Автореферат разослан « » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.166.08
кандидат химических наук

Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Халькогениды цинка, легированные переходными металлами, в последнее время привлекают внимание исследователей, разрабатывающих лазеры среднего ИК – диапазона. Большой интерес представляет область от 2 до 3 мкм, в которой локализованы полосы селективного поглощения в спектрах пропускания биологических тканей и некоторых газов [1]. Такие лазерные устройства используются в молекулярной спектроскопии, лазерной хирургии, приборах для мониторинга окружающей среды, оптических средствах связи, а также для генерации фемтосекундных импульсов. Наиболее перспективным материалом активной среды для генерации излучения в данном диапазоне длин волн, является селенид цинка, легированный хромом.

Существуют различные методы получения селенида цинка, легированного переходными металлами: выращивание из расплава [2], осаждение из паровой фазы [3], горячее прессование [4] и диффузионное легирование [5]. Каждый из них обладает своими достоинствами и недостатками, однако наиболее простым и эффективным является диффузионное легирование. Основное преимущество данного метода заключается в возможности легирования селенида цинка, полученного химическим осаждением из газовой фазы (CVD), обладающего лучшими характеристиками по чистоте и оптическому качеству. Такие кристаллы демонстрируют высокие лазерные характеристики [6].

На сегодняшний день лидерами в производстве лазерных устройств на легированных хромом халькогенидах цинка является американская компания «IPG Photonics», однако используемая компанией технология диффузионного легирования в литературе не описана. В России также проводятся исследования по разработке лазерных элементов на основе ZnSe:Cr^{2+} , но отечественная технология таких элементов отсутствует.

Для выбора оптимальных условий диффузионного легирования необходимо изучение процесса диффузии. Подобные исследования были проведены как для монокристаллического [5, 7], так и поликристаллического селенида цинка [5, 8]. Анализ литературных данных выявил зависимость диффузии хрома от условий проведения легирования, микроструктуры и степени дефектности исходных кристаллов селенида цинка. Значительное влияние на формирование дефектов в материале оказывают способ получения и условия отжига. Поэтому для разработки воспроизводимой методики получения селенида цинка, легированного хромом, необходимо исследовать влияние условий получения ZnSe:Cr^{2+} на диффузию ионов хрома.

Целью данной работы явилась разработка физико-химических основ процессов, протекающих при высокотемпературном диффузионном легировании CVD-ZnSe ионами Cr^{2+} , как способа создания лазерных элементов для генерации излучения в области 2-3 мкм. Для достижения указанной цели в работе решались следующие задачи:

- ✓ разработка методики диффузионного легирования поликристаллического CVD-ZnSe ионами Cr^{2+} до 8.5×10^{19} ат./см⁻³;
- ✓ разработка экспрессной методики определения профилей концентрации ионов Cr^{2+} в селениде цинка после диффузионного легирования;
- ✓ определение влияния температуры и атмосферы легирования на формирование микроструктуры образцов CVD-ZnSe:Cr²⁺;
- ✓ исследование влияния температуры и атмосферы легирования на механизм диффузии ионов Cr^{2+} в CVD-ZnSe;
- ✓ определение оптимальных условий легирования CVD-ZnSe ионами хрома и создание оптических элементов с заданными характеристиками на его основе.

Научная новизна работы

Впервые исследовано влияние ионов Cr^{2+} , диффундирующих в CVD-ZnSe в процессе высокотемпературного отжига, на скорость роста зерен. Определены энергетические характеристики процессов твердофазной рекристаллизации CVD-ZnSe при диффузионном легировании ионами Cr^{2+} в атмосфере аргона и парах матричных компонентов.

Проведено исследование влияния атмосферы отжига на диффузию хрома в CVD-ZnSe. Показано, что отжиг в парах цинка увеличивает глубину диффузии хрома в 3 – 4 раза по сравнению с отжигом в аргоне. Впервые определены значения коэффициента диффузии хрома в CVD-ZnSe в интервале температур 900 – 1100°C при отжиге в парах цинка.

Практическая значимость работы

Разработана методика диффузионного легирования CVD-ZnSe ионами Cr^{2+} , позволяющая воспроизводимо получать оптические элементы с заданной концентрацией и профилем распределения хрома и использовать их в качестве рабочих тел лазеров с высокими характеристиками.

Разработана экспрессная методика определения концентрационного профиля ионов Cr^{2+} в селениде цинка, основанная на измерении оптического поглощения материала на длине волны 1.908 мкм, с использованием YLF:Tm³⁺-лазера в качестве источника излучения, и обработке полученных данных.

Проведена оценка влияния концентрации хрома в селениде цинка на эффективность лазерной генерации. Определена оптимальная концентрация хрома в кристаллах CVD-ZnSe:Cr^{2+} , полученных методом диффузии и используемых в качестве активной среды для лазеров с импульсно-периодической накачкой на длине волны 1.908 мкм.

Основные положения, выносимые на защиту

Методика диффузионного легирования CVD-ZnSe ионами Cr^{2+} , позволяющая воспроизводимо получать оптические элементы с содержанием легирующего компонента в диапазоне $1 \times 10^{17} - 8.5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и заданным профилем его распределения по объему образца.

Методика определения концентрационного профиля ионов Cr^{2+} , основанная на получении и обработке данных по оптическому поглощению материала на длине волны 1.908 мкм, с использованием YLF:Tm^{3+} -лазера в качестве источника излучения.

Результаты исследования влияния атмосферы отжига на величину эффективного коэффициента диффузии ионов Cr^{2+} в CVD-ZnSe и рассчитанные значения энергии активации при отжиге в атмосфере аргона и парах цинка. Механизм ускоренной диффузии хрома в CVD-ZnSe в интервале температур 900–1100°C при отжиге в парах цинка.

Экспериментальные данные о зависимости среднего размера зерна от температуры, времени и атмосферы отжига при диффузионном легировании CVD-ZnSe ионами Cr^{2+} .

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на: 15th International Conference on Laser Optics. 2012 (25 – 29 June, St.Petersburg, Russia), 2-ом Симпозиуме «Новые высокочистые материалы» 2013 (29 – 30 октября, г. Нижний Новгород), 2-ой Международной конференции «Высокочистые материалы: получение, применение, свойства» 2013 (17 – 20 сентября, Харьков), XV конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» 2015 (26 – 29 мая, Нижний Новгород).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 9 работ в ведущих рецензируемых международных журналах, рекомендованных ВАК, 1 патент и 6 тезисов докладов на конференциях.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует специальности физическая химия 02.00.04 в части п. 5 «изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» и п. 11 «физико-химические основы процессов химической технологии».

Надежность и достоверность результатов исследования основана на статистической значимости экспериментальных данных, полученных с помощью современных методов исследования диффузионных профилей и микроструктуры, таких как ИК-Фурье спектроскопия, вторично-ионная масс-спектрометрия и оптическая микроскопия, а также исследованием более 100 образцов CVD-ZnSe:Cr²⁺, легированных при различных условиях.

Легированные образцы CVD-ZnSe:Cr²⁺ испытаны в качестве рабочих тел лазеров с высокими характеристиками, что подтверждает надежность и достоверность проведенных исследований.

Личный вклад автора

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение 6 лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач исследований, в проведении экспериментов, обсуждении и обработке результатов и формулировании выводов.

