

УДК 539.231

Влияние диффузионного легирования ZnGeP_2 атомами Mg и Ca на оптические свойства монокристаллов

Е.С. Слюнько^{✉ 2, 4}, Н.Н. Юдин^{1, 2, 4}, В.М. Калыгина², А.И. Князькова¹,
М.С. Снегерева², М.М. Зиновьев^{1, 2, 4}, В.С. Кузнецов^{2, 3, 4}, С.Н. Подзвальный^{2, 4},
А.Б. Лысенко^{2, 4}, А.Ю. Кальсин^{2, 4}, А.Ш. Габдрахманов^{2, 4*}

¹Институт оптики атмосферы СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зueva, 1

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

³Институт сильноточной электроники СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3

⁴ООО «Лаборатория оптических кристаллов»
634040, г. Томск, ул. Высоцкого, 28, стр. 7

Поступила в редакцию 31.08.2023;
после доработки 10.10.2023;
принята к печати 06.02.2024

С целью увеличения оптической прочности нелинейного кристалла дифосфида цинка-германия (ZnGeP_2) изучено влияние на порог оптического пробоя на длине волны 2091 нм примесных атомов Mg и Ca, введенных в кристаллическую решетку ZnGeP_2 . Примесь вводилась путем диффузионного легирования посредством напыления материала на подложку из ZnGeP_2 с последующим отжигом в вакууме при температуре 750 °C в течение 200 ч. Показано, что введение примесных атомов Mg в монокристалл приводит к увеличению порога оптического пробоя на 31%. При легировании ZnGeP_2 атомами Ca наблюдается противоположная тенденция. Выдвинуто предположение, что за счет возникновения дополнительных процессов диссипации энергии, излучательной и быстрой безызлучательной релаксации через примесные энергетические уровни происходит изменение значения порога оптического пробоя, что в дальнейшем требует экспериментальных подтверждений. Увеличение оптической прочности материала ZnGeP_2 могло бы расширить область применения и возможности уже имеющихся разработок на основе данного материала.

Ключевые слова: оптический пробой, ZnGeP_2 , нелинейные кристаллы; диффузионное легирование, примесные атомы, термодиффузия; optical breakdown, ZnGeP_2 , nonlinear crystal, diffusion doping, impurity atom, thermal diffusion.

Введение

Благодаря развитию нелинейной оптики сегодня существует широкий выбор нелинейных кристаллов, используемых для получения параметрической генерации, суммарных и разностных частот [1]. Одним из наиболее перспективных нелинейных кристаллов является дифосфид цинка-германия ZnGeP_2 .

Нелинейно-оптический кристалл ZnGeP_2 относится к точечной группе 42m и имеет кристаллическую решетку халькопирита [2]. Дифосфид цинка-германия имеет высокую теплопроводность, равную 0,35 Вт/см·К, и двулучепреломление, достаточное для фазового согласования. Для увеличения мощности параметрических генераторов (ПГС) материал должен обладать высокой лучевой прочностью [3–5]. Эти свойства успешно сочетает в себе дифосфид цинка-германия.

Кристаллы ZnGeP_2 благодаря своим нелинейным оптическим свойствам широко используются для создания ПГС, способных преобразовывать высококогерентное излучение с длиной волны порядка 2097 нм в спектр излучения, перестраиваемый в диапазоне 3–8 мкм [6, 7]. Параметрические генераторы света могут применяться для дистанционного обнаружения загрязнений атмосферы и изучения ее состава. Излучение ПГС хорошо проникает через толстый слой атмосферы, что обеспечивает высокую

* Елена Сергеевна Слюнько (elenohka266@mail.ru); Николай Николаевич Юдин (nach3@yandex.ru); Вера Михайловна Калыгина (kalygina@ngs.ru); Анастасия Игоревна Князькова (a_knyazkova@bk.ru); Михаил Сергеевич Снегерева (mihsneg100@mail.ru); Михаил Михайлович Зиновьев (mucha9229@gmail.com); Владимир Сергеевич Кузнецов (robert_smith_93@mail.ru); Сергей Николаевич Подзвальный (cginen@yandex.ru); Алексей Борисович Лысенко (festality@yandex.ru); Андрей Юрьевич Кальсин (andreykalsin@gmail.com); Акмаль Шамилович Габдрахманов (Realist98937@mail.ru).

