

Исследование процессов диффузии ионов кобальта в кристаллах ортованадата кальция

© 2023 г. И. С. Воронина¹✉, Е. Э. Дунаева¹, Л. И. Ивлева¹, Л. Д. Исхакова¹,
А. Г. Папашвили¹, М. Е. Дорошенко¹

¹ *Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: irina.voronina.78@list.ru

Аннотация. Изготовление активных элементов твердотельных лазеров и лазерных систем, эффективно работающих в широком спектральном диапазоне, основано на синтезе легированных монокристаллов высокого оптического качества. Кристаллы ортованадата кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ обладают рядом свойств, находящих применение в лазерной технике. Использован метод высокотемпературного диффузионного легирования для внедрения активных ионов кобальта в кристаллы ортованадата кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (CVO). Экспериментальные образцы изготовлены из монокристалла номинально чистого CVO, полученного методом Чохральского. Оптимизированы условия высокотемпературной диффузии для получения легированных кристаллов оптического качества при отжиге в открытом и закрытом объемах. Коэффициенты диффузии ионов кобальта рассчитаны для различных условий. Время отжига составляло 24—48 ч, диапазон температур — 1150—1300 °С, в качестве диффузانتов использовали оксидные соединения кальция, кобальта и ванадия (Co_3O_4 , $\text{Ca}_{10}\text{Co}_{0,5}(\text{VO}_4)_7$ и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: 2 % (вес.) Co_3O_4). Направление диффузии — параллельно и перпендикулярно к оптической оси кристалла CVO. Рассчитанные значения коэффициента диффузии варьировались в пределах $2,09 \cdot 10^{-8}$ — $1,58 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Определена энергия активации процесса диффузии, которая составила $2,58 \pm 0,5$ и $2,63 \pm 0,5$ эВ для направлений [001] и [100] соответственно. Максимальная концентрация кобальта в легированных кристаллах CVO составила $2 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Спектр поглощения диффузионно-легированных образцов $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: Co демонстрирует наличие полос поглощения, характерных для ионов Co^{2+} и Co^{3+} . Показано, что соотношение интенсивностей характеристических полос поглощения изменяется в зависимости от способа получения кристалла. Оптическая анизотропия кристалла возрастает с ростом концентрации легирующего элемента.

Ключевые слова: диффузия, легирование, ионы кобальта, высокотемпературный отжиг, ортованадат кальция, оптические свойства

Благодарности: Данная работа поддержана Российским Научным Фондом (проект № 23–23–00383, <https://rscf.ru/project/23-23-00383/>).

Для цитирования: Воронина И.С., Дунаева Е.Э., Л.И. Ивлева, Исхакова Л.Д., Папашвили А.Г., Дорошенко М.Е. Исследование процессов диффузии ионов кобальта в кристаллах ортованадата кальция. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(4): 261—271. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202309.555>

Investigation of the cobalt ions diffusion processes in calcium orthovanadate crystals

I. S. Voronina¹✉, E. E. Dunaeva¹, L. I. Ivleva¹, L. D. Iskhakova¹,
A. G. Papashvili¹, M. E. Doroshenko¹

¹ *Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation*

✉ Corresponding author: irina.voronina.78@list.ru

Abstract. In this work, the high-temperature diffusion doping method was used for introduction of active cobalt ions into calcium orthovanadate $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ crystals. Experimental samples were made from a nominally pure CVO single crystal obtained by the Czochralski method. The high-temperature diffusion conditions have been optimized to obtain doped crystals of optical quality during annealing in open and closed zones. Diffusion coefficients of cobalt ions (D) were calculated for various conditions: annealing time 24–48 h; temperature range 1150–1300 °C; diffusants – oxide compounds of calcium, cobalt and vanadium: Co_3O_4 , $\text{Ca}_{10}\text{Co}_{0.5}(\text{VO}_4)_7$ and $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2 \text{ wt. \% } \text{Co}_3\text{O}_4$; diffusion direction is parallel or perpendicular to the CVO crystal optical axis. The calculated values of the diffusion coefficient varied between $2.09 \cdot 10^{-8}$ – $1.58 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. The activation energy of the diffusion process was determined to be 2.58 ± 0.5 and $2.63 \pm 0.5 \text{ eV}$ for the [001] and [100] directions, respectively. The maximum cobalt concentration in doped CVO crystals was $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. The absorption spectrum of diffusion-doped $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Co}$ samples demonstrates the presence of absorption bands characteristic for Co^{2+} and Co^{3+} ions. It was shown that the intensity ratio of the characteristic absorption bands varies depending on the crystal doping method. The optical anisotropy of the crystal increases with dopant concentration increase.

Keywords: diffusion, doping, cobalt ions, high-temperature annealing, calcium orthovanadate, optical properties

Acknowledgments: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23–23–00383, <https://rscf.ru/project/23-23-00383/>).

For citation: Voronina I.S., Dunaeva E.E., Ivleva L.I., Iskhakova L.D., Papashvili A.G., Doroshenko M.E. Investigation of the cobalt ions diffusion processes in calcium orthovanadate crystals. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(4): 261–271. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202309.555>

Введение

Изготовление активных элементов твердотельных лазеров и лазерных систем, эффективно работающих в широком спектральном диапазоне, основано на синтезе легированных монокристаллов высокого оптического качества. Кристаллы ортованадата кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ обладают рядом свойств, наводящих на применение в лазерной технике:

- возможность введения лазерных ионов-активаторов в концентрациях, обеспечивающих эффективную лазерную генерацию [1–5];

- высокая эффективность для нелинейного преобразования лазерного излучения, обладает высокой лучевой прочностью и высоким коэффициентом ВКР-усиления [6];

– является высокотемпературным сегнетоэлектриком со специфической доменной структурой [7].

Ранее методом Чохральского нами были получены концентрационные серии кристаллов $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Mn}$ и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Co}$ [8, 9] и было показано, что выращивание кристаллов с большим содержанием примесей переходных металлов затруднено и требует существенного снижения объемной скорости кристаллизации.