Разработка методики лазерного сканирования и исследование генерационных свойств проводились совместно с сотрудниками кафедры квантовой радиофизики ННГУ к.ф.-м.н. Савикиным А.П., к.ф.-м.н. Еремейкиным О.Н. и Егоровым А.С.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 129 страницах печатного текста и состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа содержит 70 рисунков и 13 таблиц. Список цитируемой литературы включает 146 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования. Отмечена научная новизна и практическая значимость достигнутых результатов.

В первой главе, являющейся литературным обзором, рассматривается процесс диффузии ионов переходных металлов в селениде цинка и

экспериментальные методы его исследования. Приведены значения коэффициента диффузии Cr^{2+} в ZnSe , полученные для различных методик диффузионного легирования. Рассматривается механизм ускоренной диффузии по границам зерен в поликристаллах, а также обсуждается процесс твердофазной рекристаллизации поликристаллических материалов в процессе высокотемпературной обработки.

Во второй главе, являющейся экспериментальной частью, дано описание исходных образцов CVD-ZnSe , представлена методика диффузионного легирования поликристаллов ионами Cr^{2+} , и описаны методики изучения оптических свойств и микроструктуры легированных образцов.

Способ диффузионного легирования включал в себя несколько последовательных стадий. На первом этапе полированные образцы CVD-ZnSe помещались в вакуумную установку ВУ-1А для нанесения пленки хрома на их поверхность методом электронно-лучевого испарения. Толщина пленки составляла около 1 мкм. На втором этапе образцы селенида цинка с нанесенной пленкой металла помещались в кварцевые ампулы. Для отжига в парах матричных компонентов в ампулу помещалась навеска цинка или селена создающая давление паров равное 1 атм. при заданной температуре отжига. Для удобства запаивания, на ампулах кислородно-водородной горелкой делалась перетяжка на расстоянии 150 мм от образца. На третьем этапе ампулы с образцами вакуумировались и 6-7 раз промывались аргоном для удаления сорбированных газов с поверхности образцов (рисунок 1). После этого ампулы с навеской цинка или селена вакуумировались, а ампулы без навески матричных компонентов заполнялись аргоном, создающим давление инертного газа равное 1 атм. при заданной температуре отжига. Затем ампулы с образцами отпаивались кислородно-водородной горелкой на месте перетяжки. На заключительном этапе ампулы с образцами помещались в печь с резистивным нагревом «Термокерамика» ТК.4-1250.Л.1Ф.

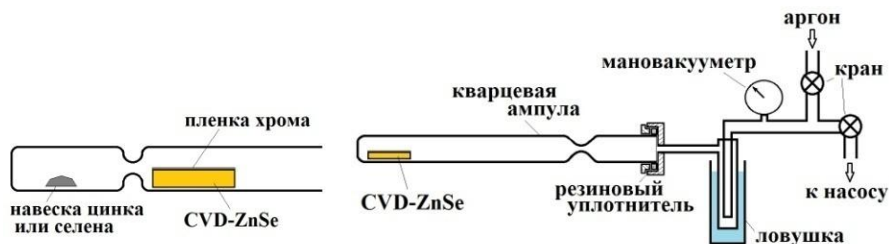
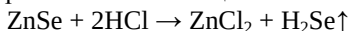


Рисунок 1. Схема установки для промывки и запаивания кварцевых ампул.

Высокотемпературный отжиг проводился в интервале температур 900–1100°C, максимальное время отжига составляло 360 ч. После отжига образцы извлекались из ампул, механически шлифовались и полировались.

Спектры пропускания образцов в области 1.33 – 25 мкм были зарегистрированы на ИК-фурье спектрометре «Tensor 27» фирмы Bruker. Образцы закреплялись в держателе с диафрагмой диаметром 5 мм.

Определение среднего размера зерна проводили методом оптической микроскопии. Микроструктуру полированных образцов ZnSe и ZnSe:Cr²⁺ выявляли химическим травлением в кипящей соляной кислоте:



После травления на поверхности образца создается микрорельеф вследствие неодинаковой глубины протравливания структурных составляющих. Микроскопический анализ структуры поверхности проводился на оптическом микроскопе «Ахиоплан-2» с цифровой камерой. Средний размер зерна определялся методом секущих.

Определение концентрационных профилей ионов Cr²⁺ в легированных образцах селенида цинка проводили на установке лазерного сканирования (рисунок 2). Образцы закрепляли в держатель, оборудованный автоматизированным линейный микротранслятором Standa, который перемещал исследуемые поликристаллы перпендикулярно падающему излучению с шагом 10 мкм.

Сканирование образцов осуществлялось двумя способами. В первом случае плоскопараллельные пластинки сканировались лазерным лучом перпендикулярно направлению диффузионного потока (рисунок 3а). В этом случае концентрация диффузанта постоянна вдоль хода лазерного луча, и интенсивность излучения прошедшего через образец может быть выражена формулой (1):

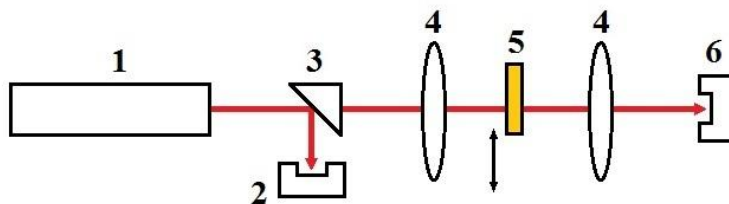


Рисунок 2. Схема установки для лазерного сканирования селенида цинка на длине волны 1.908 мкм. 1 – YLF:Тm³⁺-лазера (1908 нм); 2 – измеритель мощности Gentec-EO UP12E-10S-H5; 3 – призма; 4 – линза; 5 – образец CVD-ZnSe:Cr²⁺; 6 – измеритель мощности Thorlabs S302C.

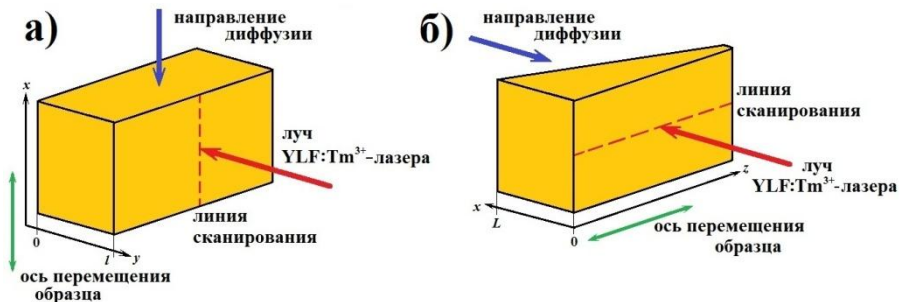


Рисунок 3. Схемы сканирования образцов: а) перпендикулярно потоку диффузии; б) против потока диффузии.

$$I(x) = I_0 \exp[-\sigma_\lambda l C(x)] \quad (1)$$

где: $I(x)$ – интенсивность прошедшего через образец излучения вдоль прямой с координатой x ; I_0 – интенсивность входящего в образец излучения; σ_λ – сечение поглощения на длине волны 1.908 мкм; l – толщина плоскопараллельной пластинки; $C(x)$ – концентрация диффундирующей примеси вдоль прямой с координатой x .

