

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии  
высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук

На правах рукописи

Родин Сергей Александрович

**Диффузионное легирование CVD-ZnSe  
ионами  $\text{Cr}^{2+}$**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
д.х.н. Гаврищук Е.М.

Нижний Новгород – 2018 год

## Оглавление

<b>Введение</b>	5
<b>Глава 1. Обзор литературы</b>	10
1.1. Оптические свойства ZnSe:Cr <sup>2+</sup>	10
1.2. Методы получения селенида цинка, легированного хромом	14
1.3. Диффузия хрома в селениде цинка	25
1.4. Методы определения концентрационных профилей ионов Cr <sup>2+</sup> в ZnSe	32
1.5. Твердофазная рекристаллизация	35
1.6. Постановка задачи	41
1.7. Выводы к главе	42
<b>Глава 2. Экспериментальная часть</b>	43
2.1. Характеристика исходного CVD-ZnSe	43
2.2. Диффузионное легирование CVD-ZnSe ионами Cr <sup>2+</sup>	44
2.3. Определение оптических характеристик ZnSe:Cr <sup>2+</sup>	48
2.3.1. Оптическое пропускание в видимой и ИК области	48
2.3.2. Оптическая плотность на 1.908 мкм	48
2.4. Исследование микроструктуры	50
2.5. Определение концентрационного профиля хрома в легированных кристаллах ZnSe	52
2.5.1. Методика лазерного сканирования	52
2.5.2. Методика последовательного удаления слоев материала	54
2.5.3. Методика вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС)	55
2.6. Выводы к главе	56
<b>Глава 3. Влияние условий диффузионного легирования на оптические свойства, микроструктуру поликристаллов ZnSe:Cr<sup>2+</sup> и диффузию ионов хрома</b>	57

3.1. Влияние условий легирования на оптические характеристики ZnSe:Cr <sup>2+</sup>	57
3.1.1. Оптическое пропускание в видимой области спектра	57
3.1.2. Оптическое пропускание в ИК области	61
3.1.3. Оптическое поглощение на длине волны 6.5 мкм и 1.908 мкм	64
3.1.4. Профили концентрации ионов Cr <sup>2+</sup>	66
3.2. Влияние условий диффузионного легирования на рекристаллизацию CVD-ZnSe:Cr <sup>2+</sup>	72
3.2.1. Микроструктура образцов после отжига	72
3.2.2. Изменение микроструктуры по глубине для легированных кристаллов	80
3.2.3. Кинетика роста зерен	81
3.3. Диффузия хрома в CVD-ZnSe	88
3.3.1. Диффузионные профили для образцов с односторонним легированием	88
3.3.2. Концентрационные профили для тонких образцов и образцов с двухсторонним легированием	90
3.3.3. Изменение концентрационных профилей после повторного отжига	94
3.3.4. Механизмы диффузии хрома в CVD-ZnSe	97
3.4. Выводы к главе	100
<b>Глава 4. Лазерная генерация на поликристаллах CVD-ZnSe:Cr<sup>2+</sup>, полученных методом высокотемпературного диффузионного легирования</b>	102
4.1. Влияние средней концентрации ионов Cr <sup>2+</sup> на лазерные характеристики поликристаллов ZnSe:Cr <sup>2+</sup>	102
4.1.1. Методика эксперимента	102
4.1.2. Влияние концентрации хрома на эффективность лазерной генерации	105

4.2. Полученные результаты по лазерной генерации на CVD- ZnSe:Cr <sup>2+</sup>	106
4.3. Выводы к главе	109
<b>Выводы</b>	110
<b>Список литературы</b>	112

## Введение

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

Существуют различные методы получения селенида цинка, легированного переходными металлами: выращивание из расплава [2-4], осаждение из паровой фазы [5-7], горячее прессование [8-9] и диффузионное легирование [10-12]. Каждый из них обладает своими достоинствами и недостатками, однако наиболее простым и эффективным является диффузионное легирование. Основное преимущество данного метода заключается в возможности легирования селенида цинка, полученного химическим осаждением из газовой фазы (CVD), обладающего лучшими характеристиками по чистоте и оптическому качеству. Такие кристаллы демонстрируют высокие лазерные характеристики [13].

