

УДК 536.7; 544-971; 546.23; 66.017

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ Fe:ZnSe ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

© 2024 г. В. И. Козловский¹, *, Ю. В. Коростелин¹

¹Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский пр., 53, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kozlovskiyvi@lebedev.ru

Поступила в редакцию 11.07.2024 г.

После доработки 07.08.2024 г.

Принята к публикации 08.08.2024 г.

Монокристаллы Fe:ZnSe являются перспективным материалом для лазеров среднего инфракрасного диапазона (4–5 мкм). В работе представлен термодинамический расчет выращивания из паровой фазы монокристаллов ZnSe, легированных в процессе роста атомами Fe, по модифицированному методу “свободного роста”. Выращивание монокристаллов проводилось из сублиматов бинарных соединений ZnSe и FeSe, помещенных в не связанные между собой отсеки источника. Пары исходных веществ направлялись в зону роста к монокристаллической затравке через калиброванные отверстия. Расчет проводился для физического транспорта в атмосфере гелия. Учитывались три основные стадии процесса выращивания: испарение исходных веществ в отсеках источника, транспорт паров в зону роста и кристаллизация на затравке. При этом предполагалось, что лимитирующей стадией процесса выращивания является массоперенос от источника в зону роста, который контролировался геометрическими размерами и взаимным расположением элементов ростовой ампулы. Экспериментальные данные по концентрации легирующей примеси сравниваются с расчетными значениями. Показано, что представленная методика выращивания позволяет получить монокристаллы объемом до 8 см³ с концентрацией Fe до 5×10¹⁸ см⁻³.

Ключевые слова: монокристаллы Fe:ZnSe, рост из паровой фазы, физический транспорт в He

DOI: 10.31857/S0002337X24090039, **EDN:** LMMCWK

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес к кристаллам ZnSe, легированным атомами Fe, вызван реализацией на их основе лазера среднего инфракрасного диапазона спектра (4–5 мкм) [1–3]. В настоящее время наиболее широко используется технология изготовления активного элемента Fe:ZnSe, основанная на твердотельной диффузии Fe в пластины поликристаллического ZnSe, выращиваемого методом химического осаждения из паровой фазы [4–6]. На пластины наносится вакуумным распылением слой Fe. Далее эти пластины отжигаются при температуре примерно 900°C в течение 120–500 ч и давлении 1 атм. При этом распределение легирующей примеси по глубине пластины остается сильно неоднородным. Лучшие результаты

получены при более высокой температуре, до 1250°C, и более высоком давлении, до 1000 атм [7, 8]. Хорошо известно, что диффузия быстрее идет по межзеренным границам (поэтому используется поликристалл), то есть по структурным дефектам, и в присутствии точечных дефектов типа вакансий. Поэтому трудно рассчитывать, что внутреннее потери в активных элементах, полученных этим методом, будут меньше, чем в методах роста с одновременным легированием. Также трудно методом твердотельной диффузии получить активный элемент большого объема.

В ряде работ используются активные элементы Fe:ZnSe, полученные из расплава методом Бриджмена [9, 10]. Рост легированных кристаллов происходит при более высоких

температурах, выше температуры фазового перехода. Это приводит к появлению структурных дефектов типа двойниковых прослоек и к увеличению концентрации неконтролируемой примеси из ростовой оснастки. Кроме того, для получения стехиометрического состава рост приходится проводить при повышенном давлении.

Были также сделаны попытки использовать керамику Fe:ZnSe [11]. Эта технология также включает в себя высокотемпературный отжиг при температуре 1250°C и высоком давлении до 3000 атм. Получены первые положительные результаты, хотя характеристики лазера пока уступают характеристикам лазеров на активных элементах, полученных по другим технологиям.