Во втором случае клиновидные образцы, со скошенной гранью со стороны потока диффундирующих частиц, сканировались лазерным лучом против направления диффузионного потока (рисунок 3б). В этом случае концентрация оптически активной примеси изменяется вдоль хода лазерного луча, при этом интенсивность прошедшего через образец излучения зависит от интегральной концентрации ионов Cr^{2+} (2):

$$I(z) = I_0 \exp \left[-\sigma_\lambda \int_0^{L(z)} C(x) dx \right] \quad (2)$$

где: $I(z)$ – интенсивность прошедшего через образец излучения вдоль прямой с координатой z ; I_0 – интенсивность входящего в образец излучения; σ_λ – сечение поглощения на длине волны 1.908 мкм; $L(z)$ – толщина образца клиновидной формы вдоль хода лазерного луча, зависящая от координаты z ; $C(x)$ – концентрация диффундирующей примеси в точке с координатой x . После прохождения излучения через клиновидный образец происходило отклонение лазерного луча на угол $\sim 13^\circ$, который сохранялся при перемещении образца вдоль оси z . Сканирование образцов клиновидной формы позволяло исследовать профили концентрации при малой глубине проникновения легирующего компонента, а также повысить точность измерений.

Таким образом, сканируя образцы после диффузионного легирования, были получены профили оптической плотности на длине волны 1.908 мкм, на основании которых были определены концентрационные профили ионов Cr^{2+} по глубине поликристаллов CVD-ZnSe:Cr^{2+} .

Для ряда образцов профили распределения ионов Cr^{2+} были получены по известной из литературных источников методике последовательного снятия слоев материала. Удаление слоев селенида цинка с поверхности образца проводили путем полирования. Толщина снятых слоев составляла около 40 мкм. Концентрация ионов Cr^{2+} в снятых слоях селенида цинка определялась по уменьшению оптической плотности на длине волны 1.78 мкм.

Прямое измерение концентрации хрома проводили методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на приборе TOF.SIMS-5. Исследуемые образцы были механически обработаны для придания им формы клина.

В третьей главе представлены результаты исследования оптических характеристик, диффузии ионов Cr^{2+} и микроструктуры CVD-ZnSe:Cr^{2+} в зависимости от атмосферы отжига, температуры и продолжительности диффузионного легирования.

Анализ примесного состава легированных образцов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) показал, что с увеличением температуры и продолжительности отжига, возрастает содержание примесей железа и меди (таблица 1), однако их количество остается на низком уровне и не оказывает влияние на оптические свойства поликристаллов в ИК-области.

Таблица 1. Результаты АЭС-ИСП анализа кристаллов CVD-ZnSe:Cr^{2+} .

Примесь	CVD-ZnSe	Отжиг в Ar $t=1000^\circ\text{C}$ $\tau = 3$ сут.	Отжиг в Ar $t=1000^\circ\text{C}$ $\tau = 10$ сут.	Отжиг в Ar $t=1100^\circ\text{C}$ $\tau = 6$ сут.	Отжиг в Zn $t=1000^\circ\text{C}$ $\tau = 3$ сут.
	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %
Ca	1×10^{-5}	8×10^{-5}	7×10^{-4}	3×10^{-5}	8×10^{-5}
Mg	2×10^{-6}	8×10^{-6}	2×10^{-5}	5×10^{-6}	1×10^{-5}
Fe	2×10^{-6}	1×10^{-5}	9×10^{-5}	5×10^{-5}	3×10^{-5}
Li	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$
Ni	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-5}$
Cu	$< 5 \times 10^{-6}$	$< 5 \times 10^{-6}$	3×10^{-4}	7×10^{-5}	$< 5 \times 10^{-6}$

В спектрах пропускания легированных поликристаллов CVD-ZnSe:Cr^{2+} в ИК-области имеются полосы поглощения с максимумами на 1.78 мкм и 6.5 мкм (рисунок 4), обусловленные внутрицентровыми

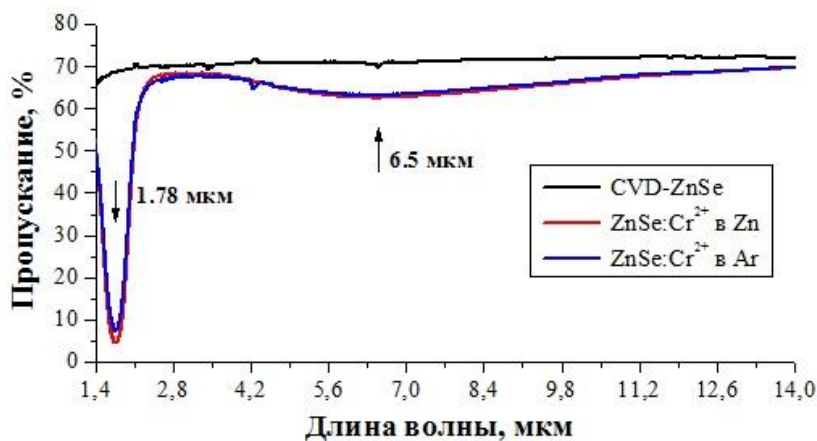


Рисунок 4. Спектры пропускания исходного CVD-ZnSe и ZnSe:Cr²⁺, легированных в атмосфере аргона и парах цинка при температуре 1050°C в течение 72 ч.

переходами иона Cr²⁺ в матрице селенида цинка. Для образцов, полученных при различных условиях, спектры пропускания отличаются в основном величиной пика в области поглощения ионами Cr²⁺. Образцы, легированные в парах цинка, имеют более интенсивную полосу поглощения, чем образцы, полученные в атмосфере аргона, в особенности при длительных временах отжига.

Для получения концентрационных профилей ионов Cr²⁺ в ZnSe методом лазерного сканирования было экспериментально определено сечение поглощения ионов Cr²⁺ в ZnSe на длине волны 1.908 мкм, которое составило $(3.2 \pm 0.2) \times 10^{-19} \text{ см}^2$. Профили распределения ионов Cr²⁺ в легированных образцах, полученные по двум независимым методикам: лазерное сканирование и последовательное снятие слоев материала хорошо согласуются друг с другом (рисунок 5). Основным преимуществом методики лазерного сканирования является экспрессность измерений. Для получения двух профилей распределения ионов хрома в селениде цинка методикой последовательного снятия слоев потребовалось около месяца работы. Для получения 20 профилей распределения ионов хрома методикой лазерного сканирования потребовалось 2 дня с учетом подготовки образцов для исследования и обработкой результатов.

Профили распределения хрома в образцах, легированных при 900°C и 1100°C в атмосфере аргона, полученные методом ВИМС совпадают с профилями распределения ионов Cr²⁺, определенными методикой лазерного сканирования (рисунок 6). Таким образом, во всем интервале исследуемых

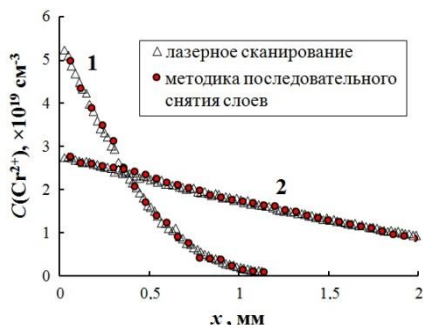


Рисунок 5. Профили распределения ионов Cr^{2+} в образцах, легированных при 1000°C в течение 168 ч.: 1) отжиг в аргоне; 2) отжиг в парах цинка.

