

А.И. Грибенюков

Нелинейно-оптические кристаллы $ZnGeP_2$: ретроспективный анализ технологических исследований

Институт оптического мониторинга СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 12.11.2001 г.

На примере нелинейно-оптического материала $ZnGeP_2$ рассмотрены основные проблемы развития технологии получения оптических материалов для новых функциональных узлов в средствах и системах современного дистанционного мониторинга и представлены результаты исследований, выполненных лабораторией оптических кристаллов ИОМ СО РАН.

Показано, что исследование причин оптических потерь в кристаллах $ZnGeP_2$ и последовательное их устранение обеспечивают достаточно надежное получение монокристаллов с высоким оптическим качеством, позволяющим их эксплуатацию в условиях экстремальной интенсивности оптических пучков рабочего излучения.

Дана краткая характеристика основных технологических и производственных возможностей лаборатории оптических кристаллов ИОМ СО РАН.

Введение

Разработки источников оптического излучения высокой интенсивности вызвали необходимость теоретических и экспериментальных исследований нелинейных оптических эффектов в разных средах. Эта необходимость резко усилилась с появлением лазеров. К середине 60-х гг. нелинейная оптика получила мощный теоретический фундамент [1–3], который подкреплялся экспериментальными данными по генерации оптических гармоник, параметрическому усилению оптических сигналов и комбинационному смешению частот оптических пучков. В конце 60-х – начале 70-х гг. были четко сформулированы требования, предъявляемые к материалам, предназначенным для высокоэффективного нелинейно-параметрического преобразования оптического излучения из одной спектральной области в другую [4, 5], и разработаны теоретические и полумпирические методы оценки потенциальной нелинейно-оптической эффективности [6–9].

Анализ оценок и экспериментальных данных по линейной и нелинейной восприимчивости различных материалов показал, что наиболее высокие значения показателя нелинейно-оптического качества $M = d^2/n^3$ (d – квадратичная нелинейная восприимчивость, n – показатель преломления) имеют материалы с ковалентными межатомными связями, в том числе и алмазоподобные полупроводниковые соединения со структурой халькопирита, разработка технологий и исследования которых тогда только начинались [10]. В частности, наиболее высокие показатели были обнаружены в следующих материалах: $CdGeAs_2$ ($n = 3,58$, $d = 236 \cdot 10^{-12}$ м/В [11]), $ZnGeP_2$ ($n = 3,11$, $d = 75 \cdot 10^{-12}$ м/В [12]), $AgGaSe_2$ ($n = 2,62$, $d = 33 \cdot 10^{-12}$ м/В [13]) и $AgGaS_2$ ($n = 2,41$, $d = 12 \cdot 10^{-12}$ м/В [14]).

Уникальное сочетание свойств [15, 16] у материалов-халькопиритов – высокие значения показателя нелинейно-оптического качества и достаточное для фазосогласованного взаимодействия оптических пучков двулучепреломление – обещало перспективу их широкого применения [16, 17], но не в традиционных для полупроводников областях, а в качестве нелинейно-оптических сред, превосходящих по потенциальной эффективности используемые в то время нелинейно-оптические материалы на два – три порядка, что оказалось существенным фактором, стимулирующим развитие технологий получения монокристаллов как известных многокомпонентных алмазоподобных соединений, так и новых. Уже к концу 70-х гг. были получены кристаллы наиболее перспективных для нелинейной оптики соединений [18–22], что позволило провести экспериментальную проверку возможностей использования этих материалов для высокоэффективного преобразования частоты лазерного излучения [22, 23].

Успехи нелинейной оптики и технологии нелинейно-оптических материалов создали благоприятную обстановку для интенсивных исследований и разработок прикладного плана. Эффективные (более 28% при плотности мощности накачки, близкой к порогу оптического пробоя, и 15–20% при некритических условиях накачки) удвоители частоты на основе кристаллов $CdGeAs_2$ [22] позволили разработать первые системы дистанционного газоанализа на основе дифференциального поглощения второй гармоники излучения CO_2 -лазера. Статьи [24, 25] по измерениям концентраций загрязняющих атмосферу газов газоанализаторами, снабженными нелинейно-параметрическими преобразователями частоты лазерного излучения, дали мощный импульс развитию тесной кооперации сотрудников Объединенного института оптики атмосферы (ОИОА)

СО РАН и Сибирского физико-технического института (СФТИ) им. В.Д. Кузнецова, проводивших интенсивные исследования физических свойств соединений $A^{IV}B^{IV}CV_2$ и комплекс работ по развитию основных технологических этапов получения монокристаллов [21, 26–30]. Первые эксперименты по генерации второй гармоники излучения CO_2 -лазеров в образцах $ZnGeP_2$ были начаты в ОИОА СО РАН в конце 1980 г., а с 1982 г. работы по преобразованию частот излучения различных ИК-лазеров в кристаллах $ZnGeP_2$ на стендах ведущих в лазерной физике и технике институтов СССР нашли свое отражение в регулярных публикациях [31–39]. С 1984 г. в ИОА СО РАН начал работать первый отечественный газоанализатор на базе CO_2 лазера с удвоителем частоты из монокристалла $ZnGeP_2$ [40–44].

Публикации по параметрическому преобразованию частоты в кристаллах $ZnGeP_2$ [31–39] послужили мощным толчком для активизации технологических исследований в области нелинейно-оптических материалов в США [45], свернутых к середине 80-х гг.

Предпосылки создания новой технической базы для исследований в области технологии нелинейно-оптических материалов

Основой для начатых в СФТИ им. В.Д. Кузнецова в 1974 г. исследований свойств $ZnGeP_2$ была технология получения кристаллов этого соединения, развитая в Ленинградском физико-техническом институте (ЛФТИ) им. А.Ф. Иоффе [15].

Модифицированный в СФТИ процесс синтеза этого соединения превзошел по производительности известные аналоги в 50–70 раз [28, 30] и позволил использовать для выращивания монокристаллов большие поликристаллические загрузки весом 150–200 г, менее критичные к условиям выращивания.

В ряде случаев это позволило [28, 30, 46–48] получить монокристаллы $ZnGeP_2$ с рекордными по тому времени размерами (диаметр до 25 мм и длина до 150 мм), но, главное, с рекордно высоким оптическим качеством – оптические потери некоторых кристаллов в окне максимальной прозрачности (3–8 мкм) не превышали $0,02 \text{ см}^{-1}$ [38].