В данной работе представлена технология получения монокристаллов Fe:ZnSe из паровой фазы методом физического переноса на затравку ZnSe исходных сублиматов бинарных соединений ZnSe и FeSe. При этом используется модифицированный метод свободного роста Маркова–Давыдова [12, 13]. Этим методом можно относительно легко выращивать из паровой фазы не только монокристаллы бинарных соединений, но и монокристаллы твердых растворов, таких как Cd–S–Se, у которых парциальные давления исходных бинарных соединений примерно равны. Однако возникает существенная проблема с получением однородного по составу кристалла в случае сильного различия этих парциальных давлений. Данная проблема была в значительной мере решена путем использования отдельных отсеков для исходных компонентов с калиброванными отверстиями, с помощью которых дозируется поток материала с более высоким парциальным давлением [14]. Обоснованность данного метода была ранее представлена для выращивания из паровой фазы твердого раствора Zn–Cd–Se [15].

В данной статье показано, что этим методом можно выращивать также легированные монокристаллы Fe:ZnSe с предсказуемой концентрацией Fe в диапазоне от 10^{17} до $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Выращивание монокристаллов Fe:ZnSe. На рис. 1 схематично представлена конструкция ростовой кварцевой ампулы с оснасткой, используемой для выращивания монокристаллов Fe:ZnSe физическим транспортом в He при атмосферном давлении. В качестве исходных веществ использовались сублиматы бинарных соединений ZnSe и FeSe. Субликат ZnSe был размещен в замкнутом кварцевом отсеке с толщиной стенок h , в которых были сделаны n отверстий диаметром d . Пары Se₂ и Zn после выхода из отверстий диффундировали вдоль стенок ампулы по “коридору” длиной L_1 и площадью $\pi \times (D_1^2 - D_2^2) / 4$ и далее по проходу шириной H в центральную область ампулы, где смешивались с парами Se₂ и Fe, и затем диффундировали к затравке.

Монокристаллическая затравка ZnSe с ориентацией (111) была размещена на кварцевом пьедестале, служащие для отвода тепла от растущего кристалла. Малый зазор между стенками ампулы и кварцевого пьедестала служил для отвода легколетучих примесей в холодный конец ампулы, а также обеспечивал условие минимума давления над ростовой поверхностью. Справа схематично показан температурный градиент, в который была помещена ампула. Температура над исходными компонентами была примерно одинаковой и обозначена в дальнейшем как T_s . Температура затравки была на 40 К ниже и обозначена как T_{gr} . Характерное время роста кристалла составляло 200–400 ч.

На рис. 2 представлены фотография одного из выращенных кристаллов и типичный спектр пропускания.

Расчет концентрации Fe в кристалле ZnSe. Процесс выращивания можно разделить на три последовательные стадии: 1) образование паров исходных веществ в источнике при температуре источника T_s , 2) массоперенос паров исходных веществ через газовую фазу, 3) осаждение паров исходных веществ при температуре роста T_{gr} на поверхности растущего кристалла. Мы предполагаем, что лимитирующей стадией роста кристалла является диффузия элементов исходных ве-