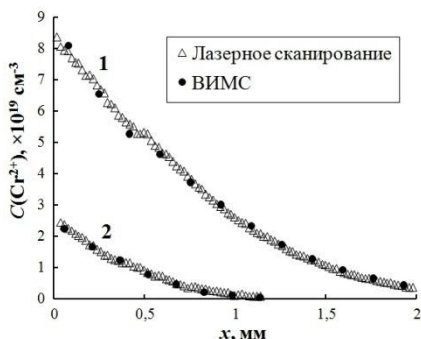


Рисунок 6. Профили распределения ионов Cr^{2+} в образцах, легированных в аргоне: 1) $t = 1100^\circ\text{C}$, $\tau = 144$ ч.; 2) $t = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 324$ ч.

температур отжига $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ хром находится в степени окисления $2+$ в пределах ошибки измерений.

В процессе диффузионного легирования происходило изменение микроструктуры поликристаллического селенида цинка (рисунок 7). Исходный CVD-ZnSe обладал однородной структурой без видимых областей разнотерности. При температуре отжига 1000°C и выше, количество зерен с дефектами заметно уменьшалось по сравнению с бездефектными кристаллитами. При температурах отжига до 1000°C в атмосфере аргона и парах цинка проявляется процесс вторичной рекристаллизации, характеризующийся аномальным ростом отдельных зерен, и приводящий к разнотерности материала. Отжиг в парах селена способствует более быстрому росту зерен и достижению равновесных границ спустя 48 часов при температурах выше 900°C , при этом вторичная рекристаллизация во всей области исследуемых температур не проявляется.

Процесс вторичной рекристаллизации в легированных и нелегированных образцах селенида цинка выявлялся по изменению характера распределения зерен по размерам с одномодального на бимодальное. Для легированных хромом образцов появление аномально крупных зерен происходит при меньшем времени отжига, чем для нелегированного ZnSe (рисунок 8а). При отжиге в атмосфере аргона вторичная рекристаллизация для $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ начинается уже спустя 24 часа при температурах отжига $900\text{--}950^\circ\text{C}$ и не наблюдается при 1000°C . Легирование в парах цинка приводит к аномальному росту зерен при таком же времени выдержки (24 часа) при температурах отжига в интервале $900\text{--}1000^\circ\text{C}$. При температурах отжига выше 1000°C вторичная рекристаллизация

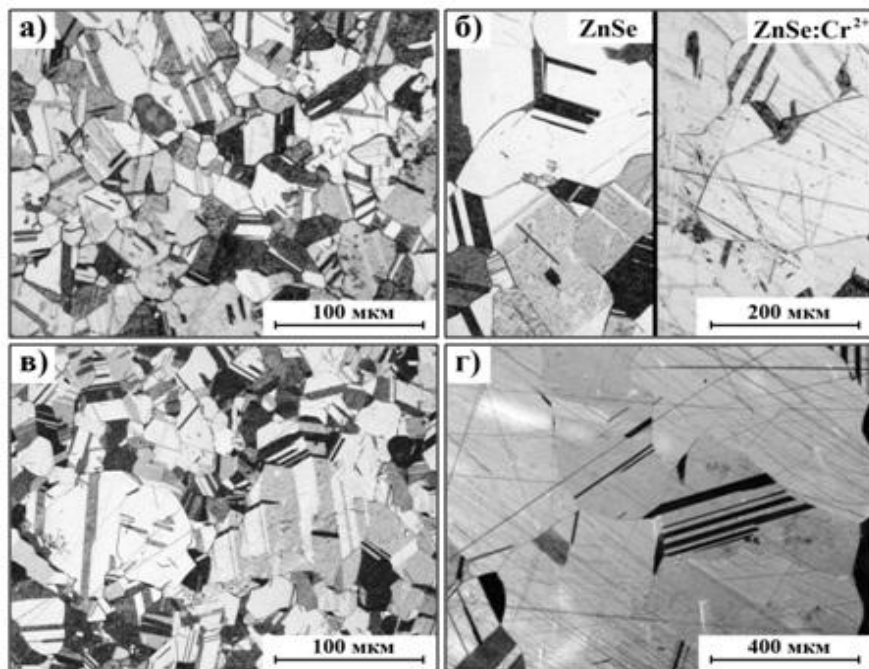


Рисунок 7. Фотографии микроструктуры образцов: а) исходный CVD-ZnSe; б) отожженный в атмосфере аргона при 1000°C в течение 48 ч. (легированная и нелегированная поверхности); в) отожженный в атмосфере аргона при 950°C в течение 24 ч. (легированная поверхность); г) отожженный в атмосфере селена при 1000°C в течение 48 ч.

не наблюдается как для нелегированных, так и для легированных кристаллов (рисунок 8б).

Исследование микроструктуры образцов по глубине показало, что для легированных образцов средний размер зерна минимален на поверхности и увеличивается при движении вглубь образца, стремясь к значениям для нелегированной части ZnSe. Полученные результаты хорошо коррелируют с профилями распределения ионов Cr^{2+} по глубине (рисунок 9). Таким образом, хром оказывает влияние на процесс рекристаллизации на начальном этапе диффузионного легирования в приповерхностном слое толщиной до 150 мкм.

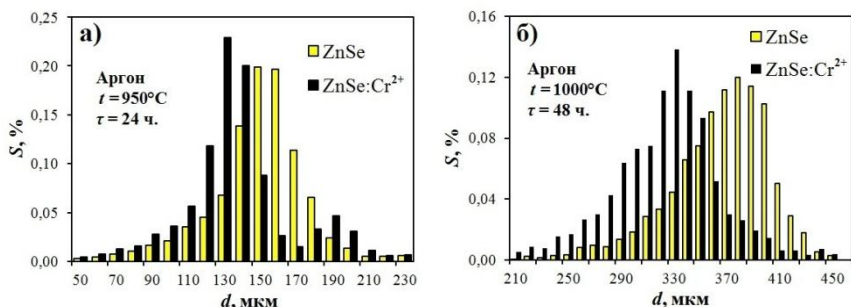


Рисунок 8. Гистограммы распределения зерен по размерам для ZnSe и ZnSe:Cr²⁺, отожженных: а) в атмосфере аргона; б) в парах цинка.

Получены зависимости среднего размера зерна от времени отжига в легированных и не легированных кристаллах при отжиге в атмосфере аргона, парах цинка и селена соответственно (рисунок 10). Аппроксимация полученных результатов проводилась с использованием модели нормального роста зерен:

$$d^2 - d_0^2 = K^2 \tau^{2m},$$

где: d – средний размер зерна, d_0 – средний размер зерна до отжига, τ – время, K – константа, зависящая от подвижности межзеренных границ и поверхностной энергии, m – показатель степени. С ростом температуры отжига наблюдается монотонное увеличение параметра m в степенной зависимости (таблица 2). Для легированных хромом образцов показатель m значительно ниже, чем для нелегированных образцов, особенно при низких значениях температуры. Основной причиной такого поведения могут служить скопления легирующего компонента на границах кристаллитов, уменьшающие их подвижность.

Таблица 2. Показатель m в степенной зависимости для легированного и нелегированного ZnSe, отжигаемого в интервале температур 900 – 1100 °С в атмосфере аргона, парах цинка и селена.