К настоящему времени разработано достаточно много методов введения примесей в выращенные кристаллы: радиационное легирование, ионная имплантация, диффузия из газовой, жидкой или твердой фаз. Эти методы наиболее полно изучены для полупроводниковых кристаллов и широко

используются, например, при изготовлении элементов солнечных батарей [10, 11]. Диффузионно-легированные переходными металлами матрицы (Cr^{2+} , Fe^{2+}) AlBVI хорошо известны как лазерные материалы [12—15]. В оксидных кристаллах процессы диффузии изучены мало. Проводились эксперименты по диффузии активных ионов в ниобате лития, ванадате иттрия, гранатах [16—19]. Как правило, скорости диффузии в этих кристаллах невелики и примесь проникает на небольшую глубину. Изготовление легированных кристаллов большого объема требует существенных временных затрат. Отметим, что процессы ионной имплантации и радиационного легирования часто сопровождаются ухудшением кристаллической структуры в легированных областях и образованием термических дефектов. Для формирования областей с желаемым распределением и геометрией легирующей примеси обычно используют дополнительную термическую обработку (отжиг) материалов [8]. Метод высокотемпературной диффузии может быть использован в качестве метода введения легирующих примесей в номинально чистый кристалл. В качестве источника примесей можно использовать их соединения в твердом, жидком или газообразном состоянии (диффузанты). Диффузия может происходить от постоянного внешнего источника и от источника с конечной поверхностью. Процесс диффузии подчиняется законам Фика [20]. Примеси характеризуются коэффициентом диффузии D . Чем выше D , тем быстрее протекает диффузия и тем меньше времени требуется для получения необходимой толщины активированного слоя. Увеличение продолжительности процесса диффузии приводит к образованию концентрационного плато, соответствующего пределу растворимости примеси. Однако в большинстве случаев реальное распределение примеси имеет достаточно сложный профиль из-за зависимости коэффициента диффузии от концентрации вакансий и примесей, а также отклонения температурной зависимости коэффициента диффузии от закона Аррениуса. Основным требованием к активно-легированным оксидным материалам является высокая однородность распределения легирующих примесей в кристалле. Для изучения реальной структуры диффузионно-легированных кристаллов и наблюдения процессов, происходящих в них, необходимо учитывать коэффициенты диффузии как собственных ионов, так и примесных атомов.

Интересным объектом для изучения диффузионных процессов являются кристаллы ортованадата кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (**CVO**). Кристалл CVO относится к структурному типу витлопита и кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе $R3c$ [21, 22]. В структуре присутствуют шесть различных катионных по-

зиций Ca^{2+} , четыре из которых полностью заняты, одна полностью вакантна и одна занята наполовину. Таким образом, наличие большого количества катионных вакансий обуславливает возможность изовалентных и гетеровалентных замещений при сохранении пространственной группы $R3c$, что важно для формирования желаемых свойств в этой структуре. Известно, что CVO обладает высоким значением ионной проводимости, причем в присутствии трехвалентных ионов в структуре она еще увеличивается [23].

Кобальт в качестве иона-активатора представляет интерес, так как может менять степень окисления $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ и благодаря небольшому ионному радиусу занимать в кристаллической структуре тетраэдрические и октаэдрические позиции в кристалле CVO [9], что позволяет модифицировать люминесцентные характеристики материала. Кристаллы CVO, легированные Co^{2+} , могут обеспечивать пассивную модуляцию добротности за счет нелинейного пропускания [24]. Цель работы — изучение возможности получения CVO:Co путем высокотемпературного диффузионного отжига в среде оксида кобальта и ванадатов кальция-кобальта различного химического состава.

Образцы и методы исследования

Монокристаллические образцы CVO легировали методом высокотемпературной диффузии в твердой фазе. Экспериментальные образцы изготавливали из номинально чистых кристаллов CVO хорошего оптического качества, выращенных из расплава методом Чохральского. Образцы кристаллов CVO размером $\sim 12 \times 10 \times 2 \text{ мм}^3$ помещали в керамический контейнер, заполненный порошком диффузанта — соединения, содержащего ионы кобальта. Высокотемпературное диффузионное легирование кристаллов CVO осуществляли двумя методами диффузии (рис. 1):

- в открытой зоне (кристалл установлен на слой порошкообразного диффузанта и находится на воздухе);
- в закрытой зоне (кристалл полностью погружен в порошок диффузанта и не контактирует с воздухом).

Температуру отжига варьировали от 1150 до 1300 °C, время отжига от 24 до 48 ч. Диффузию осуществляли вдоль и перпендикулярно к оси C . При отжиге в открытом объеме образуется градиент концентрации диффузанта по мере удаления от его источника; а концентрационная зависимость дает возможность рассчитать коэффициент диффузии. Отжиг в закрытом объеме обеспечивает получение максимальной концентрации примеси в кристалле и предотвращает потери легколетучего компонента, в рассматриваемом случае ванадия.

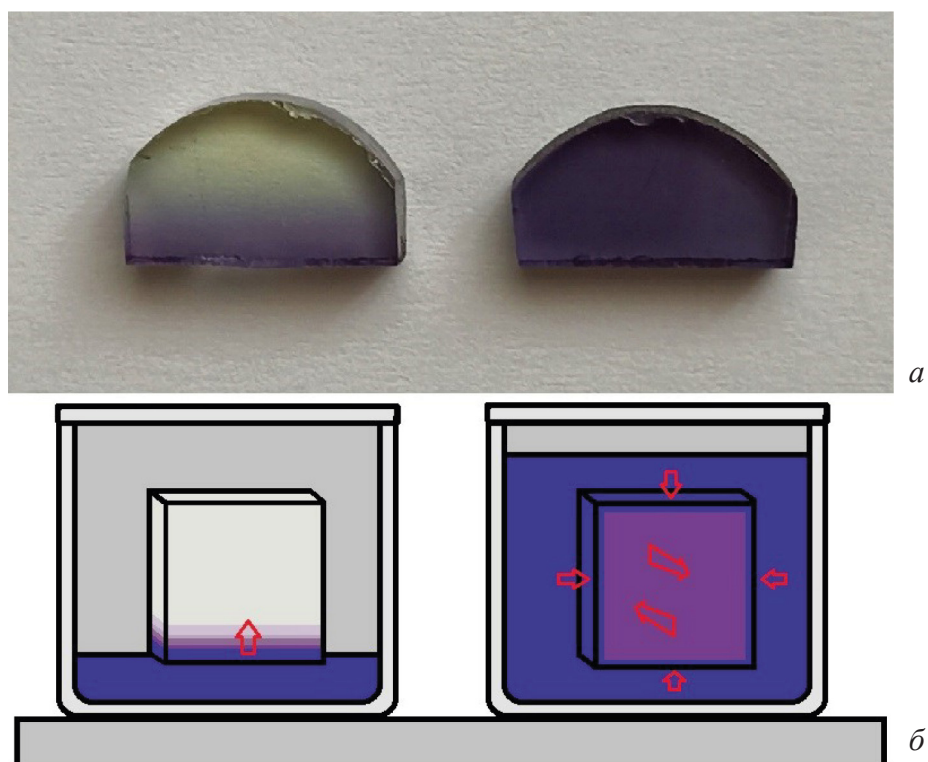


Рис. 1. Внешний вид кристаллов CVO (а) и схема проведения диффузионного легирования (б) в открытом (слева) и закрытом (справа) объеме

Fig. 1. Appearance of CVO crystals (a) and diagram of diffusion doping (б) in an open (left) and closed (right) volume

После отжига образцы медленно охлаждали естественным путем, чтобы исключить появление термических напряжений и растрескивание.