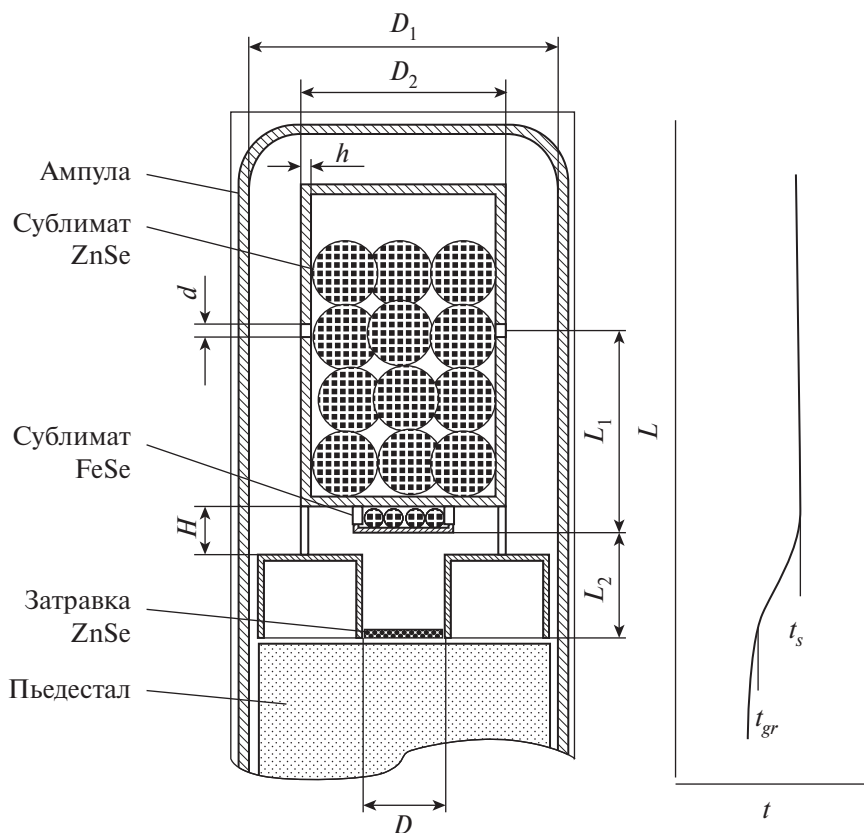


Рис. 1. Схема ростовой ампулы с оснасткой и температурный градиент печи.

ществ через газовую фазу Ne при атмосферном давлении.

Кроме того, предполагаем, что условие минимума общего давления соблюдается

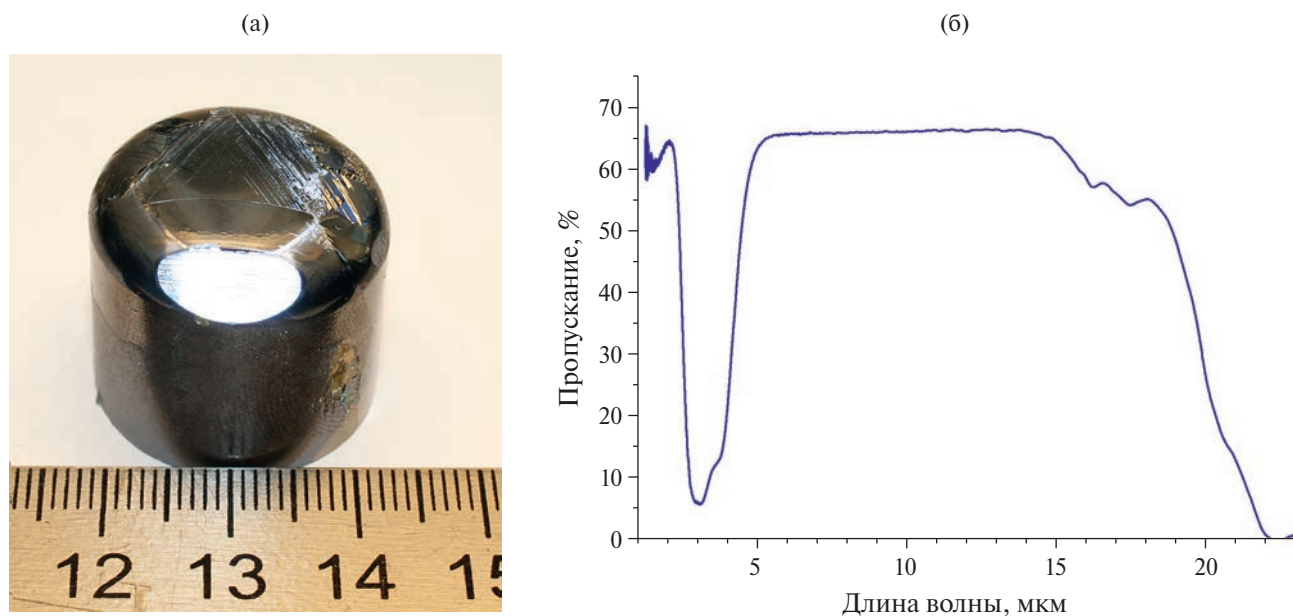


Рис. 2. Фотография одного из выращенных кристаллов Fe:ZnSe (а) и спектр пропускания одного из активных элементов лазера, изготовленного из выращенного кристалла (б).