$t, ^\circ\text{C}$	Ar		Zn		Se
	ZnSe	ZnSe:Cr ²⁺	ZnSe	ZnSe:Cr ²⁺	ZnSe
900	0.4	0.3	0.32	0.25	0.45
950	0.42	0.32	0.35	0.3	0.46
1000	0.44	0.36	0.38	0.35	0.47
1050	0.46	0.4	0.42	0.39	0.46
1100	0.46	0.44	0.44	0.42	0.46

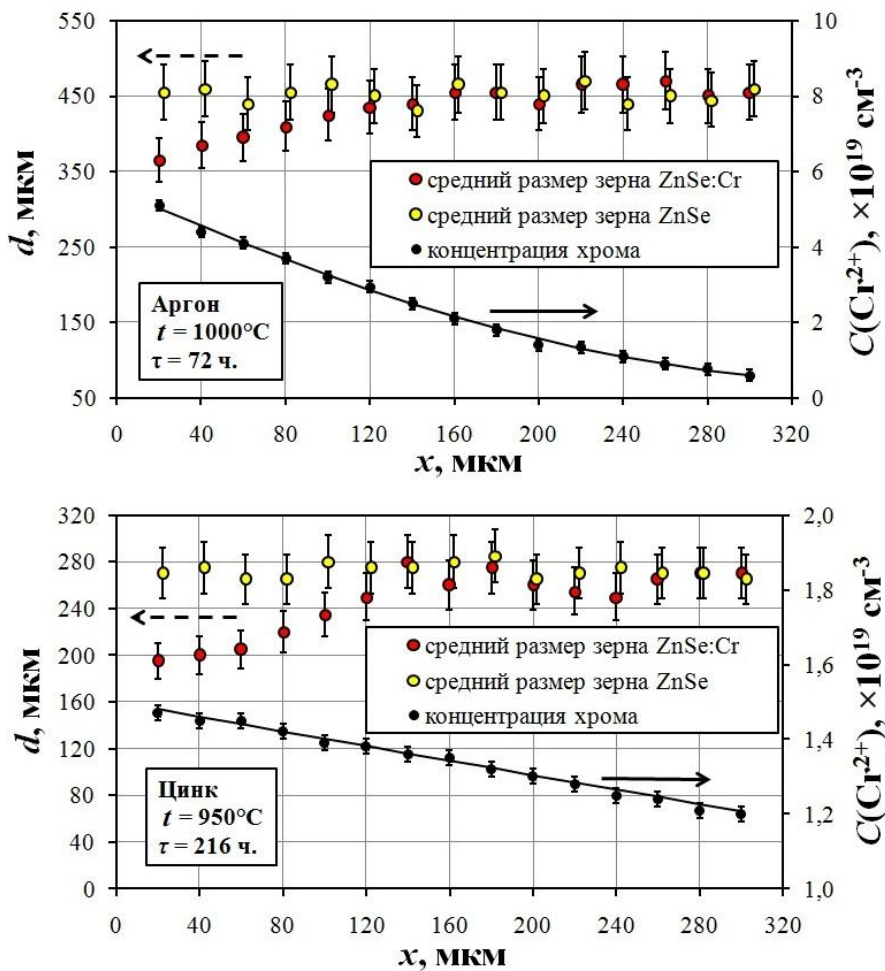


Рисунок 9. Профили распределения среднего размера зерна и концентрации Cr^{2+} по глубине образцов $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$, легированных в атмосфере аргона и парах цинка.

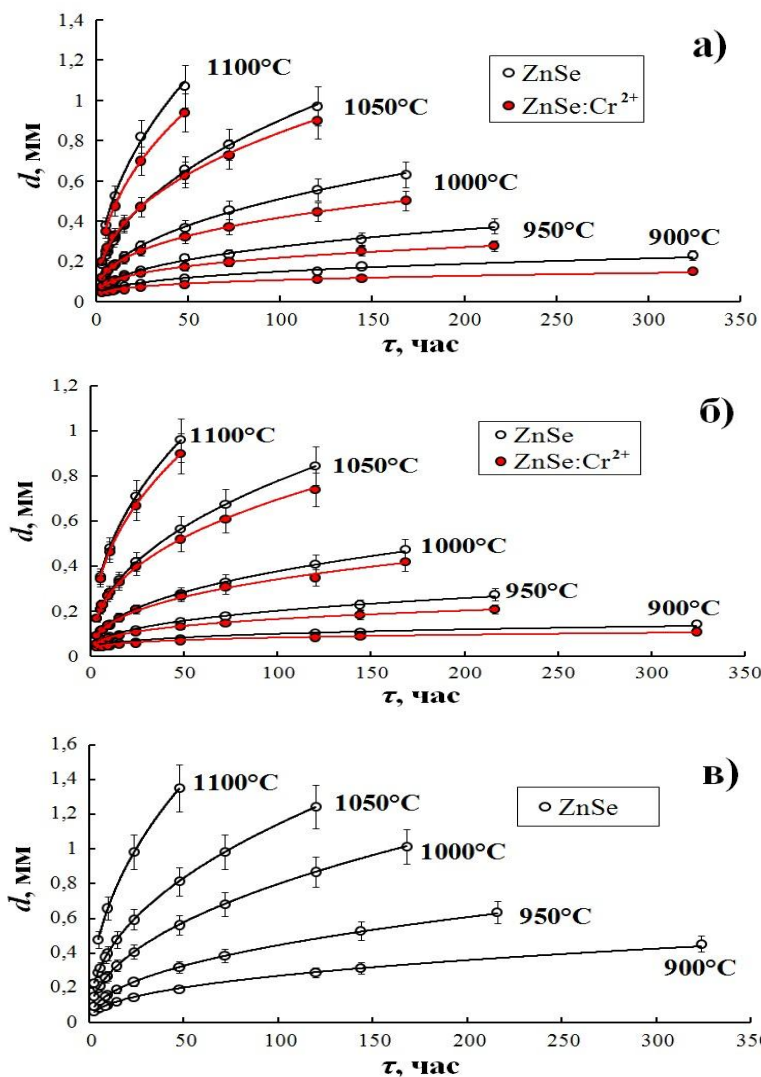


Рисунок 10. Зависимость среднего размера зерна от продолжительности отжига при различных температурах для нелегированного и легированного селенида цинка: а) в атмосфере аргона; б) в парах цинка; в) в парах селена.