чувствительность обнаружения различных примесей. Резонансная флуоресценция в ИК-области при возбуждении ИК ПГС колебательных переходов в молекулах также делает возможным дистанционный контроль примесей в атмосфере. Эта технология широко применяется в промышленности, где требуется контроль концентрации СО в воздухе для безопасности рабочих и предотвращения загрязнения окружающей среды. С целью повышения эффективности процесса преобразования частоты излучения в нелинейно-оптических кристаллах стремятся достичь высокой плотности мощности энергии. Однако увеличение этой характеристики ограничено порогом оптического пробоя материала кристаллов. На данный момент крайне мало информации о влиянии диффузионного легирования с использованием различных химических элементов на порог оптического пробоя кристалла ZnGeP_2 .

Цель работы — исследование комбинационного рассеивания света от монокристаллов ZnGeP_2 , диффузионно легированных Mg и Ca, в сравнении с чистым, не легированным материалом.

Комбинационное рассеяние является чрезвычайно полезным методом для исследования атомной структуры твердых тел. Оно зависит от нескольких факторов, таких как поляризация и направление падающего света, кристаллическая симметрия и ориентация кристалла, а также поляризация рассеянного света. Благодаря спектроскопии комбинационного рассеяния мы можем более детально изучать фазовые превращения кристаллов и кристаллические дефекты.

1. Экспериментальные образцы и их параметры

В эксперименте исследовались три образца (размер — $0,5 \times 0,5 \times 0,25 \text{ см}^2$) нелинейного монокристалла ZnGeP_2 с ориентацией кристаллографической оси (100). Все образцы были вырезаны из одной монокристаллической булы, выращенной с помощью вертикального метода Бриджмена на ориентированную затравку.

Поверхности всех трех образцов были предварительно отполированы. На образец № 2 было произведено термическое распыление Mg, на образец № 3 — Ca, на образец № 1 напыление не наносили. Толщина слоя осаждаемых элементов составила 1 мкм.

Все образцы вакуумировались в кварцевые ампулы с добавлением навеска порошка ZnGeP_2 , которые помещались в термическую установку для отжига на 200 ч при 750°C . Для измерения порога оптического пробоя после отжига рабочие грани исследуемых образцов подвергали дополнительной полировке с целью удаления пленки.

Оценка оптического пробоя всех трех исследуемых образцов осуществлялась по методике R-on-1. Накачка проводилась Ho:YAG-лазером с длиной волны 2097 нм, длительностью импульса 35 нс, частотой следования импульсов 10 кГц. Диаметр лазерного пучка на входной апертуре исследуемого образца составлял 400 мкм. Результат воздействия Ho:YAG-лазером на рабочую поверхность образца ZnGeP_2 показан на рис. 1. Оценки изменения порога оптического пробоя при введении диффузионным легированием химических элементов Mg и Ca приведены на рис. 2.

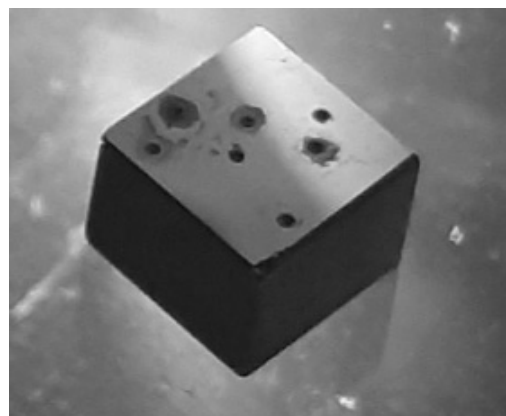


Рис. 1. Результат воздействия излучения Ho:YAG-лазера на рабочую поверхность образца ZnGeP_2 с интерференционным напылением

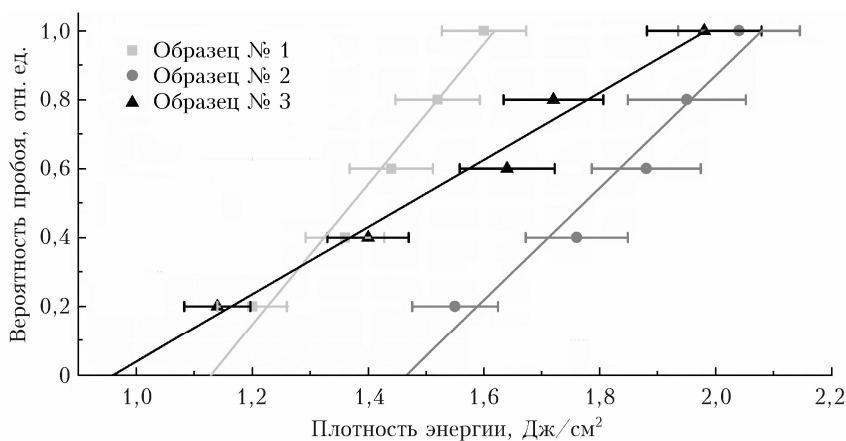


Рис. 2. Зависимость вероятности оптического пробоя от плотности энергии падающего лазерного излучения с длиной волны 2,1 мкм

Порог оптического пробоя образца № 2 увеличился на 30%, а для образца № 3 порог пробоя значительно уменьшился — примерно на 14%.