К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных лазерной генерации на кристаллах  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$  [13-48]. Лидерами в производстве лазерных устройств на легированных хромом халькогенидах цинка является американская компания «IPG Photonics», однако используемая компанией технология диффузионного легирования в литературе не описана. В России также проводятся исследования по разработке лазерных элементов на основе  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$ , но отечественная технология таких элементов отсутствует.

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

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

1. Разработка методики диффузионного легирования поликристаллического CVD-ZnSe ионами  $\text{Cr}^{2+}$  до  $8.5 \times 10^{19}$  ат./см<sup>-3</sup>;
2. Разработка экспрессной методики определения профилей концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в селениде цинка после диффузионного легирования;
3. Определение влияния температуры и атмосферы легирования на формирование микроструктуры образцов CVD-ZnSe:Cr<sup>2+</sup>;
4. Исследование влияния температуры и атмосферы легирования на механизм диффузии ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в CVD-ZnSe.
5. Определение оптимальных условий легирования CVD-ZnSe ионами хрома и создание оптических элементов с заданными характеристиками на его основе.

**Объекты и методики исследований.** Объектами исследования были поликристаллы CVD-ZnSe, легированные ионами  $\text{Cr}^{2+}$  методом высокотемпературной диффузии из пленки хрома, нанесенной на поверхность образцов. Микроструктуру, состав и оптические свойства образцов исследовали современными методами оптической микроскопии (AxioPlan-2), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (NexION 300D, PerkinElmer), вторично-ионной масс-спектрометрии (TOF.SIMS-5), спектрофотометрии (СФ-2000) и ИК-Фурье спектрометрии (Tensor 27, Bruker).

### **Научная новизна**

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

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

### **Практическая значимость работы.**

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

Разработана экспрессная методика определения концентрационного профиля ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в селениде цинка, основанная на измерении оптического поглощения материала на длине волны 1.908 мкм, с использованием

YLF:Tm<sup>3+</sup>-лазера в качестве источника излучения, и обработке полученных данных.

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

### **Апробация работы**

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

### **Публикации**

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

### **Соответствие содержания диссертации паспорту специальности**

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

**Надежность и достоверность** результатов исследования основана на статистической значимости экспериментальных данных, полученных с помощью современных методов исследования диффузионных профилей и

микроструктуры, таких как ИК-Фурье спектроскопия, вторично-ионная масс-спектрометрия и оптическая микроскопия, а также исследованием более 100 образцов CVD-ZnSe:Cr<sup>2+</sup>, легированных при различных условиях.

Изготовленные образцы CVD-ZnSe:Cr<sup>2+</sup> были использованы в качестве активных сред лазеров, генерирующих в диапазоне 2-3 мкм. Продемонстрированы высокие генерационные характеристики лазеров, подтверждающие надежность и достоверность проведенных исследований.