Значения энергии активации процесса собирательной рекристаллизации при различных условиях легирования определялись по тангенсу угла наклона линейных зависимостей среднего размера зерен ZnSe и ZnSe:Cr^{2+} от температуры отжига в координатах Аррениуса (рисунок 11) в предположении применимости параболического закона собирательной рекристаллизации. Для ZnSe энергия активации составила 307 ± 36 кДж/моль, 352 ± 41 кДж/моль и 260 ± 31 кДж/моль при отжиге в аргоне, цинке и селене, соответственно. Полученные значения близки к определенному ранее значению для нелегированного селенида цинка (320 ± 40 кДж/моль) и сопоставимы с энергиями активации самодиффузии цинка (333 кДж/моль) и селена (248 кДж/моль) в ZnSe . Из представленных результатов следует, что лимитирующей стадией рекристаллизации служит диффузия катионов Zn^{2+} . Отжиг в парах селена приводит к увеличению концентрации вакансий в катионной подрешетке, ускоряя диффузию цинка. Отжиг в парах цинка, напротив, снижает концентрацию вакансий в катионной подрешетке, замедляя диффузию цинка через границу. Для легированных хромом образцов ZnSe энергия активации составила 373 ± 44 кДж/моль и 391 ± 48 кДж/моль при отжиге в аргоне и парах цинка соответственно. Увеличение значений энергии активации процесса рекристаллизации, в легированных

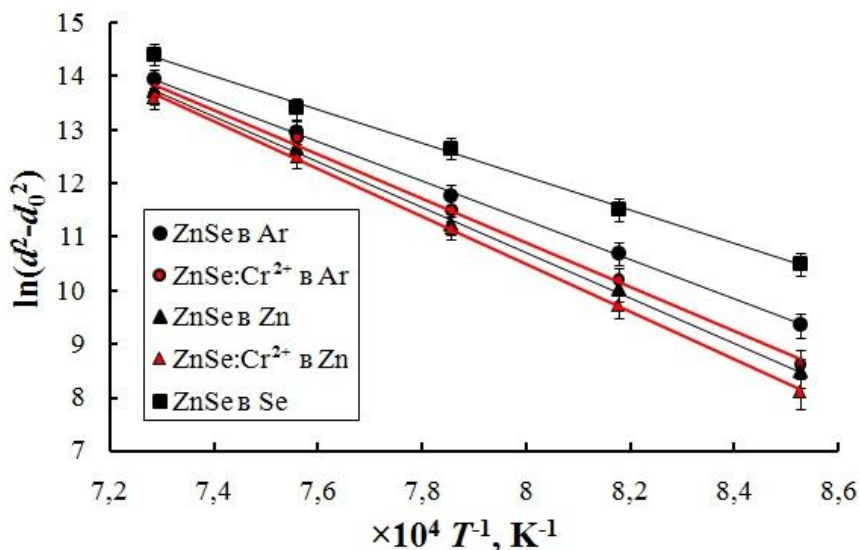


Рисунок 11. Зависимости среднего размера зерна ZnSe и ZnSe:Cr^{2+} от температуры отжига, представленные в координатах Аррениуса.

хромом кристаллах, связано с влиянием ионов Cr^{2+} на подвижность межезренных границ.

На основании распределения ионов Cr^{2+} в легированных образцах получены диффузионные профили для CVD-ZnSe, легированного в атмосфере аргона (рисунок 12) и парах цинка (рисунок 13). Аппроксимация диффузионных профилей проводилась с использованием модели одномерной диффузии из бесконечного источника в полубесконечное пространство. По полученным результатам были определены эффективные коэффициенты диффузии ионов хрома в CVD-ZnSe в интервале температур 900–1100°C при легировании в атмосфере аргона и парах цинка, а также определены значения

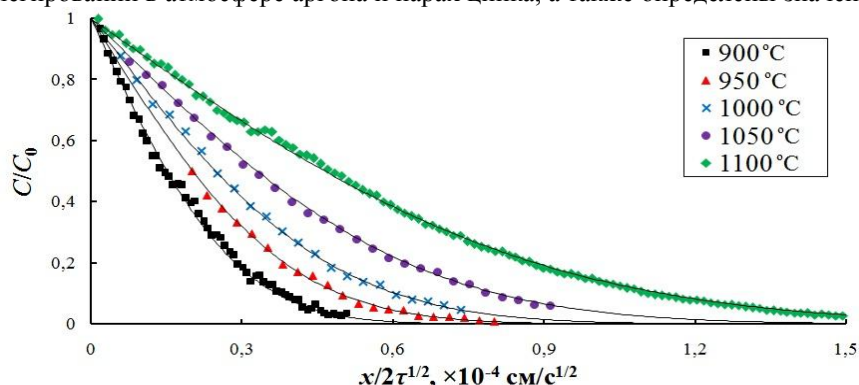


Рисунок 12. Диффузионные профили образцов ZnSe:Cr^{2+} после отжига в аргоне.

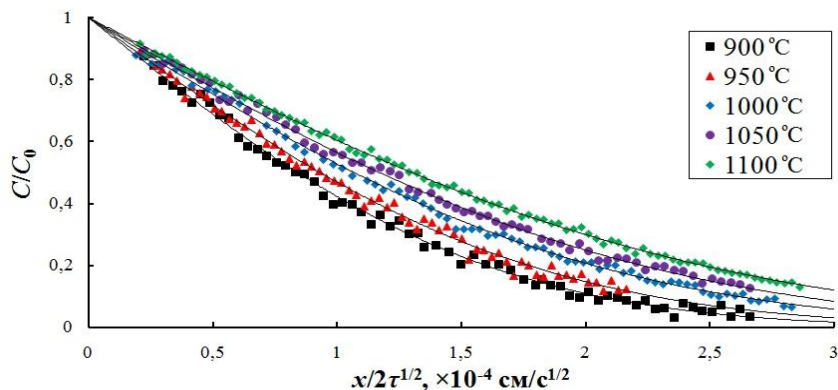


Рисунок 13. Диффузионные профили образцов ZnSe:Cr^{2+} после отжига в парах цинка.

концентрации в приповерхностном слое (таблица 3). Установлено, что с ростом температуры увеличиваются как значения эффективного коэффициента диффузии, так и концентрация в приповерхностном слое. Значения эффективного коэффициента диффузии хрома для образцов, легированных в парах цинка на порядок выше значений, полученных для образцов, легированных в аргоне, при этом концентрация хрома в приповерхностном слое оказалась ниже для образцов, легированных в парах цинка.

Таблица 3. Значения эффективного коэффициента диффузии ($D_{эф}$) хрома в CVD-ZnSe и концентрации ионов Cr^{2+} в приповерхностном слое (C_0).

$T, ^\circ C$	$C_0, \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$		$D_{эф}, \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$	
	аргон	пары цинка	аргон	пары цинка
900	2.7 ± 0.1	0.8 ± 0.1	1.0 ± 0.2	32 ± 5
950	3.7 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.8 ± 0.2	38 ± 5
1000	4.9 ± 0.1	2.8 ± 0.1	2.7 ± 0.3	51 ± 5
1050	6.3 ± 0.2	4.3 ± 0.2	4.8 ± 0.4	61 ± 7
1100	8.5 ± 0.3	6.4 ± 0.1	9.5 ± 1.2	74 ± 6

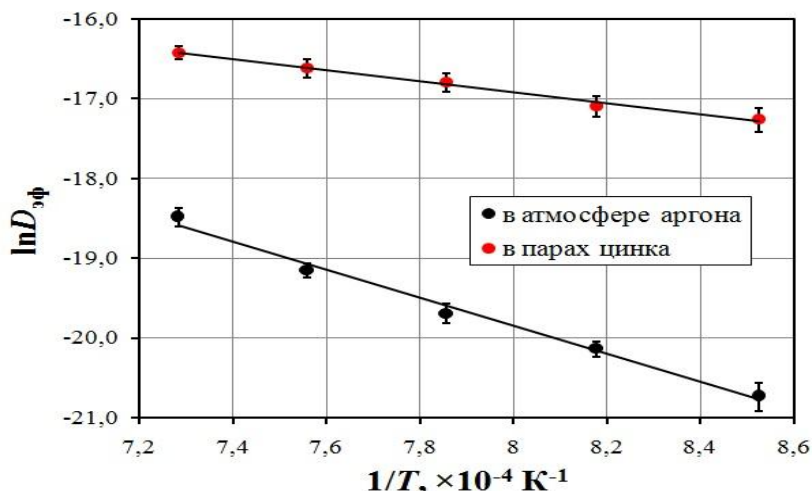


Рисунок 14. Температурные зависимости эффективного коэффициента диффузии ионов Cr^{2+} в CVD-ZnSe при отжиге в атмосфере аргона и парах цинка.