Вероятно, достижения СФТИ в исследованиях многокомпонентных соединений могли быть значительно весомее, если бы используемое для синтеза и роста монокристаллов термическое оборудование имело стабильные характеристики. Заметное изменение термических условий в рабочем пространстве печей (иногда в течение всего лишь одного высокотемпературного процесса!) приводило, как следствие, к слабой воспроизводимости температурно-временных режимов синтеза и кристаллизации. Элементы случайности в режимах, особенно при синтезе соединения $ZnGeP_2$, негативно сказывались на качестве синтезированного материала, вызывая неконтролируемые отклонения состава мате-

риала от стехиометрии и, следовательно, необходимость очистки синтезированного материала от собственных избыточных компонентов.

Применение многократной перекристаллизации, наиболее часто используемой при получении высокочистых веществ, из-за конкуренции процессов очистки и загрязнения дает максимальное оптическое качество кристаллов лишь при некотором оптимальном числе рекристаллизационных процессов. Поскольку реализация этого оптимума при использовании быстрого стареющего термического оборудования маловероятна, то и выход монокристаллов высокого оптического качества был очень низким. Из-за низкого выхода монокристаллов исследования их свойств, сформированных в слабо контролируемых и часто неповторимых условиях, позволяли получать лишь корреляционные связи между свойствами, условиями получения кристаллов и их составом, что существенно тормозило исследования механизмов образования и взаимодействия дефектов и, соответственно, разработку эффективных технологических способов целенаправленного управления свойствами материала.

В то же время разработка прототипов и задачи серийного тиражирования средств дистанционного мониторинга, способных работать в рутинном режиме, неразрывно связаны с необходимостью повышения уровня воспроизводимости всех технологических этапов получения материалов, что обеспечивает их разумную себестоимость и гарантированное, исключая элементы случайности, получение необходимого количества сертифицированных оптических элементов. Задача комплектации новых систем газоанализа элементами нелинейно-оптического (параметрического) преобразования частоты лазерного излучения представлялась возможной только на новой технической основе, что явилось основанием для создания в 1986 г. в ИОМ СО РАН (в то время СКБ НП «Оптика» СО РАН) лаборатории оптических кристаллов (ЛОК), начальный штат которой был сформирован из сотрудников СФТИ.

Первоначальная формулировка главных целей и задач новой для ОИОА СО РАН лаборатории остается актуальной и в настоящее время:

– обеспечение разработок ОИОА СО РАН оптическими материалами, предназначенными для функционально нетрадиционных в классической оптике областей: нелинейной оптики, магнитооптики и акустооптики;

– развитие технической и технологической базы для высоковоспроизводимого получения материалов с контролируемо-управляемыми физическими свойствами, в частности высокого оптического качества.

К начальному этапу становления лаборатории оптических кристаллов относится период 1986–1988 гг., в течение которого были решены задачи по созданию технологической инфраструктуры лаборатории и ключевые разработки прототипов термического оборудования с последующим изготовлением небольшой партии.

Разработанные в ОИОА СО РАН установки для синтеза соединений (горизонтально-наклонный

вариант) и их кристаллизации методом Бриджмена (вертикальный вариант) представлены на рис. 1 и 2.

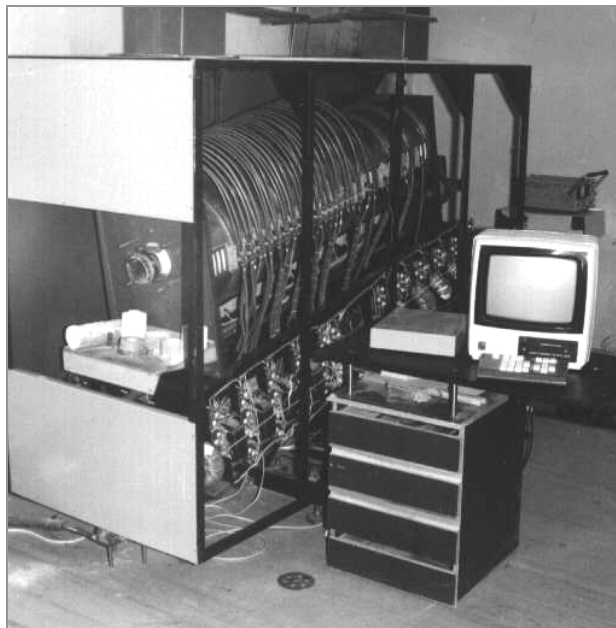


Рис. 1. Горизонтально-наклонная установка для синтеза многокомпонентных соединений и выращивания монокристаллов методом Бриджмена и «плавающего градиента»

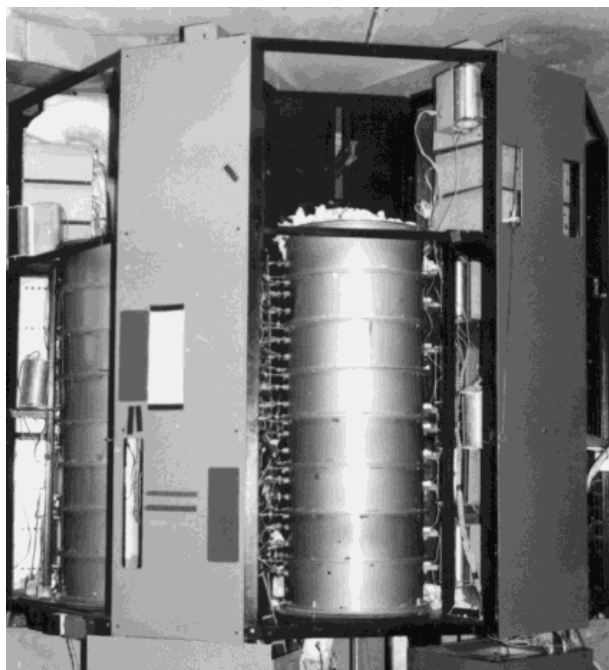


Рис. 2. Вертикальные установки для выращивания монокристаллов методом Бриджмена

Основные технические характеристики разработанных и изготовленных установок представлены в таблице. Возможность выполнять полный комплекс технологических работ (от элементарных компонентов до нелинейно-оптических элементов) позволила начать

целенаправленные исследования в области синтеза соединения $ZnGeP_2$ с целью создания нового процесса для получения материала с контролируемым

Технические характеристики установок для синтеза соединений и выращивания монокристаллов

Конструкция	модульно-дисквая
Число секций	8–9
Габаритные размеры, мм:	
диаметр	500
высота	1350
Размеры рабочего пространства, мм:	
диаметр	60
высота	935
Диапазон рабочих температур, °С	до 1100
Точность поддержания температуры, °С	0,1
Диапазон градиентов температуры, °С/см	0,3 – 30
Диапазон скоростей перемещения контейнеров, м/ч	0,1–4
Ускоренная скорость перемещения контейнеров, мм/мин	4
Рабочий ход, мм	до 235
Потребляемая мощность, кВт	3

составом, а также приступить к разработке технологии выращивания монокристаллов $ZnGeP_2$ с высоким технологическим выходом.