как над поверхностью растущего кристалла, так и в источнике ZnSe. Последнее предположение могло не выполняться, если коэффициенты диффузии Zn и Se существенно различались. Различие в этих коэффициентах в основном определяется поперечным сечением столкновения с атомами He [16]. Se диффундирует преимущественно в виде молекул Se₂, при этом поперечные сечения атома Zn и молекулы Se₂ примерно равны [17], а следовательно, равны и коэффициенты диффузии D_{Zn} и D_{Se} . Тогда атомную концентрацию Fe x в растущем кристалле $Fe_xZn_{1-x}Se$ можно оценить из уравнения

$$\frac{x}{1-x} = \frac{J_{Fe}}{J_{Zn}} = \frac{K_{Fe} \times D_{Fe} \times (P_{Fe}^{(2)} - P_{Fe})}{K_{Zn} \times D_{Zn} \times (P_{Zn}^{(1)} - P_{Zn})}, \quad (1)$$

где J_{Fe} и J_{Zn} — диффузионные потоки, K_{Fe} и K_{Zn} — величины, обратно пропорциональные сопротивлениям диффузионным потокам, D_{Fe} и D_{Zn} — коэффициенты диффузии, $P_{Fe}^{(2)}$ и $P_{Zn}^{(1)}$ — парциальные давления соответственно в отсеках загрузки сублиматов FeSe и ZnSe, P_{Fe} и P_{Zn} — парциальные давления над растущей поверхностью кристалла соответственно атомов Fe и Zn.

Парциальное давление P_{Fe} над растущим кристаллом можно считать равным нулю, поскольку оно много меньше давления P_{Zn} ($x \ll 1$) и много меньше парциального давления $P_{Fe}^{(2)}$. Из условия минимума общего давления находим

$$P_{Zn}^{(1)} = \left(2 \times K_{ZnSe}^{Ts}\right)^{1/3}, \quad (2)$$

$$P_{Zn} = \left(2 \times K_{ZnSe}^{Tgr}\right)^{1/3}. \quad (3)$$

При расчете по формулам (2) и (3) температурную зависимость константы равновесия K_{ZnSe}^T брали из [20]. Зависимость парциального давления паров Fe можно представить в виде [18]

$$\ln P_{Fe}^{(2)} = 25.564 - 44135 \times T^{-1}, \quad (4)$$

где давление измеряется в Па, а температура — в К.

Уравнение (1) можно переписать в виде

$$\frac{X}{1-X} = F \times M \times N, \quad (5)$$

где

$$F = P_{Fe}^{(2)} / \left[\left(2 \times K_{ZnSe}^{Ts}\right)^{1/3} - \left(2 \times K_{ZnSe}^{Tgr}\right)^{1/3} \right] \quad (6)$$

сомножитель, определяемый только температурным профилем печи роста, $M = K_{Fe}/K_{Zn}$ — сомножитель, определяемый геометрией ампулы, $N = D_{Fe}/D_{Zn}$ — сомножитель, определяемый соотношением коэффициентов диффузии атомов Zn и Fe.

Учитывая, что диаметры атомов Fe и Zn примерно равны [17], $N \approx 1$. Обратные величины параметров K_{Fe} и K_{Zn} являются сопротивлением диффузии. Пары исходных элементов проходят различные участки ампулы, прежде чем достигнуть ростовой поверхности. Пары Zn сначала выходят из отверстий загрузочного отсека l через регулируемые по площади отверстия. Сопротивление диффузионному потоку в этом случае равно $4hn/(\pi d^2)$, где h — толщина стенки загрузочного отсека, d и n — диаметр и число отверстий (см. рис. 1). Сопротивления различных участков складываются. В результате общее сопротивление диффузии паров Zn и Fe можно оценить по формулам

$$\frac{1}{K_{Zn}} = \frac{4hn}{\pi d^2} + \frac{4L_2}{\pi(D_1^2 - D_2^2)} + \frac{\ln(D_1/D)}{2\pi H} + \frac{4L_2}{\pi D^2}, \quad (7)$$

$$\frac{1}{K_{Fe}} = \frac{4L_2}{\pi D^2}. \quad (8)$$

В эксперименте в основном варьировалась суммарная площадь отверстий в отсеке l для сублимата ZnSe.