Выбор диффузанта осуществляли по следующим критериям:

- содержание достаточного количества кобальта;
- температура плавления более высокая по сравнению с температурой эффективного диффузионного отжига (для $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ порядка 1200—1300 °C);
- не должен привносить в кристалл посторонних ионов;
- отсутствие химических превращений при рабочих температурах, вплоть до температуры отжига.

Из всех оксидных соединений кальция, кобальта и ванадия этим критериям полностью отвечает только $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\% \text{ (вес.) } \text{Co}_3\text{O}_4$, использовавшийся в наших предыдущих экспериментах по выращиванию монокристаллов [9]. Также диффузионный отжиг проводили в среде Co_3O_4 и $\text{Ca}_{10}\text{Co}_{0,5}(\text{VO}_4)_7$, но оба эти соединения взаимодействуют с поверхностью образца при отжиге. В случае оксида кобальта Co_3O_4 при температуре выше ~950 °C протекает процесс химического разложения с выделением кислорода



а соединение $\text{Ca}_{10}\text{Co}_{0,5}(\text{VO}_4)_7$, близкое по составу к $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, обладает структурой витлокита [25], но при 1300 °C сильно спекается. В обоих случаях поверхность образца заметно повреждается. Однако использование этих диффузантов позволяет получить более высокую концентрацию легирующей примеси в исследуемом образце. Соединения, обладающие более низкими температурами плавления [26, 27], в наших экспериментах не использовались.

Содержание основных элементов и переходного металла по длине кристалла контролировали методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDXS) с помощью приставки AZtecENERGY analytical systems (Oxford Instruments), установленной на сканирующем электронном микроскопе JSM5910-LV (JEOL) с ускоряющим напряжением 20 кВ. Перед исследованиями полированные образцы покрывали проводящим углеродным слоем. Эталонном служил монокристалл $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, фазовая чистота которого подтверждена рентгеноструктурным анализом, а уточненные параметры элементарной ячейки были близки к параметрам, приведенным в работе [8].

Ошибки в определении содержания Ca, V и Co в составе кристалла составили 0,05, 0,06 и 0,03 % (ат.) соответственно.

Спектры поглощения исследовали при комнатной температуре с использованием спектрофотометра CARY-5000.

Результаты и их обсуждение

Расчет коэффициентов диффузии. Проведенные ранее исследования диффузии марганца в CVO [28] показали, что отжиг при температурах ниже 1050 °С не обеспечивает эффективного проникновения примеси в объем кристалла, так как коэффициенты диффузии очень малы. При температуре выше 1300 °С происходит термическое травление поверхности пластин, что заметно снижает их качество. Также отжиг при высоких температурах влияет на образование точечных дефектов (вакансии, межузельные атомы). Поэтому оптимальный диапазон температур для диффузионного отжига кристаллов CVO был определен как 1150—1300 °С.

Распределение ионов кобальта по глубине образца CVO при комнатной температуре в зависимости от расстояния до поверхности, с которой осуществлялась диффузия, хорошо видно на экспериментальных спектрах поглощения. Для точного выделения области измерения использовали специальные диафрагмы диаметром 1,5 мм. На рис. 2 представлены спектры поглощения ионов кобальта в образцах CVO.

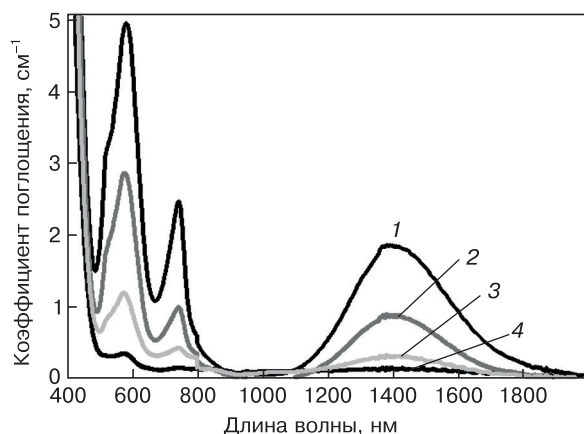


Рис. 2. Зависимости поглощения ионов кобальта в образцах CVO от расстояния x до границы диффузии, полученные с помощью диафрагмы диаметром 1,5 мм: 1 — $x = 2$ мм; 2 — 3,5; 3 — 5; 4 — 6,5

Fig. 2. Dependences of absorption of cobalt ions in CVO samples on distance x to the diffusion boundary, obtained using a diaphragm with a diameter of 1.5 mm: (1) $x = 2$ mm; (2) 3.5; (3) 5; (4) 6.5

Профиль распределения ионов кобальта в CVO после диффузионного отжига в открытом объеме описывается вторым законом Фика, вид которого зависит от условий отжига. В условиях нашего эксперимента лучше всего подходит модель одномерной диффузии из тонкого слоя в полужамкнутую область. Уравнение диффузии в этих условиях имеет следующий вид [20, 29]:

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \exp \left[-\frac{x^2}{4 D t} \right], \quad (1)$$

где $C(x, t)$ — концентрация примеси на глубине x в момент времени t ; M — число частиц на единицу площади; D — коэффициент диффузии.

Из уравнения (1) для одного и того же времени t и разных глубин проникновения x_1 и x_2 можно найти следующее:

$$\ln C(x_1) = \ln \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \frac{x_1^2}{4 D t}, \quad \ln C(x_2) = \ln \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \frac{x_2^2}{4 D t}. \quad (2)$$

Итак,

$$\ln C(x_1) - \ln C(x_2) = \frac{-(x_1^2 - x_2^2)}{4 D t};$$

$$D = \frac{-\frac{1}{4t}(x_1^2 - x_2^2)}{\ln C(x_1) - \ln C(x_2)}. \quad (3)$$

Величину $(\ln C(x_1) - \ln C(x_2))/(x_1^2 - x_2^2) = \text{tg}(\delta)$ можно определить из зависимости $\ln C = f(x^2)$, где x — расстояние от источника диффузии; C — концентрация ионов кобальта в 1 см³ кристалла. Примеры полученных зависимостей приведены на рис. 3.