Развитие технологии синтеза $ZnGeP_2$ с контролируемым составом

Детальный анализ поведения трехкомпонентной смеси $Zn - Ge - P$ в неизотермической системе с пространственно разделенными загрузками фосфора и эквивалентной смесью цинка с германием показал, что основная проблема синтеза соединения $ZnGeP_2$ с минимальными отклонениями состава от стехиометрии связана с потерями Zn из высокотемпературной зоны реакции за счет диффузии в градиенте температуры, а решение задачи синтеза $ZnGeP_2$ с контролируемым составом можно свести к определению условий, при которых диффузия цинка подавляется. Такие условия могут реализоваться, если навстречу диффундирующему цинку сформировать направленный поток пара фосфора, действующий в период неизотермичности синтез-процесса. Управление потоком фосфора требует априорных знаний температуры начала реакции синтеза в двухтемпературной схеме, состава фаз, формирующихся в зоне реакции в динамических неизотермических условиях, и зависимости скорости расхода фосфора во время его реакции с расплавом смеси $Zn-Ge$.

Используя метод «замороженных реакций», мы определили, что в двухтемпературном синтезе $ZnGeP_2$ с отдельной загрузкой фосфора и смеси $Zn-Ge$ заметное взаимодействие пара фосфора с расплавом $Zn-Ge$ начинается при температурах расплава, превышающих $900\text{ }^\circ\text{C}$, что существенно отличается от результатов, полученных при исследованиях стадий синтеза по одготемпературной схеме [15, 16, 51].

Рентгенофазовый анализ полученных продуктов реакции показал, что в начальной стадии двухтемпературного синтеза образуются соединения ZnP_2 и Zn_3P_2 (как и ожидалось [16, 51]) и фосфида германия Ge_xP_y , что до наших экспериментов представлялось маловероятным из-за высокого давления пара фосфора [52], необходимого для существования этого соединения при используемых температурах расплава Zn–Ge.

Проведенные исследования выявили и другие особенности двухтемпературного метода, в частности в однотемпературном (квазистатическом) варианте образование соединения $ZnGeP_2$ начинается уже при температурах ≈ 900 °С, а в динамических условиях двухтемпературного синтеза, как оказалось, заметная фракция соединения $ZnGeP_2$ в продуктах реакции фосфора с расплавом Zn–Ge формируется при температурах, превышающих 950 °С. Доля $ZnGeP_2$ в расплаве повышается с ростом температуры расплава и времени выдержки. Было определено, что более 95% загрузки фосфора химически связывается с компонентами расплава при температуре ≈ 1010 °С. Для этой температуры экспериментальным путем была определена скорость валового расхода фосфора, температура которого поддерживалась при 515–517 °С, что соответствует давлению 10–12 атм.

Исследования, выполненные ЛОК ИОМ СО РАН в период 1989–1991 гг., позволили обоснованно выбрать температурно-временные режимы, при использовании которых за один процесс синтезируется 500–600 г поликристаллического соединения $ZnGeP_2$ с составом, у которого отклонения от стехиометрии не превышают 0,1%. Результаты проведенных исследований опубликованы в [53]. Один из синтезированных слитков поликристаллического $ZnGeP_2$ представлен на рис. 3.



Рис. 3. Поликристаллический слиток соединения $ZnGeP_2$, синтезированного в ИОМ СО РАН. Масса загрузки – 415 г

Выходные параметры разработанного процесса позволяют считать, что в 1991 г. в ЛОК ИОМ СО РАН было завершено создание новой, отвечающей требованиям серийного производства, технологии синтеза соединения $ZnGeP_2$.

Решение проблем устойчивого роста монокристаллов

Параллельно с решением проблем синтеза $ZnGeP_2$ сотрудники лаборатории выполняли систематические

работы по исследованию устойчивости процессов роста монокристаллов и оптимизации условий роста с целью повышения выхода монокристаллов при их выращивании и, в конечном счете, создания высокопроизводительной технологии.

Высокая воспроизводимость процесса роста не может ориентироваться на спонтанное зародышеобразование, и, следовательно, необходимо было развивать метод выращивания на затравочные кристаллы. Использование этого метода предполагает предварительный выбор подходящего контейнерного материала, подбор ориентации затравок и температурных полей в рабочем объеме установки для выращивания кристаллов.

Апробация различных вариантов покрытий кварцевых контейнеров (нитрид титана, нитрид кремния, карбид кремния и нитрид бора) показала, что крепление затравочных кристаллов в жестких кварцевых контейнерах представляет собой трудновыполнимую задачу, которая была решена путем применения тиглей из пиролитического нитрида бора – мягкого и пластичного материала, не смачиваемого расплавом $ZnGeP_2$, в том числе при заметной его диссоциации.

Чтобы выбрать оптимальную ориентацию затравочных кристаллов, были обработаны результаты рентгенодифрактометрических исследований ориентации монокристаллов (и/или крупных блоков), сформированных в процессах со спонтанным зародышеобразованием. Статистика выявила заметные преимущества роста у блоков с кристаллографическими ориентациями [116] или [132], которые удобны для изготовления генераторов второй гармоники CO_2 -лазеров, и с ориентацией [102], которая удобна для изготовления параметрических генераторов света (ПГС), но существенно повышает риск образования трещин за счет анизотропии коэффициента термического расширения [15, 16, 19, 20].

С целью сокращения объемов экспериментальных работ для выбора оптимальных температурных полей использовалось численное моделирование процессов теплопереноса в аксиально-симметричных системах для выращивания кристаллов по Бриджмену и Штоберу с различными вариантами упаковок ростовых контейнеров с разной геометрией и теплофизическими свойствами [54].

Комплекс работ по превращению нестабильной лабораторной технологии в стабильную с выходом монокристаллов $\sim 50\%$ был в основных чертах закончен в 1994–1995 гг.

Основные результаты этих работ были представлены на международном семинаре в г. Зуле (Германия) и опубликованы в [53, 54]. На рис. 4 представлены некоторые из монокристаллов $ZnGeP_2$, выращенных в тот период с использованием затравочных кристаллов разных ориентаций.