В таблице приведены значения порога оптического пробоя, а также удельной электропроводимости σ , которая была измерена методом Ван-дер-Пау [8]. В образце № 2 наблюдается уменьшение удельной электропроводимости, благодаря чему увеличивается порог оптического пробоя. Однако легирование образца № 3 приводит к повышению удельной электропроводимости и, следовательно, уменьшению оптического порога пробоя элементов.

Проводимость исследуемых образцов и порог оптического пробоя

Образец	σ , 1/Ом·см	Порог оптического пробоя, Дж/см ²
№ 1	$1,24 \cdot 10^{-6}$	2,24
№ 3	$1,25 \cdot 10^{-5}$	1,92
№ 2	$5,42 \cdot 10^{-6}$	2,94

На рис. 3 показаны зависимости поглощения излучения в образцах ZnGeP₂ от длины волны.

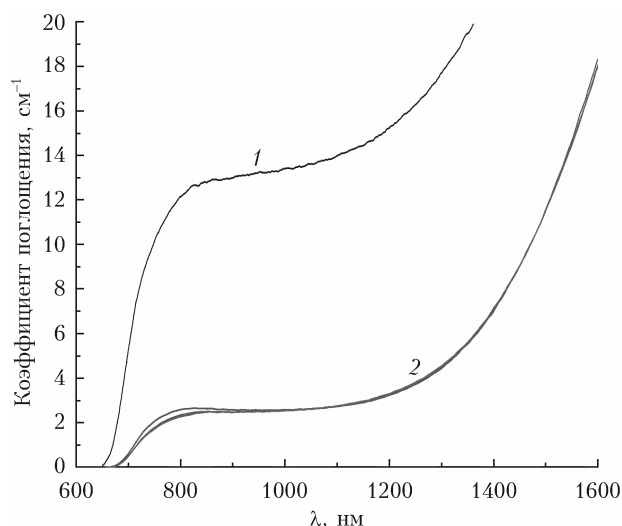


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициентов поглощения для элемента монокристалла без отжига (1) и легированных образцов (2)

Элемент монокристалла без отжига обладает наибольшим поглощением в коротковолновой ИК-области среди всех образцов. Как можно заметить, диффузионное легирование не вносит значительных изменений в ИК-спектр поглощения ZnGeP₂. Поглощение в диапазоне ~740–880 нм наблюдается в легированных образцах. Следовательно, уменьшение лучевой прочности ZnGeP₂ (согласно таблице) вызвано именно присутствием атомов Са, а не дефектами кристаллической решетки.

2. Рамановская спектроскопия

Для анализа спектров комбинационного рассеяния света монокристалла ZnGeP₂ с ориентацией кристаллографической оси (100) была использована система inVia Reflex компании Renishaw (Великобритания). Измерения проводились на длине волны возбуждения 785 нм. В состав системы входил спектрометр с лазером RL785-08, диаметр лазерного пучка 700 ± 100 мкм. Разрешение спектрометра — 1 см^{-1} , что позволяло точно различать близкие линии комбинационного рассеяния света и материалы со схожим составом.

Спектры кристаллов регистрировались с помощью объектива Leica L×50 в диапазоне от 100 до 500 см^{-1} , использовалась дисперсионная решетка 1200 пс/мм. Спектры для каждого образца снимались в режиме картирования, выбиралась область размерами $8 \times 6 \text{ мм}$ — 48 точек сканирования с шагом 1 мм. На рис. 4 обозначены области сканирования образцов с заметными различиями в структуре. На рис. 4, а ясно виден черный круг, где лазерное излучение воздействовало на образец. Мощность лазера во время исследования образца составила 0,1% (0,12 МВт), время экспозиции 10 с. При таких параметрах не происходит разрушение исследуемого образца.

Анализ спектров комбинационного рассеяния производился выделением базовой линии и векторной нормализацией. Эти процедуры позволяют удалить шум из данных и применить методы сравнения интенсивностей спектров.