На основании формулы (3) и рассчитанных тангенсов угла наклона зависимостей $\ln C(\text{Co}) = f(x^2)$ были определены коэффициенты диффузии кобальта в кристалле CVO (табл. 1).

Химический состав легированных кристаллов. Химический состав кристаллов после диффузионного отжига определяли методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. Зависимости содержания основных элементов и кобальта от расстояния до диффузанта приведены на рис. 4.

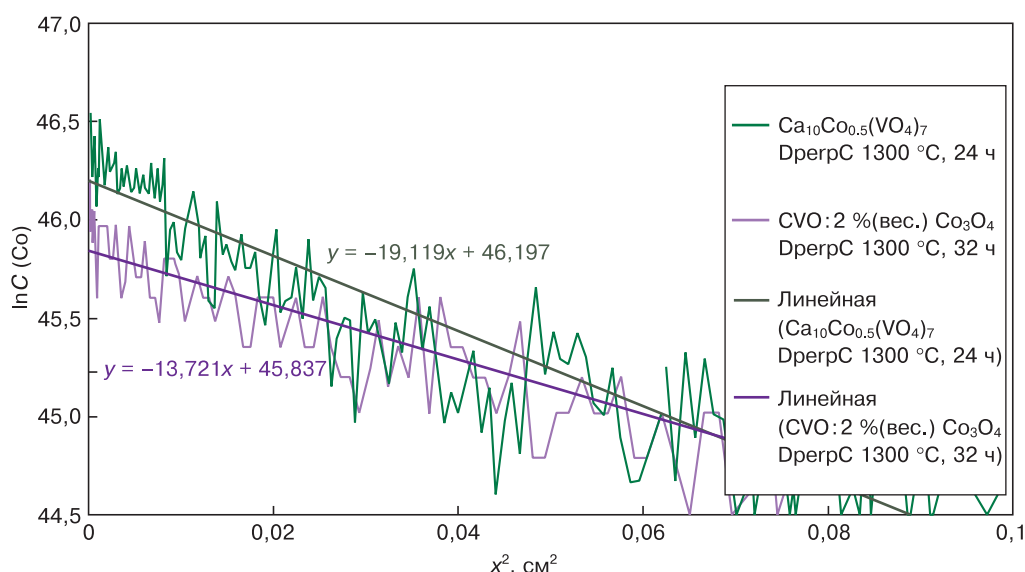
Из рис. 4 видно, что концентрация кобальта снижается от $0,25 \pm 0,02$ % (ат.) до нуля по мере удаления от источника кобальта. Концентрация кальция увеличивается с $22,85 \pm 0,06$ до $23,02 \pm 0,06$ % (ат.), т. е. изменяется на $0,27 \pm 0,06$ % (ат.); концентрация ванадия остается постоянной. Причем концентрация кобальта меняется в той же мере, что и концентрация кальция, т. е. ионы кобальта замещают ионы кальция и не замещают ионы ванадия. Небольшой недостаток кислорода может быть связан с вакансиями, возникающими в присутствии в кристалле ионов Co^{3+} . Ранее были исследованы кристаллы $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Mn}$, полученные методом диффузионного отжига в тех же условиях [28], и было показано, что при диффузии в кристалл CVO марганца менялась концентрация как кальция, так и ванадия. Таким образом, в отличие от кобальта, марганец входит и в катионную, и в анионную подрешетку. Разное поведение этих переходных ионов можно объяснить возможностью марганца принимать степень окисления «5+», что облегчает его вхождение в анионы VO_4^{2-} .

Таблица 1 / Table 1

**Коэффициенты диффузии ионов кобальта, рассчитанные для различных условий
отжига образцов CVO**

Diffusion coefficients of cobalt ions calculated for various annealing conditions of CVO samples

Направление диффузии	Температура отжига, °C	Время отжига, ч	Коэффициент диффузии, см ² /с
$D \perp C$, слой $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\% \text{ (вес.) } \text{Co}_3\text{O}_4$	1150	48	$(2,09 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$
	1200	48	$(4,21 \pm 0,6) \cdot 10^{-8}$
	1300	32	$(1,58 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$
$D \perp C$, слой $\text{Ca}_{10}\text{Co}_{0,5}(\text{VO}_4)_7$	1300	24	$(1,51 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$
$D \parallel C$, слой $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\% \text{ (вес.) } \text{Co}_3\text{O}_4$	1150	48	$(2,37 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$
	1200	48	$(4,66 \pm 0,6) \cdot 10^{-8}$
	1250	48	$(9,74 \pm 1,2) \cdot 10^{-8}$

Рис. 3. Зависимости $\ln C(\text{Co}) = f(x^2)$ Fig. 3. Dependences $\ln C(\text{Co}) = f(x^2)$

Согласно данным рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, максимальное содержание кобальта в кристаллах CVO, составляющее 0,29 % (ат.) ($2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), достигается при отжиге в закрытом объеме оксида Co_3O_4 при $T = 1300^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. При легировании $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\% \text{ (вес.) } \text{Co}_3\text{O}_4$ максимальная концентрация Co в кристаллах — 0,15 % (ат.). При росте по Чохральскому из расплава состава $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\% \text{ (вес.) } \text{Co}_3\text{O}_4$ максимальная концентрация кобальта в выращенном кристалле — 0,1 % (ат.).

Энергия активации процесса диффузии. Зависимость коэффициента диффузии от температуры диффузии имеет следующий вид [20]:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (4)$$

где E_a — энергия активации; $k = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot \text{K}^{-1}$ [12] — постоянная Больцмана; T — температура, K; $D_0 = \mu \beta^2 \exp[S/(kT)]$ — предэкспоненциаль-

ный множитель; S — энтропия активации; μ — геометрический фактор, зависящий от структуры; $\beta \sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ — длина элементарного скачка [20]. Уравнение (4) позволяет оценить энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

Из уравнения (4) следует, что

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{kT}; \quad (5)$$

$$E_a = -k \frac{\ln D(T_1) - \ln D(T_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (6)$$

Величину $[\ln D(T_1) - \ln D(T_2)] / (1/T_1 - 1/T_2) = \text{tg}(\delta)$ можно определить из зависимости $\ln D = f(1/T)$ (рис. 5).