Параллельно с технологическими поисками ЛОК непрерывно участвовала в подготовке экспериментальных работ по преобразованию частоты лазерного излучения в кооперации с ведущими в лазерной физике институтами и фирмами [55–60]. Эти работы



Рис. 4. Монокристаллы $ZnGeP_2$, выращенные методом Бриджмена (вертикальный вариант) на затравке с разной ориентацией: [116], [132], [102] и [100]

позволили при отсутствии в лаборатории соответствующего метрологического оборудования проводить достаточно надежную характеристику оптического качества полученных монокристаллов, что требуется для коррекции технологических режимов.

Созданные в ИОМ СО РАН к 1995 г. технологии синтеза соединения $ZnGeP_2$ и процесса затравочного выращивания монокристаллов методом Бриджмена позволили получать монокристаллы, более половины которых имели оптическое качество, достаточное для изготовления из них ГВГ излучения CO_2 -лазеров, т.е. был достигнут уровень гарантированно воспроизводимого получения материала для создания дистанционных газоанализаторов на основе ГВГ. Однако в области 2 мкм оптическое качество кристаллов $ZnGeP_2$ (коэффициент поглощения $\approx 0,5 \text{ см}^{-1}$ для луча накачки), получаемых в ЛОК, *удовлетворяло лишь минимальным требованиям* параметрической генерации, но было *недостаточным для создания высокоэффективных* ПГС с накачкой 2-мкм лазерами.

Чтобы снять это ограничение на возможность применения $ZnGeP_2$ в качестве высокоэффективной среды для ПГС, требовались дальнейшие поиски оптимальных режимов на разных этапах технологии монокристаллов $ZnGeP_2$ и развитие ее до уровня воспроизводимого получения материала с высоким в области 2 мкм оптическим качеством – с коэффициентом поглощения не более $0,15 \text{ см}^{-1}$ для луча с обыкновенной поляризацией.

Новый шаг в развитии технологии $ZnGeP_2$ оказался тесно связан с необходимостью решения задач в двух направлениях.

- Продолжение оптимизации термических условий для роста монокристаллов, включающей анализ и устранение причин неустойчивости поверхности раздела жидкой и твердой фаз.

- Решение проблемы оптического качества на основе исследований природы оптически активных дефектов и процессов их образования.

Оптимизация термических условий роста кристаллов

Одно из ограничений в повышении выхода монокристаллов $ZnGeP_2$ при их выращивании в вертикальном варианте метода Бриджмена было связано с двойникованием кристаллов по плоскости (112). При этом использование затравок с ориентацией [116], [132] приводило к двойникованию выращиваемых кристаллов приблизительно в половине процессов с образованием относительно быстро деградирующих двойниковых блоков, а с ориентацией [102] – к двойникованию всех без исключения растущих кристаллов с плоскостью двойникования, проходящей через весь слиток. Эту проблему удалось решить путем подбора температурно-временных условий, обеспечивающих устойчивый рост монокристаллов на затравке с ориентациями, для которых в условиях спонтанного зарождения разрастание зародышей наблюдается исключительно редко [54].

Измерения температурных профилей установок для выращивания кристаллов показали, что применение высокоэффективных теплоизоляционных материалов с целью минимального энергопотребления термического оборудования, разработанного и изготовленного в ИОМ СО РАН, приводит к заметному влиянию ростового контейнера и его окружения на температурное поле рабочего пространства печи, что, в свою очередь, может вызвать макроскопическую продольную неоднородность свойств выращиваемых монокристаллов. Чтобы оценить (а затем и подавить) влияние этого нежелательного эффекта, были выполнены компьютерные расчеты тепловых потоков и температурных полей для реальной геометрии рабочего пространства печи и его заполнения на различных этапах процесса выращивания. Численное моделирование процессов теплопереноса показало, что реальная скорость движения поверхности раздела

твердой и жидкой фаз представляет собой волнообразную функцию продольной координаты (времени), модулирующую линейную скорость механического перемещения ростового контейнера относительно печи. Проведенная коррекция температурно-временных режимов выращивания позволила получить однородные монокристаллы почти по всей длине.

В продольно-неоднородной среде, в частности вблизи границы раздела твердой и жидкой фаз при росте кристаллов, для стационарности теплового потока необходимо установить температурные градиенты, отношение которых зависит от отношения коэффициентов теплопроводности фаз, находящихся в тепловом контакте. Поскольку данные о теплопроводности соединения $ZnGeP_2$ вблизи точки плавления отсутствуют, для обоснованного выбора температурного профиля в рабочем объеме была предпринята попытка оценить это отношение экспериментальным путем. Было найдено, что для обеспечения устойчивости фронта кристаллизации градиент температуры в закристаллизовавшейся части (затравке) $ZnGeP_2$ следует устанавливать приблизительно в три раза больший, чем в расплаве [61]. Особенно важно обеспечить найденное соотношение градиентов температуры вблизи поверхности раздела затравка – расплав и в области перехода конической части растущего кристалла в цилиндрическую.

Основные результаты этих исследований были представлены на 12-й Международной конференции по росту кристаллов в Израиле (Иерусалим, 1998 г.). Ответственный исполнитель этой работы ст. н. с. ЛОК Г.А. Верозубова за доклад, сделанный на конференции, получила премию Международного союза кристаллографов за «Выдающиеся достижения в росте кристаллов».

Решение проблем управления свойствами $ZnGeP_2$

Управление свойствами материала кроме знания связей этих свойств с определенными структурными дефектами требует решения очень широкого спектра научно-исследовательских задач по выяснению механизмов формирования дефектов структуры (точечных, линейных и объемных) и определению роли взаимодействия точечных дефектов между собой и с включениями на всех основных этапах технологии. Влияние технологической истории получения материала на его свойства особенно усиливается по мере усложнения состава, поэтому только стабильная технологическая цепь дает возможность проведения целенаправленных исследований в области дефектообразования и, в конечном счете, решения проблемы управления свойствами.

В лаборатории оптических кристаллов ИОМ СО РАН условия для начала работ по определению возможностей управления свойствами $ZnGeP_2$ на основе исследований природы оптического поглощения в

этом материале сформировались в 1995 г., когда был достигнут ~ 50% среднегодовой технологической выход монокристаллов при их выращивании.

Учитывая известные данные об определяющей роли собственных дефектов в формировании свойств $ZnGeP_2$, программы исследований природы оптических потерь в этом соединении включали все виды легирования материала собственными компонентами (из расплава и паровой фазы при выращивании монокристаллов), постростовые термообработки в жестко контролируемых условиях и радиационное «легирование» быстрыми электронами, создающими термодинамически неравновесные элементарные точечные дефекты – вакансии и междоузлия, способные взаимодействовать с дефектами исходного ансамбля при относительно низких температурах.