Сравнение расчета с экспериментом. Для проверки формулы (6) была выращена серия монокристаллов, у которых параметр M был равен примерно 7.5. Кроме того, разница температур в загрузочных отсеках источника и на поверхности затравки поддерживалась постоянной на уровне $\Delta T = 40$ К. Различие было только в ростовой температуре. На рис. 3 представлены значения атомной кон-

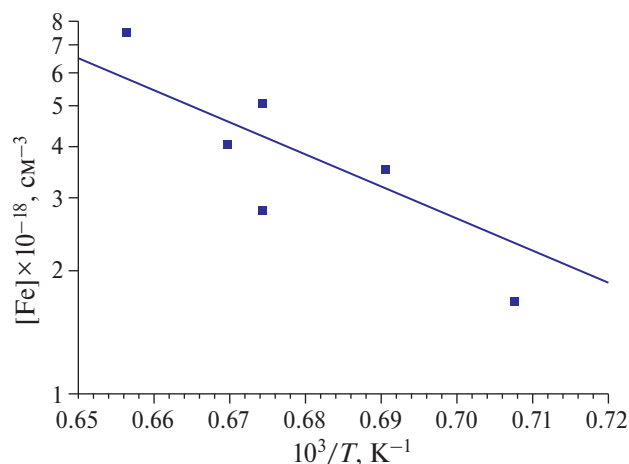


Рис. 3. Зависимости концентрации Fe от температуры роста: измеренная по спектрам оптического поглощения (квадратики) у различных кристаллов и вычисленная по формуле (5) при $M = 7.5$ и $\Delta T = 40$ K (линия).

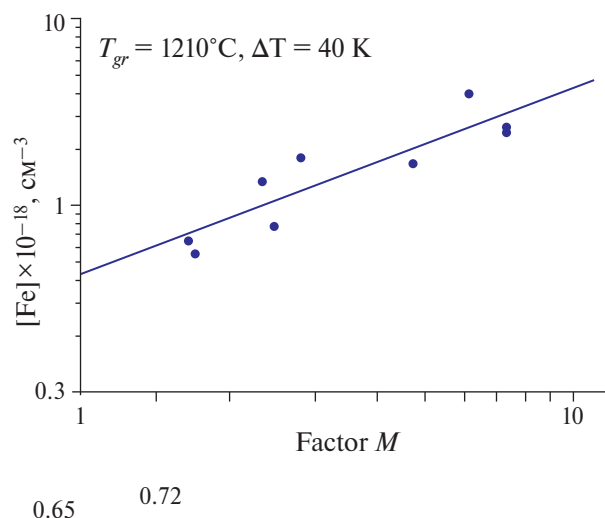


Рис. 4. Зависимости концентрации Fe в кристаллах ZnSe от фактора M : экспериментальные данные (кружочки), расчет при $T_{gr} = 1210^\circ\text{C}$ и $\Delta t = 40$ K (линия).

центрации Fe в кристаллах, выращенных при разной температуре. Концентрация Fe определялась по спектрам пропускания, измеренным с помощью ИК-фурье-спектрометра ФСМ-2203, в предположении, что сечение поглощения ионов Fe^{2+} в максимуме линии поглощения равно $0.97 \times 10^{-18} \text{ см}^2$ [19].

На рис. 3 представлена рассчитанная по формуле (5) кривая. Видно, что экспериментальные данные удовлетворительно описываются расчетной кривой. Это подтверждает справедливость сделанных предположений. В целом наблюдается тенденция увеличения концентрации Fe с увеличением температуры роста. В данной технологии максимальная температура ограничивается температурой размягчения кварца.

Из формулы (6) следует, что концентрация Fe может быть увеличена путем уменьшения $\Delta T = T_s - T_{gr}$. Однако при этом уменьшается различие между парциальными давлениями Zn и Se в источнике и над растущей поверхностью кристалла, что приводит к уменьшению потоков элементов и скорости роста кристалла. Другой возможностью увеличения уровня легирования является увеличение параметра M . Зависимость концентрации Fe от M представлена на рис. 4.