Энергия активации процесса диффузии, оцененная из рис. 5 и уравнения (6), практически не зависит от направления (параллельно или перпендикулярно к оптической оси) и составляет $2,58 \pm 0,5$ и $2,63 \pm 0,5$ эВ для направлений $D \perp C$

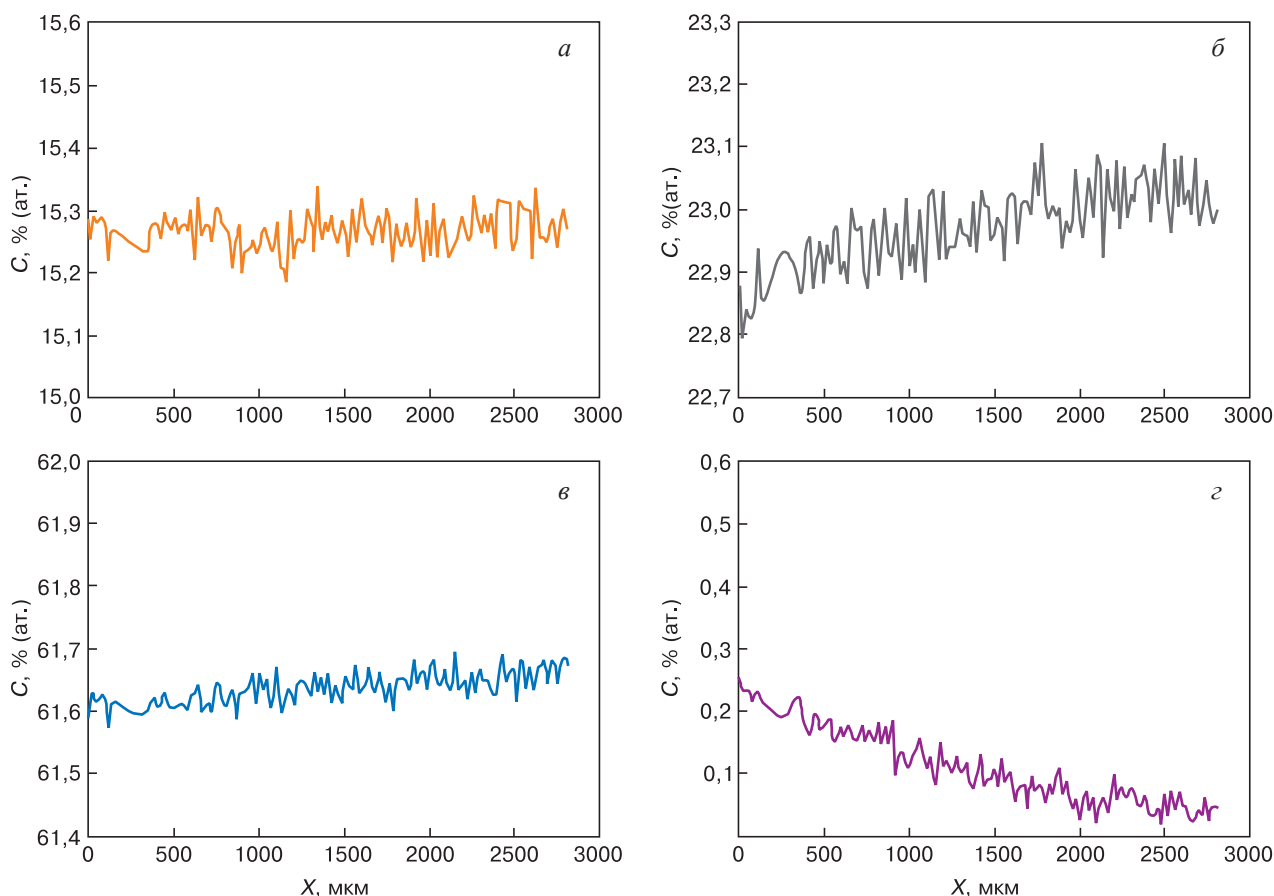


Рис. 4. Зависимости содержания основных элементов V (а), Ca (б), O (в) и Co (г) от расстояния до диффузанта для образца $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Co}$, отожженного в открытом объеме с порошком $\text{Ca}_{10}\text{Co}_{0,5}(\text{VO}_4)_7$ в течение 24 ч при 1300°C

Fig. 4. Dependences of the content of the main elements V (a), Ca (б), O (в) and Co (г) on the distance to the diffusant for a $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Co}$ sample annealed in an open volume with powder $\text{Ca}_{10}\text{Co}_{0,5}(\text{VO}_4)_7$ for 24 h at 1300°C

и $D \parallel C$ соответственно. Известно, что для полупроводниковых кристаллов значение энергии активации E_a диффузии по вакансионному механизму составляет порядка 3—4 эВ, а по межузельному механизму — порядка 0,6—1,2 эВ [29]. Как правило,

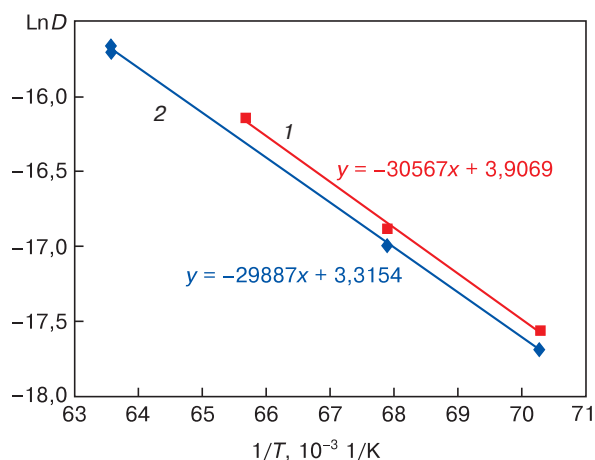


Рис. 5. Зависимости $\ln D = f(1/T)$, полученные для кристаллов CVO после диффузионного легирования в открытом объеме при 1150, 1200, 1250 и 1300°C при $D \parallel C$ (1) и $D \perp C$ (2)

Fig. 5. Dependences $\ln D = f(1/T)$ obtained for CVO crystals after diffusion doping in an open volume at 1150, 1200, 1250 and 1300°C at $D \parallel C$ (1) and $D \perp C$ (2)

чем меньше эффективный ионный радиус легирующей примеси, тем легче она перемещается по кристаллической решетке и тем меньше E_a . Таким образом, в рассматриваемом случае расчетное значение энергии активации может свидетельствовать о том, что механизм диффузии кобальта в данной среде имеет смешанный характер. Значения энергии активации процесса диффузии для кристаллов $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Mn}$ в наших предыдущих экспериментах [28] заметно различались в зависимости от ориентации образцов ($3,3 \pm 0,4$ эВ и $1,7 \pm 0,4$ эВ для направлений $D \perp C$ и $D \parallel C$ соответственно). Поскольку ионные радиусы марганца и кобальта очень близки (табл. 2), то полученные новые данные по процессам диффузии кобальта требуют дополнительных исследований.