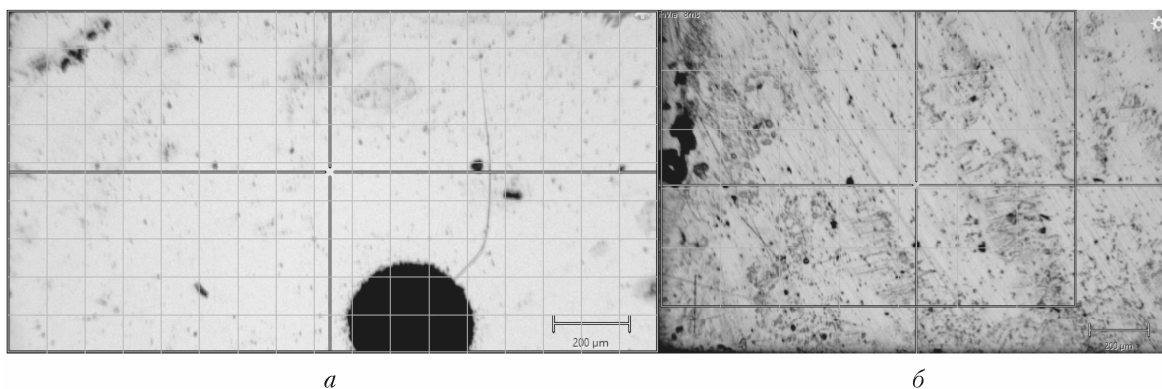


Рис. 4. Области сканирования образца ZnGeP₂ с напылением Са (а) и без напыления (б)

3. Результаты и обсуждение

На рис. 5 приведены спектры комбинационного рассеяния для всех исследуемых образцов в диапазоне частот от 100 до 500 см^{-1} . Для всех спектров проведена нормализация в диапазоне от 0 до 1. Спектр образца № 1 представлен кривой 1; наиболее интенсивные линии наблюдаются на частотах 141, 327, 402 см^{-1} , что соответствует результатам работы [9].

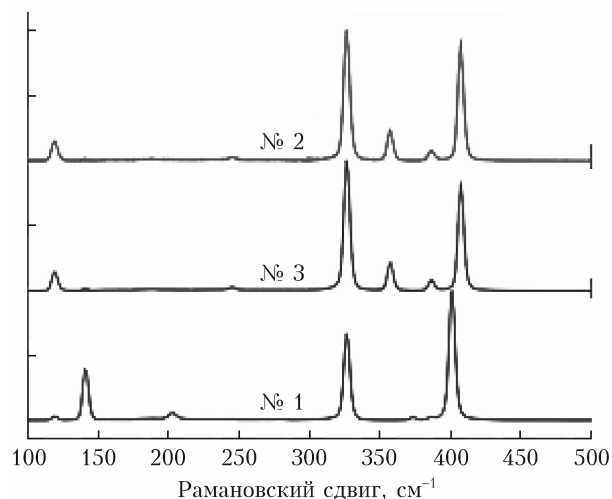


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния в диапазоне 100–500 см^{-1} образцов № 1–3

Добавление Са или Mg в монокристалл ZnGeP_2 посредством легирования может изменить его оптические свойства, такие как показатель преломления и коэффициент поглощения, что может привести к изменению спектра комбинационного рассеивания. Спектры комбинационного рассеивания для образцов № 2 и 3 (рис. 5) совпадают: это может быть вызвано тем, что Mg и Са относятся к группе s-элементов, имеющих на внешней электронной оболочке два электрона.

Существует гипотеза о том, что возникновение энергетических уровней в запрещенной зоне материала, вызванных добавлением атомов примеси, влияет на величину оптического пробоя материала. Эти дополнительные уровни могут способствовать активации различных процессов, таких как излучательная и быстрая безызлучательная релаксация, что приводит к повышению количества энергии, необходимой для развития оптического пробоя. Благодаря этим процессам сокращается доля лазерного излучения, которое необходимо для нагрева полупроводника. В результате повышается порог пробоя, который вызывается тепловыми процессами. При воздействии лазерного излучения с различной длительностью импульсов (фемтосекундной, пикосекундной и наносекундной) на сапфировые кристаллы, легированные Ti, наблюдался аналогичный эффект [10].

Заключение

Результаты работы свидетельствуют о благоприятном влиянии диффузионного легирования Mg на порог оптического пробоя нелинейно-оптического кристалла ZnGeP_2 : порог оптического пробоя увеличился с 2,24 до 2,94 Дж/ см^2 . Введение атомов Са привело к ухудшению оптических свойств материала. Обнаружилась взаимосвязь между изменением порога оптического пробоя и электрофизическими характеристиками образцов после добавления примесей, включая проводимость образцов. В случае добавления Mg в образцы наблюдается снижение проводимости, а при введении Са — увеличение по сравнению с образцом без примесей. Это изменение удельной проводимости указывает на возможное перераспределение энергетических уровней примесных атомов в запрещенной зоне.