Исходя из температурных зависимостей величины эффективного коэффициента диффузии ионов Cr^{2+} (рисунок 14) определены значения энергии активации процесса диффузии при легировании в атмосфере аргона и парах цинка, которые составили 146 ± 22 кДж/моль и 59 ± 15 кДж/моль, соответственно.

Увеличение эффективного коэффициента диффузии хрома на порядок при легировании в парах цинка, а также более низкую энергию активации, чем при легировании в атмосфере аргона, можно объяснить влиянием межузельного цинка на диффузию хрома. Для интервала температур 900–1100°C наиболее вероятно два механизма диффузии ионов Cr^{2+} в селениде цинка. В первом, вакансионном, механизме (рисунок 15а) ион хрома, находящийся в узловой позиции цинка, перемещается в возникшую поблизости вакансию в катионной подрешетке. Второй механизм диффузии представляет собой совокупность нескольких процессов (рисунок 15б), включающих вытеснение иона хрома из узловой позиции в междоузлие собственным межузельным атомом цинка, диффузию хрома по междоузлиям, характеризующуюся более низким значением энергии активации, и процесс ассоциации межузельного хрома с вакансией в катионной подрешетке. Вероятность механизма с участием межузельного цинка определяется концентрацией цинка, находящегося в междоузлиях. Отжиг в парах цинка уменьшает концентрацию вакансий в катионной подрешетке, при этом возрастает концентрация цинка, расположенного в междоузлиях. Это увеличивает вероятность диффузии хрома по междоузлиям и понижает энергию активации процесса.

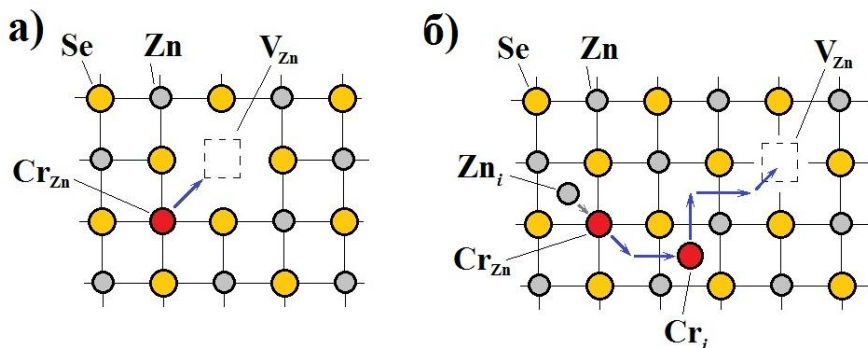


Рисунок 15. Схемы механизмов диффузии хрома в ZnSe:

а) вакансионный; б) механизм с участием межузельных атомов цинка.

В четвертой главе описано использование легированных кристаллов CVD-ZnSe:Cr²⁺ для исследования лазерной генерации. Показано, что зависимость эффективности генерации по падающей мощности от средней концентрации ионов хрома носит экстремальный характер и имеет максимум при концентрации ионов хрома $1.9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Изготовлена опытная партия образцов и исследованы генерационные характеристики ZnSe:Cr²⁺-лазеров в импульсно-периодическом режиме генерации. При мощности лазерного излучения $P_{\text{puls}} \approx 25 \text{ кВт}$ и энергии в импульсе $E \approx 1 \text{ мДж}$, была достигнута высокая эффективность генерации, которая составила $\sim 75\%$ по поглощенной мощности и осуществлен режим перестройки излучения в области 2.2–2.4 мкм.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические основы и способ высокотемпературного диффузионного легирования поликристаллического селенида цинка ионами Cr²⁺ для лазеров среднего ИК-диапазона, с содержанием легирующего компонента в интервале $1 \times 10^{17} - 8.5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и заданным профилем его распределения.
2. Предложена экспрессная методика определения концентрационного профиля ионов Cr²⁺, основанная на получении и обработке данных по оптическому поглощению материала на длине волны 1.908 мкм, с использованием YLF:Tm³⁺-лазера в качестве источника излучения. Определено сечение поглощения ионов Cr²⁺ в CVD-ZnSe на длине волны 1.908 мкм $\sigma_{\lambda} = (3.2 \pm 0.2) \times 10^{-19} \text{ см}^2$.
3. Определены концентрационные профили ионов Cr²⁺ в CVD-ZnSe для образцов с односторонним легированием и рассчитаны значения эффективного коэффициента диффузии хрома в CVD-ZnSe при отжиге в атмосфере аргона и парах цинка в интервале температур 900–1100°C. На основании температурных зависимостей значений эффективного коэффициента диффузии найдены энергии активации процесса диффузии хрома в CVD-ZnSe при отжиге в атмосфере аргона и цинка $E_A = 146 \pm 17 \text{ кДж/моль}$ и $E_A = 59 \pm 8 \text{ кДж/моль}$, соответственно. Предложен диффузионный механизм с участием межузельных атомов цинка, объясняющий ускоренную диффузию хрома при отжиге в парах цинка.
4. Сравнением концентрационных профилей хрома, полученных оптическим методом и методом вторично-ионной масс-спектрометрии, показано, что весь хром в легированных кристаллах CVD-ZnSe:Cr²⁺ в области исследуемых температур отжига 900 – 1100°C находится в степени окисления 2+.

5. Проведено исследование процесса твердофазной рекристаллизации CVD-ZnSe при диффузионном легировании ионами Cr^{2+} в атмосфере аргона и парах матричных компонентов. Установлен степенной характер зависимости среднего размера зерна от времени высокотемпературного отжига. Уменьшение показателя n в степенной зависимости скорости роста зерен для легированного селенида цинка, по сравнению с нелегированным, свидетельствует о влиянии хрома на процесс собирательной рекристаллизации. Показано, что наиболее сильно легирующий компонент замедляет рост зерен на начальных этапах диффузионного отжига.
6. Определены температурные зависимости скорости твердофазной рекристаллизации при различных атмосферах отжига. Энергия активации для ZnSe составила 307 ± 36 кДж/моль, 352 ± 41 кДж/моль и 260 ± 31 кДж/моль при отжиге в аргоне, цинке и селене, соответственно. Для легированных хромом образцов ZnSe энергия активации составила 373 ± 44 кДж/моль и 391 ± 48 кДж/моль при отжиге в аргоне и парах цинка соответственно.
7. На основании разработанной методики легирования изготовлены оптические элементы, которые были использованы в качестве активной среды для $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ -лазеров. Показано, что зависимость эффективности генерации по поглощенной мощности от средней концентрации ионов хрома носит экстремальный характер с максимальным значением $\sim 75\%$ при концентрации ионов хрома $1.9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Sorokina, I. T. Cr^{2+} -doped II–VI materials for lasers and nonlinear optics / I. T. Sorokina // Optical Materials. – 2004. – Vol. 26. – P. 395–412.
2. Komar, V. K. $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ laser crystals grown by Bridgman method / V. K. Komar // Functional materials. – 2009. – Vol. 16, № 2. – P. 192–196.
3. Vapour growth of II–VI single crystals doped by transition metals for mid-infrared lasers / V. A. Akimov, M. P. Frolov, Yu. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, A. I. Landman, Yu. P. Podmar'kov, A. A. Voronov // Phys. Status Solidi (c). – 2006. – Vol. 3, № 4. – P. 1213–1216.
4. $\text{Cr}:\text{ZnS}/\text{Se}$ ceramics and laser properties: for Mid-Infrared lasers / B. Jiang, Y. Peng, M. Chen, L. Zhang, Y. Dai, Y. Leng, Y. Pan, B. Yao // 9th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications, Daejeon, Korea, 2 – 6 Dec. 2013.
5. Thermal diffusion of Cr^{2+} in bulk ZnSe / J.-O. Nday, K. Chattopadhyay, O. O. Adetunji, D. E. Zelmon, A. Burger // Journal of Crystal Growth. – 2002. – Vol. 240. – P. 176–184.