Можно предположить, что в случае марганца играют роль ионы Mn^{5+} малого размера, которые легче диффундируют по межузлиям.

Спектроскопические исследования. Спектры поглощения кристаллов $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_4 : \text{Co}$, полученных диффузионным отжигом в открытом объеме, сравнивали со спектрами поглощения кристаллов CVO, легированных кобальтом в процессе выращивания методом Чохральского (рис. 6).

Таблица 2 / Table 2

Ионные радиусы марганца и кобальта в сравнении с кальцием и ванадием [30]
Ionic radii of manganese and cobalt in comparison with calcium and vanadium [30]

Ион	Ионный радиус, нм	Ион	Ионный радиус, нм
<i>Октаэдрическая координация</i>		<i>Тетраэдрическая координация</i>	
Ca^{2+}	0,1	V^{5+}	0,036
Mn^{2+}	0,067	Mn^{5+}	0,033
Mn^{3+}	0,058		
Co^{2+}	0,065	Co^{4+}	0,040 (Не обнаружен в кристалле)
Co^{3+}	0,055		

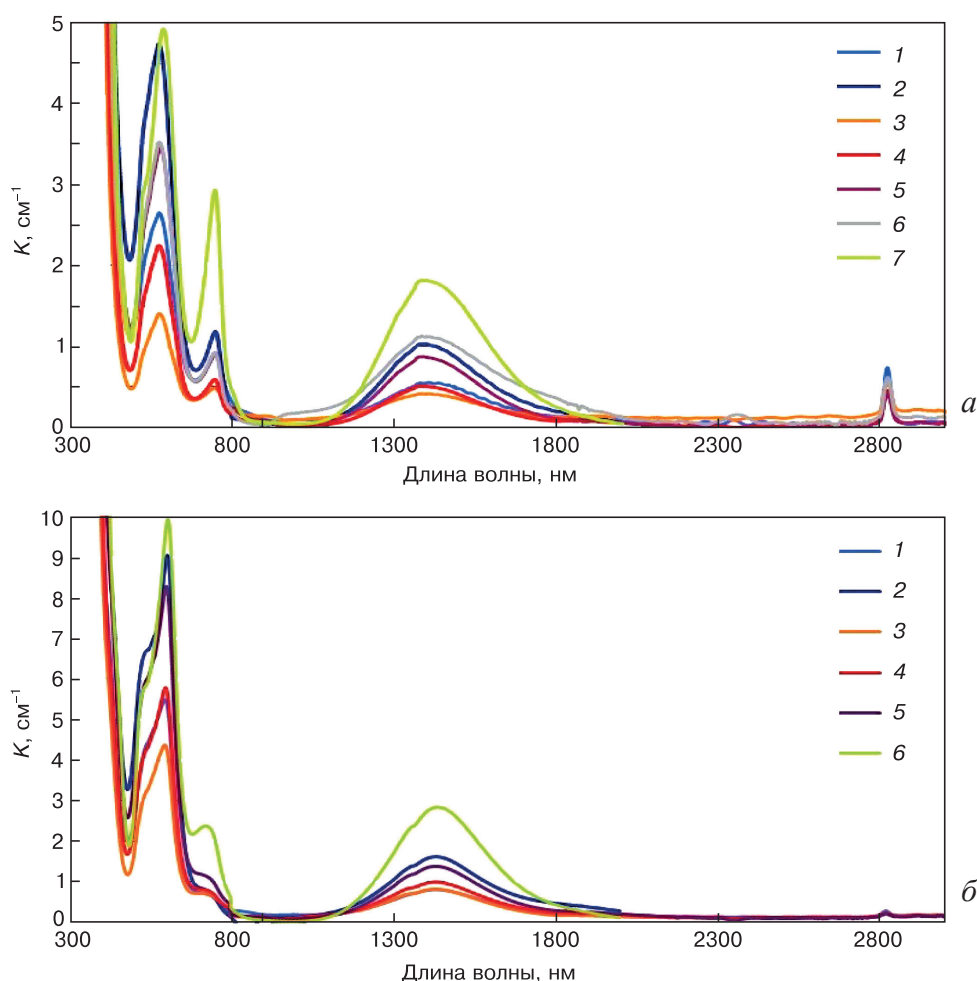


Рис. 6. Спектры поглощения легированных кристаллов $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Co}$ для ориентации $E \parallel C$ (а) и $E \perp C$ (б):
 а: 1, 2 — $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 1$ и 2% Co_3O_4 соответственно, рост методом Чохральского; 3—5 — $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\%$ Co_3O_4 , диффузионный отжиг в открытом объеме в течение 48 ч при 1150 (3), 1200 (4) и 1250 (5) °С; 6 — $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\%$ Co_3O_4 , диффузионный отжиг в открытом объеме, 32 ч, 1300 °С; 7 — диффузия из Co_3O_4 , 24 ч, 1300 °С;
 б: 1, 2 — $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 1$ и 2% Co_3O_4 соответственно, рост методом Чохральского; 3—5 — $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\%$ Co_3O_4 , диффузионный отжиг в открытом объеме в течение 48 ч при 1150 (3), 1200 (4) и 1250 (5) °С; 6 — диффузия из Co_3O_4 , 24 ч, 1300 °С

Fig. 6. Absorption spectra of doped crystals $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Co}$ for orientation $E \parallel C$ (a) and $E \perp C$ (b):
 a: (1, 2) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 1$ and 2% Co_3O_4 , respectively, growth by the Czochralski method; (3—5) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\%$ Co_3O_4 , diffusion annealing in an open volume for 48 h at 1150 °C (3), 1200 °C (4) and 1250 °C (5); (6) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\%$ Co_3O_4 , diffusion annealing in an open volume, 32 h, 1300 °C; (7) diffusion from Co_3O_4 , 24 h, 1300 °C;
 б: (1, 2) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 1$ and 2% Co_3O_4 , respectively, growth by the Czochralski method; (3—5) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\%$ Co_3O_4 , diffusion annealing in an open volume for 48 h at 1150 °C (3), 1200 °C (4) and 1250 °C (5); (6) diffusion from Co_3O_4 , 24 h, 1300 °C