#### **Личный вклад автора.**

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

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

#### **Структура и объем диссертации**

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

## Глава 1. Обзор литературы.

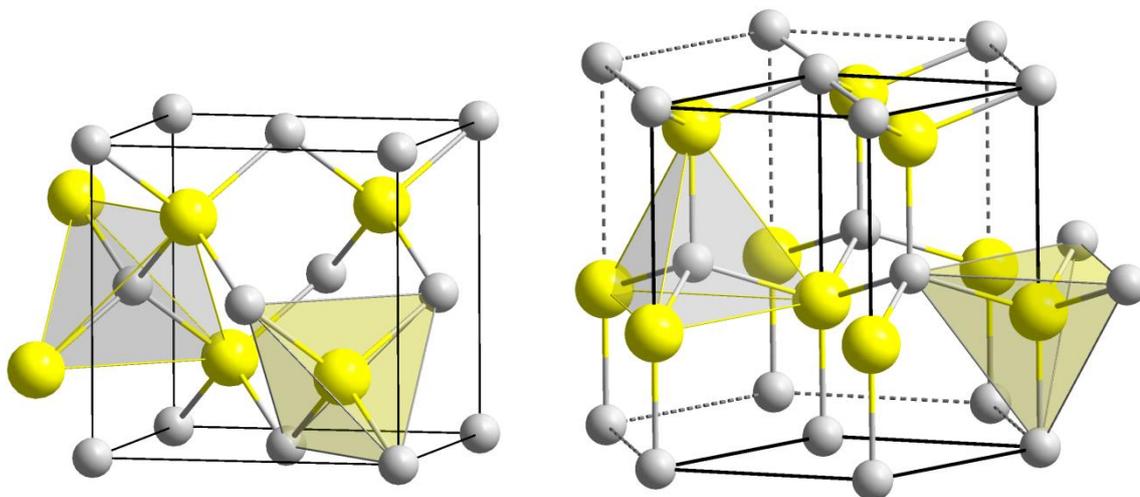
### 1.1. Оптические свойства $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$ .

Исследование фундаментальных свойств оптически активных примесных центров, образованных ионами переходных металлов, в полупроводниках состава  $\text{A}^2\text{B}^6$  начались еще в 60–80 годах прошлого века [49-51]. Основным интерес к данным примесям был в первую очередь связан с их способностью уменьшать выход люминесценции в видимой области спектра за счет образования глубоких энергетических уровней в запрещенной зоне. Таким образом, ранние исследования были направлены на изучение влияния переходных металлов на электронную структуру халькогенидов цинка.

Новая волна исследований материалов на основе  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$  началась с середины 90-х годов [14-18]. Группа ученых Ливерморской Национальной Лаборатории им. Лоуренса под руководством R.H. Page и исследовательской лаборатории корпорации «Eagle-Picher Industries» (L.D. DeLoach и др.) впервые получили лазерную генерацию на кристалле  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$  [14]. Это показало перспективу использования селенида цинка, легированного хромом, в качестве рабочего тела для лазеров среднего ИК-диапазона спектра с широкой полосой перестройки, способных работать при комнатной температуре.

Одним из основных преимуществ  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$ -лазеров является их высокая эффективность, которая в первую очередь связана с особенностями электронной структуры селенида цинка, легированного хромом. Кристаллические решетки модификаций  $\text{ZnSe}$  имеют структуру сфалерита и вюрцита (рис. 1), при этом каждый ион находится в тетраэдрическом окружении. Катионы хрома замещают  $\text{Zn}^{2+}$  в кристаллической решетке селенида цинка и имеют зарядовое состояние  $2+$ . Равенство зарядовых состояний матричного и примесного катионов способствует меньшей деформации кристаллической решетки. Однако возможны и другие