Некоторые из разработанных в ЛОК ИОМ СО РАН программ исследований природы оптических потерь в области примесного поглощения $ZnGeP_2$, нашли поддержку Агентства научных исследований и прогнозов при МО Великобритании (DERA Malvern, UK), совместные НИР с которым проводятся с 1997 г. В рамках сотрудничества ИОМ СО РАН с DERA Malvern было выполнено несколько программ:

- Исследование влияния контролируемых отклонений состава расплава от стехиометрии, создаваемых путем легирования собственными компонентами, на свойства выращенных монокристаллов $ZnGeP_2$.
- Исследование влияния условий постростовых термообработок на спектры примесного оптического поглощения монокристаллов $ZnGeP_2$, выращенных из расплавов, легированных собственными компонентами соединения.

Результаты совместных исследований были изложены в наших отчетах, представлены на Международной конференции по материаловедению – MRS-99 и опубликованы [62]. Проведенные НИР показали, что кристаллы $ZnGeP_2$ в состоянии «после выращивания» (без дополнительных технологических операций) в зависимости от легирования имеют варьирующиеся от слитка к слитку значения оптических потерь на уровне $0,4-1,2 \text{ см}^{-1}$ в области 2 мкм, а путем постростовых термообработок в оптимальных термических условиях коэффициент оптического поглощения вблизи 2 мкм удается снизить до уровня, близкого к требуемому, – $0,1-0,15 \text{ см}^{-1}$, однако выход кристаллов $ZnGeP_2$, годных для изготовления ПГС с накачкой 2-мкм лазерами, оказывается довольно низким (а стоимость материала соответственно высокой) и достигнутый уровень оптических потерь существенно ограничивает мощностные характеристики оптических элементов на основе полученного материала.

Естественным продолжением работ по программам, выполненным совместно с DERA Malvern и при его финансовой поддержке, является исследование влияния на оптические спектры $ZnGeP_2$ собственных точечных дефектов, введенных быстрыми электронами. В рамках этих исследований были проведены оценки потоковых зависимостей оптических потерь в

монокристаллах $ZnGeP_2$ с разной исходной дефектностью, краевых эффектов и динамики накопления радиационных дефектов, определены основные стадии низкотемпературных отжигов радиационных дефектов и области термической устойчивости оптических свойств в модифицированных быстрыми электронами кристаллах $ZnGeP_2$, определены оптимальные потоки электронных пучков, обеспечивающие минимальные оптические потери в кристаллах с разной исходной дефектностью.

Исследования эффектов радиационного легирования кристаллов $ZnGeP_2$ (в состоянии «после роста» и термообработанных в контролируемых условиях) подтвердили ранее полученные данные [26, 63] и показали возможность дополнительного снижения оптических потерь в спектральном интервале 1,5–2,5 мкм путем комбинированного термического и радиационного воздействия. В области 2 мкм оптические потери в $ZnGeP_2$ удалось снизить до уровня 0,02–0,04 $см^{-1}$.

Таким образом, применение сквозного технологического процесса, включающего синтез материала с контролируемым составом, затравочный рост монокристаллов с высоким выходом, постростовой отжиг и облучение быстрыми электронами, позволяет при оптимально выбранных режимах понизить коэффициент поглощения кристаллов $ZnGeP_2$ до уровня, не превышающего 0,05 $см^{-1}$ на длине волны 2 мкм. Трансформация спектров оптического поглощения в монокристаллах $ZnGeP_2$ на разных этапах их технологической проработки представлена на рис. 5.

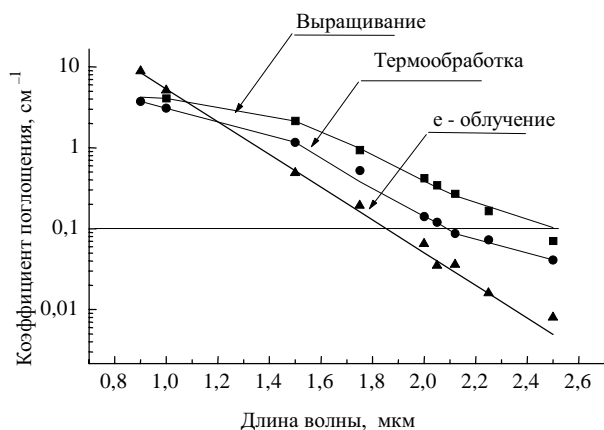


Рис. 5. Спектры оптического поглощения монокристаллов $ZnGeP_2$

Частично результаты этих исследований были представлены на 5-й Международной конференции по «Модификации материалов пучками частиц и потоками плазмы» (г. Томск, 2000 г.) и опубликованы в материалах этой конференции [64]. Основные результаты этой работы были изложены в нашем заключительном отчете в DERA, Malvern (UK) за 2000 г. и представлены на 13-й Международной конференции по росту кристаллов в Японии (Киото, 2001 г.).

Заключение

В ИОМ СО РАН создана и активно действует лаборатория оптических кристаллов, располагающая базовой технологической инфраструктурой и оборудованием, необходимым для проведения НИР и ОТР, связанных с разработкой и мелкосерийным производством оптических материалов для эффективных преобразователей частоты ИК-излучения, перестраиваемого в широких спектральных интервалах, позволяющих решать задачи дистанционного мониторинга атмосферы в режиме реального времени.

За время существования ЛОК в ней сформировался квалифицированный штат, имеющий значительный опыт в разработках технологий оптических материалов сложного состава.

К наиболее важным достижениям ЛОК относятся следующие.

Разработан процесс синтеза соединения $ZnGeP_2$ с составом, близким к стехиометрическому,

Создана технология выращивания монокристаллов $ZnGeP_2$ с высоким выходом (> 50%).

Определены оптимальные параметры последовательности технологических операций, включающие синтез соединения $ZnGeP_2$, выращивание монокристаллов, их постростовой отжиг и облучение дозируемыми потоками быстрых электронов, которые обеспечивают получение монокристаллов $ZnGeP_2$ высокого оптического качества – с оптическими потерями, уменьшенными до уровня 0,02–0,04 $см^{-1}$ на длине волны \approx 2 мкм.

Одной из главных задач ЛОК ИОМ СО РАН в настоящее время является расширение номенклатуры оптических материалов на основе имеющегося опыта разработки технологии соединения $ZnGeP_2$.