Полученные результаты позволяют предположить, что возможно создание дополнительных каналов рассеивания энергии благодаря процессам излучательной и быстрой безызлучательной релаксации через энергетические уровни примесей. Данное решение позволяет уменьшить долю поглощенного лазерного излучения, расходуемого для нагрева объема кристалла, что приводит к увеличению порога оптического пробоя, вызванного тепловыми процессами. Для подтверждения данного предположения необходимо провести дополнительные экспериментальные исследования.

Также показано, что легирование ZnGeP_2 атомами Са и Mg приводит к изменению спектров комбинационного рассеивания образцов. Спектры комбинационного рассеивания для образцов, легированных атомами Са и Mg, совпадают: это может быть вызвано тем, что Mg и Са относятся к группе s-элементов, имеющих на внешней электронной оболочке два электрона.

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке РНФ (грант № 23-79-10193, <https://rscf.ru/project/23-79-10193.%22>).

Список литературы

1. Nikogosyan D.N. Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey. USA: Springer Science Business Media, 2005. 427 p.
2. Boyd G.D., Buehler E., Storz F.G. Linear and nonlinear optical properties of ZnGeP_2 and CdSe // Appl. Opt. 1971. V. 18. P. 301–304.
3. Дмитриев В.Г., Гурзадян Г.Г., Никогосян Д.Н. Справочник по нелинейным оптическим кристаллам. М.: Радио и связь, 1991. 160 с.
4. Рудь В.Ю. Оптоэлектронные явления в дифосфиде цинка и германия // Физика и техника полупроводников. 1994. Т. 28, № 12. С. 1105–1148.
5. Mason P.D., Jscskon D.J., Gorton E.K. CO_2 laser frequency doubling in ZnGeP_2 // Opt. Commun. 1994. V. 110. P. 163–166.
6. Водопьянов К.Л., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И., Кулевский Л.А. Высокоэффективная пикосекундная параметрическая суперлюминесценция в кристалле ZnGeP_2 в диапазоне 5–6,3 мкм // Квант. электрон. 1987. Т. 14, № 9. С. 1815–1819.

7. *Henriksson M., Tiihonen M., Pasiskevicius V., Laurell F.* ZnGeP₂ parametric oscillator pumped by a line width narrowed parametric 2 μm source // *Opt. Lett.* 2006. V. 31. P. 1878–1880.
8. *Blake N., Gaifulina R., Griffin L.D., Bell I.M., Thomas G.M.* Machine learning of Raman spectroscopy data for classifying cancers: A review of the recent literature // *Diagnostics*. 2022. V. 12. P. 1491.
9. *Knyazkova A.I.* Investigation of the Raman scattering spectra of ZnGeP₂ crystals // *Proc. SPIE*. 2022. V. 12341. P. 139–142.
10. *Bussiure B., Utéza O., Sanner N., Sentis M., Riboulet G., Vigroux L., Commandré M., Wagner F., Natoli J.Y., Chambare J.P.* Bulk laser-induced damage threshold of titanium-doped sapphire crystals // *Appl. Opt.* 2012. V. 51, N 32. P. 7826–7833.

E.S. Slyunko, N.N. Yudin, V.M. Kalygina, A.I. Knyazkova, M.S. Snegerev, M.M. Zinovev, V.S. Kuznetsov, S.N. Podzyvalov, A.B. Lysenko, A.Yu. Kalsin, A.Sh. Gabdrakhmanov. **Effect of diffusion doping of ZnGeP₂ with Mg and Ca atoms on the optical properties of single crystals.**

The influence of Mg and Ca atoms on the optical breakdown threshold of a nonlinear ZnGeP₂ crystal at a wavelength of 2.097 μm is studied. An impurity was introduced using diffusion doping; the material was sputtered onto a ZnGeP₂ substrate, followed by annealing in vacuum at a temperature of 750 °C for 200 hours. It is shown that the introduction of Mg into a single crystal increases the optical breakdown threshold by 31%. When ZnGeP₂ is doped with Ca atoms, the opposite trend is observed. It is suggested that due to the creation of additional channels for energy dissipation of radiative and fast non-radiative relaxation processes through impurity energy levels, the optical breakdown threshold changes, which requires experimental confirmation.