Из формул (7) и (8) видно, что при выращивании длинных кристаллов в процессе роста расстояние L2 уменьшается. Это при-

водит к увеличению фактора M и, как следствие, к увеличению концентрации Fe по высоте кристалла. Так, например, если высота кристалла достигает половины L2, то концентрация Fe увеличится примерно в 2 раза. Эту неоднородность можно существенно уменьшить, если в процессе выращивания перемещать пьедестал с растущим кристаллом вниз, сохраняя неизменным расстояние L2. Тем не менее даже в отсутствие такого перемещения наблюдаемая неоднородность концентрации по высоте кристалла существенно меньше неоднородности кристалла, полученного методом твердотельной диффузии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе дано теоретическое обоснование возможности выращивания из паровой фазы монокристаллов Fe:ZnSe объемом до 8 см^3 и с концентрацией Fe до $\sim 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Увеличение концентрации легирующей примеси Fe ограничивается температурой размягчения кварцевой ампулы. При умеренных температурах роста $1200\text{--}1230^\circ\text{C}$ увеличение концентрации Fe за счет конструктивных особенностей, позволяющих уменьшить поток Zn и Se из источника к затравке, приводит к уменьшению скорости роста.

Ростовые эксперименты хорошо описываются предложенной моделью, в которой

лимитирующей стадией роста является диффузия элементов исходных бинарных соединений от источника до поверхности растущего кристалла. В процессе роста кристалла уменьшается диффузионное сопротивление для атомов Fe, что приводит к некоторой (в 2–3 раза) неоднородности концентрации Fe в кристалле ZnSe вдоль направления роста. Эта неоднородность может быть уменьшена путем дальнейшей модификации процесса выращивания.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств Физического института академии наук им. П. Н. Лебедева по Государственному заданию по теме FFMR-2024-0017.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fedorov V.V., Mirov S.B., Gallian A., Badikov D.V., Frolov M.P., Korostelin Y.V., Kozlovsky V.I., Landman A.I., Podmar'kov Y.P., Akimov V.A., Voronov A.A.* 3.77–5.05- μm Tunable Solid-State Lasers Based on Fe^{2+} -Doped ZnSe Crystals Operating at Low and Room Temperatures // *IEEE J. Quantum Electron.* 2006. V. 42. № 9–10. P. 907–917.
<https://doi.org/10.1109/JQE.2006.880119>
2. *Frolov M.P., Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I., Skasyrsky Ya.K.* Study of a Room Temperature, Monocrystalline Fe:ZnSe Laser, Pumped by a High-Energy, Free-Running Er:YAG Laser // *Laser Phys.* 2019. V. 29. № 8. P. 085004.
<https://doi.org/10.1088/1555-6611/ab2be3>
3. *Frolov M.P., Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I., Podmar'kov Yu.P., Skasyrsky Ya.K.* High-Energy Thermoelectrically Cooled Fe: ZnSe Laser Tunable over 3.75–4.82 μm // *Opt. Lett.* 2018. V. 43. № 3. P. 623–626.
<https://doi.org/10.1364/OL.43.000623>
4. *Ndap J.-O., Chattopadhyay K., Adetunji O.O., Zelmon D., Burger A.* Thermal Diffusion of Cr^{2+} in Bulk ZnSe // *J. Cryst. Growth.* 2002. V. 240. № 1. P. 176–184.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)00872-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)00872-2)
5. *Котерева Т.В., Иконников В.Б., Гавришук Е.М., Потанов А.М., Савин Д.В.* Применение ИК микроскопии для прецизионного контроля диффузионных профилей распределения примесей железа и хрома в халькогенидах цинка // *ЖТФ.* 2018. Т. 88. № 7. С. 1110–1115.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2018.07.46189.2572>
6. *Тимофеева Н.А., Гавришук Е.М., Савин Д.В., Родин С.А., Курашкин С.В., Иконников В.Б., Томилова Т.С.* Диффузия ионов Fe^{2+} в CVD-ZnSe при отжиге в различных атмосферах (Ar, Zn, Se) // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 12. С. 1274–1279.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19120121>
7. *Gavrishuk E., Ikonnikov V., Kotereva T., Savin D., Rodin S., Mozhevitina E., Avetisov R., Zyкова M., Avetissov I., Firsov K., Kazantsev S., Kononov I., Yunin P.* Growth of High Optical Quality Zinc Chalcogenides Single Crystals Doped by Fe and Cr by the Solid Phase Recrystallization Technique at Barothermal Treatment // *J. Cryst. Growth.* 2017. V. 468. P. 655–661.
<https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2016.11.009>
8. *Gafarov O., Martinez A., Fedorov V., Mirov S.* Enhancement of Cr and Fe Diffusion in ZnSe/S Laser Crystals via Annealing in Vapors of Zn and Hot Isostatic Pressing // *Opt. Mater. Express.* 2017. V. 7. № 1. P. 25–31.
<https://doi.org/10.1364/OME.7.000025>
9. *Adams J.J., Bibeau C., Page R.H., Krol D.M., Furu L.H., Payne S.A.* 4.0–4.5- μm Lasing of Fe:ZnSe Below 180 K, a New Mid-Infrared Laser Material // *Opt. Lett.* 1999. V. 24. № 23. P. 1720–1722.
<https://doi.org/10.1364/OL.24.001720>
10. *Antonov V.A., Davydov A.A., Firsov K.N., Gavrishchuk E.M., Kononov I.G., Kurashkin S.V., Podlesnykh S.V., Raspopov N.A., Zhavoronkov N.V.* Lasing Characteristics of Heavily Doped SingleCrystal Fe:ZnSe // *Appl. Phys. B.* 2019. V. 125. P. 173.
<https://doi.org/10.1007/s00340-019-7288-7>
11. *Mirov S., Fedorov V., Moskalev I., Martyshkin D.* Recent Progress in Transition Metal Doped II-VI Mid-IR Lasers // *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* 2007. V. 13. № 3. P. 810–822.
<https://doi.org/10.1109/JSTQE.2007.896634>
12. *Марков Е.В., Давыдов А.А.* Выращивание ориентированных кристаллов CdS из паровой