К наиболее приоритетным объектам исследований в области материаловедения, по нашему мнению, следует отнести высокоэффективные и функционально новые оптические материалы – нелинейно-оптические, дополняющие или расширяющие спектральный диапазон $ZnGeP_2$, и магнитооптические, на основе которых можно создавать нетрадиционные измерительные системы, способные решать многопараметрические задачи современного оптического мониторинга.

1. *Armstrong J.A., Bloembergen N., Ducuing J., Pershan P.S.* Interaction between light waves in a nonlinear dielectric // *Phys. Rev.* 1962. V. 127. № 6. P. 1918–1939.
2. *Kleinman D.A.* Theory of second harmonic generation of light // *Phys. Rev.* 1962. V. 128. № 4. P. 1761–1766.
3. *Бломберген Н.* Нелинейная оптика / Пер. с англ. М.: Мир, 1966. 248 с.
4. *Справочник по лазерам:* Пер. с англ. / Под ред. А.М. Прохорова. М.: Сов. радио, 1978. Т. 2. 400 с.
5. *Цернике Ф., Мидвинтер Дж.* Прикладная нелинейная оптика: Пер. с англ. / Под ред. С.А. Ахманова. М.: Мир, 1976. 262 с.
6. *Levine B.F.* Electrodynamical bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities // *Phys. Rev. Lett.* 1969. V. 22. № 16. P. 787–790; *Levine B.F.* A new con-

- tribution to the nonlinear optical susceptibility arising from unequal atomic radii // *Phys. Rev. Lett.* 1970. V. 25. № 7. P. 440–442; *Levine B.F.* Calculation of nonlinear optical susceptibilities for various crystal structures // *Phys. Rev. B.* 1973. V. 7. № 6. P. 2600–2626.
7. *Philips J.C., Van Vechten J.A.* Nonlinear optical susceptibilities of covalent crystals // *Phys. Rev.* 1969. V. 183. № 3. P. 709–711.
 8. *Flitzanis C., Ducuing J.* Second-order optical susceptibilities of III-V semiconductors // *Phys. Rev.* 1969. V. 178. № 3. P. 1218–1228; *Tang C.L., Flitzanis C.* Charge-transfer model of the nonlinear susceptibilities of polar semiconductors // *Phys. Rev. B.* 1971. V. 4 № 8. P. 2520–2524.
 9. *Aspnes D.E.* Energy-band theory of the second-order nonlinear optical susceptibility of crystals of zinc-blende symmetry // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 6. № 12. P. 4648–4659.
 10. *Горюнова Н.А.* Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Сов. радио, 1968. 368 с.
 11. *Boyd G. D., Buehler E., Storz F.G., Wernick T.H.* Linear and non-linear optical properties of ternary $A^{II}B^{IV}C_2$ chalcopyrite semiconductors // *IEEE J. Quantum Electron.* 1972. V. QE-8. № 4. P. 419–426.
 12. *Boyd G.D., Buehler E., Storz F.G.* Linear and nonlinear optical properties of $ZnGeP_2$ and $CdSe$ // *Appl. Phys. Lett.* 1971. V. 18. № 7. P. 301–304.
 13. *Boyd G. D., Kasper H.M., McFee J.H., Storz F.G.* Linear and nonlinear optical properties of some ternary selenides // *IEEE J. Quantum Electron.* 1972. V. QE-8. № 12. P. 900–908.
 14. *Boyd G. D., Kasper H.M., McFee J.H.* Linear and nonlinear optical properties of $AgGaS_2$, $CuGaS_2$, $CuInS_2$, and theory of the wedge technique for measurement of nonlinear coefficients // *IEEE J. Quantum Electron.* 1971. V. QE-7. № 12. P. 563–573.
 15. *Полупроводники $A^2B^4C^5_2$* / Под ред. Н.А. Горюновой и Ю.А. Валова. М.: Сов. радио, 1974. 374 с.
 16. *Shay J.L., Wernick J.H.* Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties and applications. Oxford etc.: Pergamon press, 1975. 244 p.
 17. *Прочухан В.Д., Рудь Ю.В.* Перспективы практического применения полупроводников $A^2B^4C^5_2$ // *Физ. и техн. полупровод.* 1978. Т. 12. Вып. 2. С. 208 – 231.
 18. *Iseler G.W., Kildal H., Menyuk N.* Optical and electrical properties of $CdGeAs_2$ // *Electron. Mater.* 1978. V. 7. P. 737–755.
 19. *Iseler G.W.* Thermal expansion and seeded Bridgman growth of $AgGaSe_2$ // *J. Cryst. Growth.* 1977. V. 41(1). P. 146–150.
 20. *Route R.K., Feigelson R. S., Raymakers R. J., Choy M.M.* Elimination of optical scattering defects in $AgGaS_2$ and $AgGaSe_2$ // *J. Cryst. Growth.* 1976. V. 33(2). P. 239–245.
 21. *Воеводин В.Г., Вяткин А.П., Грибенюков А.И., Кривов М.А., Крыгин В.В., Морозов В.С.* Получение и физические свойства $ZnGeP_2$ // *Получение, свойства и применение фосфидов.* Киев: Наукова думка, 1977. С. 41–45.
 22. *Iseler G.W., Kildal H., Menyuk N.* Ternary semiconductor crystals for nonlinear optical applications // *Ternary compounds* / Ed. by Holah G.D. London – Bristol: Confer. Ser. 1977. № 35. P. 73–88.
 23. *Андреева Н.П., Андреев С.А., Матвеев И.Н., Пшеничников С.Н., Устинов Н.Д.* Параметрическое преобразование излучения в цинк-германиевом дифосфиде // *Квант. электрон.* 1979. Т. 6. № 2. С. 357–359.
 24. *Menyuk N., Killinger D.K., DeFeo W.E.* Remote sensing of NO using a differential absorption LIDAR // *Appl. Opt.* 1980. V. 19. P. 3282–3286; *Killinger D.K., Menyuk N., DeFeo W.E.* Remote sensing of CO using frequency doubled CO_2 laser radiation // *Appl. Phys. Lett.* 1980. V. 36. P. 402–405; *Killinger D.K., Menyuk N.* Remote probing of the atmosphere using a CO_2 DIAL system // *IEEE. J. Quantum Electron.* 1981. V. QE-17. № 9. P. 1917–1927.
 25. *Buften J.L., Itabe T., Strow L.L., Korb C.L., Gentry B.M., Weng C.Y.* Frequency-doubled CO_2 lidar measurements and diode laser spectroscopy of atmospheric CO_2 // *Appl. Opt.* 1983. V. 22. № 17. P. 2592–2602.
 26. *Брудный В.Н., Воеводин В.Г., Вяткин А.П., Ведерникова Т.В., Воеводина О.В., Грибенюков А.И., Кривов М.А., Мелев В.Г.* Исследование радиационных дефектов в некоторых соединениях $A^2B^4C^5_2$ // *Тройные полупроводники и их применение.* Кишинев: Штиинца, 1976. С. 30–31.
 27. *Воеводин В.Г., Вяткин А.П., Воеводина О.В., Грибенюков А.И., Кривов М.А., Морозов А.Н., Отман Я.И., Ткаченко Г.Е.* Исследование процессов дефектообразования в некоторых соединениях $A^2B^4C^5_2$ // *Тройные полупроводники и их применение.* Кишинев: Штиинца, 1979. С. 143–144.
 28. *Воеводин В.Г., Ведерникова Т.В., Грибенюков А.И., Крыгин В.В.* Исследование процессов синтеза и кристаллизации соединения $ZnGeP_2$ // *III региональная научно-практ. конф. «Молодые ученые и специалисты народному хозяйству».* Секция: Энергетика, электроника, связь. Томск: Изд-во ТГУ, 1980. С. 102–104.
 29. *Воеводин В.Г., Грибенюков А.И., Морозов А.Н.* Исследование параметров глубоких центров в нелегированных кристаллах $ZnGeP_2$ // *II Всесоюзное совещ. по глубоким уровням в полупроводниках.* Ташкент, 1980. С. 92–93.
 30. *Воеводин В.Г., Вяткин А.П., Грибенюков А.И., Крыгин В.В., Морозов А.Н., Тернова Е.А.* Оптимизация технологии получения и проблемы характеристики нелинейно-оптических кристаллов $ZnGeP_2$ // *3-я Всесоюзная школа по физико-химическим основам получения материалов электронной техники.* Улан-Удэ, 1981. С. 108–109.
 31. *Андреев Ю.М., Бочков Д.С., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И., Зырянов О.Я.* Генерация второй гармоники CO_2 -лазера в кристаллах $ZnGeP_2$ // *VII Всесоюз. симп. по лазерн. и акуст. зондированию атмосферы,* Томск: Изд. ИОА СО АН СССР, 1982. Ч. II. С. 306–309.
 32. *Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И., Зырянов О.Я., Ипполитов И.И., Морозов А.Н., Соснин А.В.* Эффективная генерация второй гармоники излучения перестраиваемого CO_2 -лазера в $ZnGeP_2$ // *Квант. электрон.* 1984. Т. 11. № 8. С. 1511–1512.
 33. *Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И., Зырянов О.Я., Ипполитов И.И., Морозов А.Н., Соснин А.В., Хмельницкий Г.С.* Генератор второй гармоники CO_2 -лазера на основе $ZnGeP_2$ // *Спектроскопические методы зондирования атмосферы.* Новосибирск: Наука, 1985. С. 113–119.
 34. *Андреев Ю.М., Бетин А.А., Воеводин В.Г., Ведерникова Т.В., Грибенюков А.И., Зырянов О.Я., Ипполитов И.И., Масычев В.И., Морозов А.Н., Митропольский О.А., Новиков В.П., Новиков М.А., Соснин А.В.* Преобразование излучения CO_2 - и CO -лазеров на кристалле $ZnGeP_2$ в область спектра 2,3–3,1 мкм // *Квант. электрон.* 1985. Т. 12. № 7. С. 1535–1537.