В спектрах поглощения можно выделить характеристические полосы поглощения с максимумами 570 и 740 нм в диапазоне 1200—1800 нм. Исследования, проведенные на кристаллах $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Co}$, выращенных методом Чохральского, показали, что дополнительный послеростовой отжиг при температуре 850 °C приводит к росту поглощения в области 570 нм, отжиг в вакууме, напротив, — к росту полос поглощения на 740 и 1200—1800 нм [9]. Можно предположить, что поглощение в области 570 нм обусловлено присутствием ионов Co^{3+} , а в области 740 нм и 1200—1800 нм — ионов Co^{2+} . Из спектров на рис. 6 видно, что соотношение интенсивностей полос поглощения 570/740 нм и 570/1200—1800 нм различается у кристаллов после диффузионного отжига в Co_3O_4 , $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\%$ (вес.) Co_3O_4 и для кристаллов, выращенных методом Чохральского. После отжига в Co_3O_4 полосы поглощения, характерные для Co^{2+} , являются наиболее интенсивными. Можно предположить, что при отжиге в закрытом объеме кристалл находится в слабо восстановительных условиях. После роста по Чохральскому наиболее сильно выражена полоса поглощения на 570 нм, характерная для Co^{3+} . Также во всех кристаллах наблюдается пик поглощения, характерный для OH^- -групп, с максимумом на 2825 нм.

Проведенные в работе [9] исследования спектров люминесценции кристаллов $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : \text{Co}$ показали, что при возбуждении на 532 нм узкий пик люминесценции с максимумом на 1170 нм наблюдается для кристаллов, выращенных методом Чохральского и полученных в результате диффузионного отжига. Широкий пик ИК-люминесценции приписывается ионам Co^{2+} . Кинетика затухания люминесценции может быть рассмотрена как сумма двух компонент с временами жизни 13 мкс (соответствует Co^{2+}) и 3 мкс (может быть приписана Co^{3+}). На основании проведенных исследований полагают, что в кристалле можно выделить два типа оптических центров, имеющих октаэдрическую координацию, но структурно различающихся по степени искажения октаэдров.

Заключение

Метод высокотемпературного диффузионного легирования впервые применен для получения кристаллов ортованадата кальция, легированных ионами кобальта. Определены коэффициенты диффузии кобальта при различных температурах и энергия активации процесса. Показано, что скорость диффузии ионов кобальта в этой среде не зависит от направления. Сделано предположение, что диффузия кобальта в кристаллы CVO действует как межузельный, так и вакансионный механизмы.

Спектры поглощения и люминесценции легированных кристаллов свидетельствуют о присутствии как ионов Co^{2+} , так и Co^{3+} . Высокотемпературный диффузионный отжиг в объеме Co_3O_4 приводит к увеличению поглощения в области 700 и 1500 нм, характерного для Co^{2+} , и позволяет достичь максимальной концентрации кобальта в кристалле ($2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Установлено, что $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 : 2\%$ (вес.) Co_3O_4 является твердотельным диффузантом, обеспечивающим сохранность поверхности образца в процессе отжига. При этом концентрация кобальта в легированном кристалле в полтора раза выше, чем при выращивании методом Чохральского из расплава аналогичного состава.

Библиографический список / References

1. Brixner L.H., Flournoy P.A. Calcium orthovanadate $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ – A new laser host crystal. *Journal of the Electrochemical Society*. 1965; 112(3): 303—308. <https://doi.org/10.1149/1.2423528>
2. Wu H.-F., Yuan F., Sun Sh., Huang Y., Zhang L., Lin Zh., Wang G. Growth and spectral characteristics of a new promising stoichiometric laser crystal: $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$. *Journal of Rare Earths*. 2015; 33(3): 239—243. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60409-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60409-9)
3. Kosmyna M.B., Nazarenko B.P., Puzikov V.M., Shekhovtsov A.N., Paszkowicz W., Behrooz A., Romanowski P., Yasukevich A.S., Kuleshov N.V., Demesh M.P., Wierzchowski W., Wieteska K., Paulmann C. $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}^{3+}$, a promising laser material: growth, structure and spectral characteristics of a Czochralski-grown single crystal. *Journal of Crystal Growth*. 2016; 445: 101—107. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.04.002>
4. Ivleva L.I., Dunaeva E.E., Voronina I.S., Doroshenko M.E., Papashvili A.G. $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$ – A new crystalline medium for 2- μm lasers. *Journal of Crystal Growth*. 2018; 501: 18—21. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.08.019>
5. Ivleva L.I., Dunaeva E.E., Voronina I.S., Doroshenko M.E., Papashvili A.G., Sulc J., Kratochvíl J., Jelinkova H. Impact of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doping on spectroscopic and laser properties of $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ single crystal. *Journal of Crystal Growth*. 2019; 513: 10—14. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.02.054>
6. Frank M., Smetanin S.N., Jelínek Jr.M., Vyhlídal D., Ivleva L.I., Dunaeva E.E., Voronina I.S., Shukshin V.E., Zverev P.G., Kubeček V. Synchronously-pumped, all-solid-state, picosecond Raman laser at 1169 and 1222 nm on single and combined Raman modes in a $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ crystal with 30-times pulse shortening down to 1.2 ps. *Laser Physics Letters*. 2020; 17(11): 115402. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/abbedf>
7. Glass A.M., Abrahams S.C., Ballman A.A., Loiaccono G. Calcium orthovanadate, $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ – A new high temperature ferroelectric. *Ferroelectrics*. 1977; 17(1): 579—582. <https://doi.org/10.1080/00150197808236782>
8. Voronina I.S., Voronov V.V., Dunaeva E.E., Iskharova L.D., Papashvili A.G., Doroshenko M.E., Ivleva L.I. Growth and properties of manganese doped $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2021; 555: 125965. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125965>