6. Progress in Cr and Fe doped ZnS/Se mid-IR CW and femtosecond lasers / S. Vasilyev, I. Moskalev, M. Mirov, V. Smolski, D. Martyshkin, V. Fedorov, S. Mirov, V. Gapontsev // Proc. SPIE, Ultrafast Bandgap Photonics II, 8 May 2017. – Vol. 10193. – P. 101930U.
7. Оптическое поглощение и диффузия хрома в монокристаллах ZnSe / Ю. Ф. Ваксман, В. В. Павлов, Ю. А. Ницук, Ю. Н. Пуртов, А. С. Насибов, П. В. Шапкин // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, № 4. – С. 401–404.
8. Demirbas, U. Synthesis and characterization of diffusion-doped Cr²⁺:ZnSe and Fe²⁺:ZnSe / U. Demirbas, A. Sennaroglu, M. Somer // Optical Materials. – 2006. – Vol. 28. – P. 231–240.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Использование Tm:YLF лазера для определения коэффициента диффузии хрома в ZnSe / С. А. Родин, С. С. Балабанов, Е. М. Гавришук, О. Н. Еремейкин // Оптический журнал. – 2013. – Т. 80, № 5. – С. 89–93.
2. Increasing the radiation energy of ZnSe:Fe²⁺ laser at room temperature / K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk, S. Y. Kazantsev, I. G. Kononov, S. A. Rodin // Laser Physics Letters. – 2014. – Vol. 11, № 8. – P. 085001.
3. Лазер на ZnSe:Fe²⁺ с большой энергией излучения, работающий при комнатной температуре / Е. М. Гавришук, С. Ю. Казанцев, И. Г. Кононов, С. А. Родин, К. Н. Фирсов // Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44, № 6. – С. 505–506.
4. Spectral and temporal characteristics of a ZnSe:Fe²⁺ laser pumped by a non-chain HF(DF) laser at room temperature / K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk, S. Y. Kazantsev, I. G. Kononov, A. A. Maneshkin, G. M. Mishchenko, S. M. Nefedov, S. A. Rodin, S. D. Velikanov, I. M. Yutkin, N. A. Zaretsky, E. A. Zotov // Laser Physics Letters. – 2014. – Vol. 11, № 12. – P. 125004.
5. Growth of high optical quality zinc chalcogenides single crystals doped by Fe and Cr by the solid phase recrystallization technique at barothermal treatment / E. Gavrishuk, V. Ikonnikov, T. Kotereva, D. Savin, S. Rodin, E. Mozhevitina, R. Avetisov, M. Zyкова, I. Avetissov, K. Firsov, S. Kazantsev, I. Kononov, P. Yunin // J. Crystal Growth. – 2017. – Vol. 468. – P. 655–661.
6. CVD-grown Fe²⁺:ZnSe polycrystals for laser applications / K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk, V. B. Ikonnikov, S. Yu. Kazantsev, I. G. Kononov, S. A. Rodin, D. V. Savin, A. A. Sirotkin, N. A. Timofeeva // Laser Physics Letters. – 2017. – Vol. 14, № 5. – P. 055805.

7. Рекристаллизация селенида цинка в процессе диффузионного легирования хромом / С. А. Родин, В. Б. Иконников, Д. В. Савин, Е. М. Гавришук // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53, № 11. – С. 1143–1147.
8. Влияние атмосферы отжига на диффузию хрома в ZnSe / С. А. Родин, Е. М. Гавришук, В. Б. Иконников, Д. В. Савин // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 24–28.
9. Doping profile influence on a polycrystalline Cr^{2+} :ZnSe laser efficiency / S. V. Kurashkin, O. V. Martynova, D. V. Savin, E. M. Gavrishchuk, S. A. Rodin, A. P. Savikin // Laser Physics Letters. – 2018. – Vol. 15, № 2. – P. 025002.
10. Пат. 2636091 C1 Российская Федерация, МПК C30B 31/02 (2006.01). Способ получения легированных халькогенидов цинка / Балабанов С.С., Гавришук Е.М., Иконников В.Б., **Родин С.А.**, Савин Д.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук (ИХВВ РАН). – № 2016115960; заявл. 13.08.2014; опубл. 20.11.2017, Бюл. № 32.
11. High-efficient tunable lasers based on Cr:ZnSe and Cr:CdSe crystals with pulse-periodic pumping / O. N. Eremeykin, A. P. Savikin, A. S. Egorov, K. Yu. Pavlenko, E. M. Gavrishchuk, S. S. Balabanov, **S. A. Rodin** // 15th International Conference on Laser Optics. St. Petersburg, Russia, 25 – 29 June 2012. – TuR1-05.
12. Влияние концентрации и профиля распределения ионов Cr^{2+} на лазерные характеристики образцов Cr:ZnSe / **С. А. Родин**, Е. М. Гавришук, О. Н. Еремейкин // 2-ой Симпозиум «Новые высокочистые материалы». Н. Новгород, 29 – 30 октября 2013. – С. 105–106.
13. Материалы для перестраиваемых ИК – лазеров на основе халькогенидов цинка / Е. М. Гавришук, О. Н. Еремейкин, **С. А. Родин** // 2-ой симпозиум «Новые высокочистые материалы». Н. Новгород, 29 – 30 октября 2013. С. 100–101.
14. Влияние формы концентрационного профиля ионов Cr^{2+} на лазерные характеристики образцов Cr:ZnSe / **С. А. Родин**, О. Н. Еремейкин, П. С. Горюнов // 2-ая Международная конф. «Высокочистые материалы: получение, применение, свойства». Харьков, 17 – 20 сентября 2013. – С. 69.
15. Высокопрозрачные лазерные материалы на основе халькогенидов цинка, легированных переходными металлами / Е. М. Гавришук, О. Н. Еремейкин, **С. А. Родин** // 2-ая Международная конф. «Высокочистые материалы: получение, применение, свойства». Харьков, 17 – 20 сентября 2013. – С. 21.

16. Влияние атмосферы отжига на диффузию ионов Cr^{2+} в CVD-ZnSe / **С. А. Родин**, О. Н. Еремейкин, А. В. Егоров, Е. Ю. Вилкова // XV конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Н. Новгород, 26 – 29 мая 2015. – С. 137.