35. Водопьянов К.Л., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И., Кулевский Л.А. Пикосекундная параметрическая суперлюминесценция в кристалле $ZnGeP_2$ // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1985. Т. 49. N 3. С. 569–572.
36. Andreev Yu.M., Voevodin V.G., Geiko P.P., Gribenyukov A.I., Zuev V.V., Zuev V.E. Effective sources of coherent radiation based on CO_2 -lasers and $ZnGeP_2$ frequency converters // Topical meeting on laser and optical remote sensing: Instrumentation and Techniques. Massachusetts, North Falmoth: Technical digest series. 1987. V. 18. P. 300–303.
37. Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И., Новиков В.П. Смещение частот CO_2 - и CO -лазеров в кристалле Zn_2GeP_2 // Квант. электрон. 1987. № 6. С. 1177–1178.
38. 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.
39. Андреев Ю.М., Баранов В.Ю., Воеводин В.Г., Гейко П.П., Грибенюков А.И., Изюмов С.В., Козочкин С.М., Письменный В.Д., Сатов Ю.А., Стрельцов А.П. Эффективная генерация второй гармоники наносекундного импульса CO_2 -лазера // Квант. электрон. 1987. Т. 14. № 11. С. 2252–2254.
40. Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И., Зырянов О.Я., Ипполитов И.И., Морозов А.Н., Соснин А.В. Абсорбционный измеритель концентрации газов на основе CO_2 лазера с удвоением частоты // VIII Всесоюзный симп. по лазерному и акустическому зондированию атмосферы. Томск: Изд. ИОА СО АН СССР, 1984. Ч. 1. С. 277–281.
41. Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Гейко П.П., Грибенюков А.И. Преобразование частоты излучения лазеров в монокристаллах $ZnGeP_2$ // Лазерные методы и средства измерения и контроля параметров окружающей среды. НРБ, София: Безлуджа, 1985. С. 252–259.
42. Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И., Давыдов В.Н., Журавлев В.И., Капитанов В.А., Лезина Т.Д., Стучебров Г.А., Хмельницкий Г.С. Трассовый газоанализатор на основе перестраиваемого CO_2 -лазера с удвоением частоты // Ж. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 47. № 1. С. 15–20.
43. Zuev V.E., Andreev Yu.M., Voevodin V.G., Gribenyukov A.I., Kapitanov V.A., Sosnin A.V., Stuchebrov G.A., Khmel'nitskii G.S. Multifrequency DIAL sensing of the atmospheric gaseous constituents using the first and second harmonics of a tunable CO_2 laser radiation // XII International laser radar conf. Toronto, Canada, August 11–15, 1986. NASA conference publication, 1987. N. 2413. P. 108–110.
44. Зув В.Е., Кабанов М.В., Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Гейко П.П., Грибенюков А.И., Зуев В.В. Эффективные параметрические преобразователи частоты ИК-лазеров и их применение // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. № 6. С. 1142–1149.
45. Ohmer M.C., Pandey R. Emergence of chalcopyrites as nonlinear optical materials // MRS Bull. 1998, July. P. 16–20.
46. Воеводин В.Г., Грибенюков А.И., Морозов А.Н., Минич Г.Я. Оптимизация технологии получения и свойства монокристаллов дифосфида цинка-германия // Тройные полупроводники и их применение. Кишинев: Штиинца, 1983. С. 18.
47. Воеводин В.Г., Головин Г.М., Грибенюков А.И., Морозов В.С. О выращивании кристаллов $ZnGeP_2$ методом Чохральского // Электрон. техн. Сер. 6. 1984. Вып. 2(187). С. 67–68.
48. Грибенюков А.И. Получение, управление свойствами и применение дифосфида цинка-германия. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск: Изд-во ТГУ, 1983. 21 с.
49. Воеводин В.Г., Грибенюков А.И., Морозов А.Н., Морозов В.С. Поведение меди в монокристаллах $ZnGeP_2$ при диффузионном легировании // Изв. вузов. Физ. 1985. № 2. С. 64–69.
50. Березная С.А., Воеводин В.Г., Ведерникова Т.В., Грибенюков А.И., Морозов В.С., Мосина И.И., Петров М.А. Нелинейно-оптические материалы $ZnGeP_2$ и $CdGeAs_2$: получение монокристаллов и характеристика дефектов // VI Всесоюз. конф. по росту кристаллов (Цахкадзор). Рост кристаллов из расплавов, 1985. Т. 1. С. 196–197.
51. Masumoto K., Isomura S., Goto W. The preparation and properties of $ZnSiAs_2$, $ZnGeP_2$, $CdGeP_2$ semiconducting compounds // J. Phys. and Chem. Solids. 1966. V. 27. P. 1939–1947.
52. Угай Я.А., Соколов Л.И., Гончаров Е.Г., Лукин А.Н., Кавецкий В.С. Получение и свойства фосфида германия // Получение, свойства и применение фосфидов. Киев: Наукова думка, 1977. С. 51–53.
53. Verozubova G.A., Gribenyukov A.I., Korotkova V.V., Rusaikin M.P. $ZnGeP_2$ synthesis and growth from melt // Material Science and Engineering. B48. 1997. P. 191–197.
54. Andreev Yu.M., Gribenyukov A.I., Korotkova V.V., Verozubova G.A. $ZnGeP_2$ Crystals for Infrared Laser Radiation Frequency Conversion // J. Korean Phys. Soc. 1998. V. 33. N 3. P. 356–361.
55. Андреев Ю.М., Быканов А.Н., Грибенюков А.И., Зуев В.В., Карышев В.Д., Кислицев А.В., Ковалев И.О., Конов В.И., Кузьмин Г.П., Нестеренко А.А., Осоргин А.Б., Стародумов Ю.М., Чаплиев Н.И. Преобразование импульсного лазерного излучения диапазона 9,3–9,6 мкм во вторую гармонику в кристаллах $ZnGeP_2$ // Квант. электрон. 1990. Т. 17. № 4. С. 476–480.
56. Vodopyanov K.L., Voevodin V.G., Gribenyukov A.I., Kulevskii L.A., Allakhverdiev K.R., Kerimov T.A. High efficiency middle IR parametric superradiance in $ZnGeP_2$ and GaSe crystals pumped by an erbium laser // Opt. Commun. 1991. V. 83. № 5–6. P. 322–326.
57. Churnside J.H., Wilson J.J., Andreev Yu.M., Gribenyukov A.I., Shubin S.F., Dolgii S.I., Zuev V.V. Frequency conversion of a CO_2 laser with $ZnGeP_2$ // NOAA Technical Memorandum ERL WPL-224. WPL. Boulder, Co. USA, 1992. 18 p.
58. Andreev Yu.M., Butuzov V.V., Verosubova G.A., Gribenyukov A.I., Davydov S.V., Zakharov V.P. Generation of the Second Harmonic of Pulsed CO_2 -Laser Radiation in $AgGaSe_2$ and $ZnGeP_2$ Single Crystals // Laser Phys. 1995. V. 5. № 5. P. 1014–1019.
59. Аполлонов В.В., Грибенюков А.И., Короткова В.В., Суздальцев А.Г., Шакир Ю.А. Вычитание частот излучения CO_2 -лазеров в кристалле $ZnGeP_2$ // Квант. электрон. 1996. Т. 23. № 6. С. 483–484.
60. Apollonov V.V., Prokhorov A.M., Shakir Yu.A., Suzdal'tsev A.G., Gribenyukov A.I., Bocquet R. Subtraction of the CO_2 -laser radiation frequencies in the $ZnGeP_2$ // Proc. of the International Conference on Millimeter and Submillimeter waves and Applications III. 1996. August 5–8, Denver, CO. USA. 1996. P. 163–167.
61. Verozubova G.A., Gribenyukov A.I., Korotkova V.V., Semchinova O.K., Uffman M. Synthesis and growth of $ZnGeP_2$ crystals for nonlinear optical applications // J. Cryst. Growth. 2000. V. 213. P. 334–339.