- фазы // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11. № 11. С. 1755–1759.
13. *Avetissov I., Chang K., Zhavoronkov N., Davydov A., Mozhevitina E., Khomyakov A., Kobeleva S., Neustroev S.* Nonstoichiometry and Luminescent Properties of ZnSe Crystals Grown from Melt and Vapor // *J. Cryst. Growth*. 2014. V. 401. P. 686–690.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.01.003>
14. *Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I.* Vapour Growth of II–VI Solid Solution Single Crystals by Contact-Free Technique // *J. Alloys. Compd.* 2004. V. 371. № 1–2. P. 25–30.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.07.024>
15. *Козловский Ю.В., Коростелин Ю.В.* Термодинамический расчет условий выращивания монокристаллов твердого раствора $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 3. С. 299–304.
16. *Яворский Б.М., Детлаф А.А.* Справочник по физике. М.: Наука, 1974. С. 213–214.
17. https://www.fxyz.ru/справочные_данные/свойства_атомов_веществ/радиусы_атомов_элементов/
18. *Володин В.Н., Требухов С.А., Бурабаева Н.М., Нищенко А.В., Касымжанова А.К.* Фазовая диаграмма железо–селен при низком давлении // Комплексное использование минерального сырья. 2016. № 3. С. 53–56.
19. *Mirov S., Moskalev I., Vasilyev S., Smolski V., Fedorov V., Martyshkin D., Peppers J., Mirov M., Dergachev A., Gapontsev V.* Frontiers of Mid-IR Lasers Based on Transition Metal Doped Chalcogenides // *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* 2018. V. 24. P. 1–29.
<https://doi.org/10.1109/JSTQE.2018.2808284>
20. *Hartmann H., Mach R., Selle B.* Wide gap II–VI compounds as electronic materials // *Curr. Top. Mater. Sci.* 1982. V. 9. P. 373.