9. Voronina I.S., Dunaeva E.E., Papashvili A.G., Doroshenko M.E., Ivleva L.I. Modification of calcium orthovanadate single crystal due to cobalt doping. *Journal of Crystal Growth*. 2023; 615(3): 127242. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2023.127242>
10. Bracht H. Diffusion mechanisms and intrinsic point-defect properties in silicon. *MRS Bulletin*. 2000; 25(6): 22—27. <https://doi.org/10.1557/mrs2000.94>
11. Kozlov V.A., Kozlovski V.V. Doping of semiconductors using radiation defects produced by irradiation with protons and alpha particles. *Semiconductors*. 2001; 35: 735—761. <https://doi.org/10.1134/1.1385708>
12. Mirov S.B., Fedorov V.V., Martyshev D.V., Moskalev I.S., Mirov M.S., Gapontsev V.P. Progress in mid-IR Cr²⁺ and Fe²⁺ doped II–VI materials and lasers [Invited]. *Optical Materials Express*. 2011; 1(5): 898—910. <https://doi.org/10.1364/OME.1.000898>
13. Vaksman Yu.F., Pavlov V.V., Nitsuk Yu.A., Purtoev Yu.N., Nasibov A.S., Shapkin P.V. Optical absorption and chromium diffusion in ZnSe single crystals. *Semiconductors*. 2005; 39(4): 377—380. <https://doi.org/10.1134/1.1900247>
14. Родин С.А. Диффузионное легирование CVD-ZnSe ионами Cr²⁺. Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород; 2018. 129 с.
14. Rodin S.A. Diffusion doping of CVD-ZnSe with Cr²⁺ ions. Diss. Cand. Sci. (Chem.). Nizhnii Novgorod; 2018. 129 p. (In Russ.)
15. Sorokina T. Cr²⁺-doped II–VI materials for lasers and nonlinear optics. *Optical Materials*. 2004; 26(4): 395—412. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2003.12.025>
16. Schmidt R.V., Kaminow I.P. Metal-diffused optical waveguides in LiNbO₃. *Applied Physics Letters*. 1974; 25(8): 458—460. <https://doi.org/10.1063/1.1655547>
17. Baumann I., Brinkmann R., Dinand M., Sohler W., Beckers L., Buchal C., Fleuster M., Holzbrecher H., Paulus H., Müller K.-H., Gog T., Materlik G., Witte O., Stolz H., von der Osten W. Erbium incorporation in LiNbO₃ by diffusion-doping. *Applied Physics A*. 1996; 64: 33—44. <https://doi.org/10.1007/s003390050441>
18. Jiménez-Melendo M., Haneda H., Nozawa H. Ytterbium cation diffusion in yttrium aluminum garnet (YAG) – Implications for creep mechanisms. *Journal of American Ceramic Society*. 2001; 84(10): 2356—2360. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01014.x>
19. Hettrick S.J., Wilkinson J.S., Shepherd D.P. Neodymium and gadolinium diffusion in yttrium vanadate. *Journal of the Optical Society of America B*. 2002; 19(1): 123—124. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.19.000033>
20. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. М.: Высшая школа; 2000. 493 с.
20. Pavlov P.V., Khokhlov A.F. Solid state physics. Moscow: Vysshaya shkola; 2000. 493 p. (In Russ.)
21. Gopal R., Calvo C. The structure of Ca₃(VO₄)₂. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 1973; 137(1): 67—85. <https://doi.org/10.1524/zkri.1973.137.1.67>
22. Lazoryak B.I. Design of inorganic compounds with tetrahedral anions. *Russian Chemical Review*. 1996; 65(4): 287—305. <https://doi.org/10.1070/RC1996v065n04A-BEH000211>
23. Leonidov I.A., Leonidova O.N., Surat L.L., Samigullina R. Ca₃(VO₄)₂–LaVO₄ cation conductors. *Inorganic Materials*. 2003; 39(6): 616—620. <https://doi.org/10.1023/A:1024057405145>
24. Rahimi Mosafer H., Paszkowicz W., Minikayev R., Kozłowski M., Diduszko R., Berkowski M. The crystal structure and thermal expansion of novel substitutionally disordered Ca₁₀TM_{0.5}(VO₄)₇ (TM = Co, Cu) orthovanadates. *Dalton Transactions*. 2021; 50(41): 14762—14773. <https://doi.org/10.1039/D1DT02446A>
25. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Под ред. Ф.Я. Галахова. Справ. Вып. 5. Двойные системы. В 4 ч. Л.: Наука; 1987. Ч. 3. 287 с.
25. Galakhov F.Ya. (ed.). State diagrams of refractory oxide systems. Vol. 5. Dual systems. In 4 parts. Leningrad: Nauka; 1987. Part 3. 287 p. (In Russ.)
26. Tolkacheva A.S., Shkerin S.N., Nikonov A.V., Pershina S.V., Khavlyuk P.D., Leonidov I.I. Electrical and thermal properties of Ca₅Mg_{4-x}Co_x(VO₄)₆ (0 ≤ x ≤ 4), a promising electrode material. *Materials Letters*. 2021; 305: 130811. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130811>
27. Voronina I.S., Dunaeva E.E., Papashvili A.G., Iskhakova L.D., Doroshenko M.E., Ivleva L.I. High-temperature diffusion doping as a method of fabrication of Ca₃(VO₄)₂:Mn single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2021; 563(3): 126104. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126104>
28. Соловьев С.Д., Кораблев Г.А., Кодолов В.И. Расчет энергии активации объемной диффузии и самодиффузии элементов в твердых телах. *Химическая физика и мезоскопия*. 2005; 7(1): 31—40.
28. Solov'ev S.D., Korablev G.A., Kodolov V.I. Calculation of activation energy for volumetric diffusion and self-diffusion of elements in solids. *Chemical Physics and Mesoscopy*. 2005; 7(1): 31—40. (In Russ.)
29. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica. Section A, Foundations of Crystallography*. 1976; 32(SEP1): 751—767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

Информация об авторах / Information about the authors

Воронина Ирина Сергеевна — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4499-1032>; e-mail: irina.voronina.78@list.ru

Irina S. Voronina — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4499-1032>; e-mail: irina.voronina.78@list.ru

Дунаева Елизавета Эдуардовна — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9272-7319>; e-mail: edunaeva@lst.gpi.ru

Elizaveta E. Dunaeva — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9272-7319>; e-mail: edunaeva@lst.gpi.ru

Ивлева Людмила Ивановна — доктор техн. наук, главный научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1643-9179>; e-mail: ivleva@lst.gpi.ru

Исхакова Людмила Дмитриевна — канд. хим. наук, старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6424-7166>; e-mail: ldisk@fo.gpi.ru

Папашвили Александр Георгиевич — научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4354-7543>; e-mail: alex-papa@mail.ru

Дорошенко Максим Евгеньевич — канд. физ.-мат. наук, зав. отделом, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8152-5305>; e-mail: dorosh@lst.gpi.ru

Liudmila I. Ivleva — Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1643-9179>; e-mail: ivleva@lst.gpi.ru

Liudmila D. Iskhakova — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6424-7166>; e-mail: ldisk@fo.gpi.ru

Alexandr G. Papashvili — Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4354-7543>; e-mail: alex-papa@mail.ru

Maxim E. Doroshenko — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of Department, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8152-5305>; e-mail: dorosh@lst.gpi.ru

Поступила в редакцию 25.09.2023; поступила после доработки 06.11.2023; принята к публикации 16.11.2023
Received 25 September 2023; Revised 6 November 2023; Accepted 16 November 2023