62. Verozubova G.A., Gribenyukov A.I., Vere A.W., Flynn C. and Ivanov Yu.F. ZnGeP₂: optical transparency and melt composition // Infrared Applications of Semiconductors III, MRS Symposium held November 29–December 2, 1999. Boston, Massachusetts, USA, 2000. V. 607. P. 457–463.
63. Brudnyi V.N., Budnitskii D.L., Krivov M.A., Potapov A.I. The electrical and optical properties of 2.0 MeV electron-irradiated ZnGeP₂ // Phys. status solidi. A. 1978. V. 50. P. 379–384.
64. Verozubova G.A., Gribenyukov A.I., Korotkova V.V., Vere A.W., Flynn C.J., Yunda N.T., Ivanov Yu.F. Effect of high power electron irradiation on defects structure of ZnGeP₂ single crystals // 5th Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proce. Tomsk, 24–29 Sept. 2000. V. 3. P. 323–326.

A.I. Gribenyukov. ZnGeP₂ nonlinear optical crystals: retrospective analysis of the technology development.

The main problems of the technology for development of functionally new optical materials for modern devices intended for remote monitoring are considered using ZnGeP₂ nonlinear crystal as an example. The results of investigation carried out at the Laboratory of optical Crystals of IOM SB RAS are presented. Studying the causes of optical losses in ZnGeP₂ crystals and their sequential elimination gave us a possibility to obtain high-quality single crystals, under conditions of laser radiation of maximum intensity. Main technological and production potentialities of the Laboratory of Optical Crystals IOM SB RAS are briefly described.