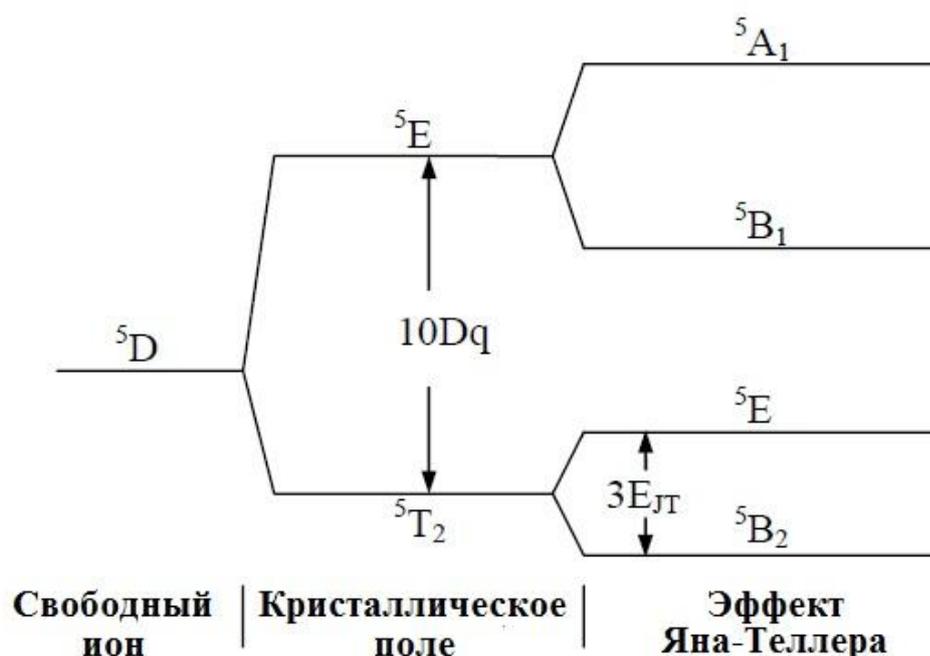
состояния, такие как  $\text{Cr}^+$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , в зависимости от присутствия компенсирующих дефектов [52, 53].



**Рис. 1.** Кристаллические решетки ZnSe структуры сфалерита (а) и вюрцита (б).

Кристаллическое поле матрицы селенида цинка расщепляет основное состояние  $^5D$  свободного иона  $\text{Cr}^{2+}$  в орбитальный дублет  $^5E$  и орбитальный триплет  $^5T_2$  (рис. 2) [51]. За счет эффекта Яна-Теллера происходит еще большее вырождение этих уровней, что приводит к появлению нескольких полос поглощения в ИК-области спектра. Полоса поглощения с максимумом на 1.77 мкм соответствует переходу  $^5B_2 \rightarrow ^5A_1$ , который представляет наибольший интерес для работы лазера. В области 6.5 мкм легированные кристаллы имеют широкую полосу поглощения, соответствующую переходу  $^5B_2 \rightarrow ^5E$  [54]. С увеличением концентрации хрома интенсивность данных полос линейно возрастает [55].

При температуре жидкого гелия вблизи коротковолнового края поглощения наблюдаются полосы на 680 нм и 610 нм [51, 56, 57]. Нелинейное увеличение интенсивности данных полос поглощения в зависимости от содержания хрома авторы [55] объясняют тем, что примесные дефекты не изолированы, а образуют связанные дефектные пары.



**Рис. 2.** Расщепление энергетических уровней иона  $\text{Cr}^{2+}$  в  $\text{ZnSe}$ .

Структура нижних энергетических уровней  $\text{Cr}^{2+}$  в кристаллической решетке  $\text{ZnSe}$  может быть представлена одномерным гармоническим осциллятором с потенциальными энергиями основного ( $E_0$ ) и возбужденного электронного состояния ( $E_1$ ) (рис. 3). Орбитальные характеристики электронных состояний ионов  $\text{Cr}^{2+}$  различны, поэтому равновесные положения конфигурации состояний имеют сдвиг  $\Delta q = q'_0 - q_0$ . Электронный переход происходит гораздо быстрее, чем колебания тяжелых ионов в решетке матрицы, поэтому поглощение и излучение фотонов осуществляется в колебательные состояния ионов  $\text{Cr}^{2+}$ . Избыточная энергия ( $\Delta E$ ) между колебательным и равновесным состоянием возбужденного энергетического уровня, передается без излучения фононам кристаллической решетки. Это приводит к сдвигу полосы эмиссии в длинноволновую область относительно полосы поглощения (рис. 4). Кроме того, происходит уширение полосы поглощения и эмиссии, что позволяет настраивать работу  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ -лазера в широком диапазоне спектра.

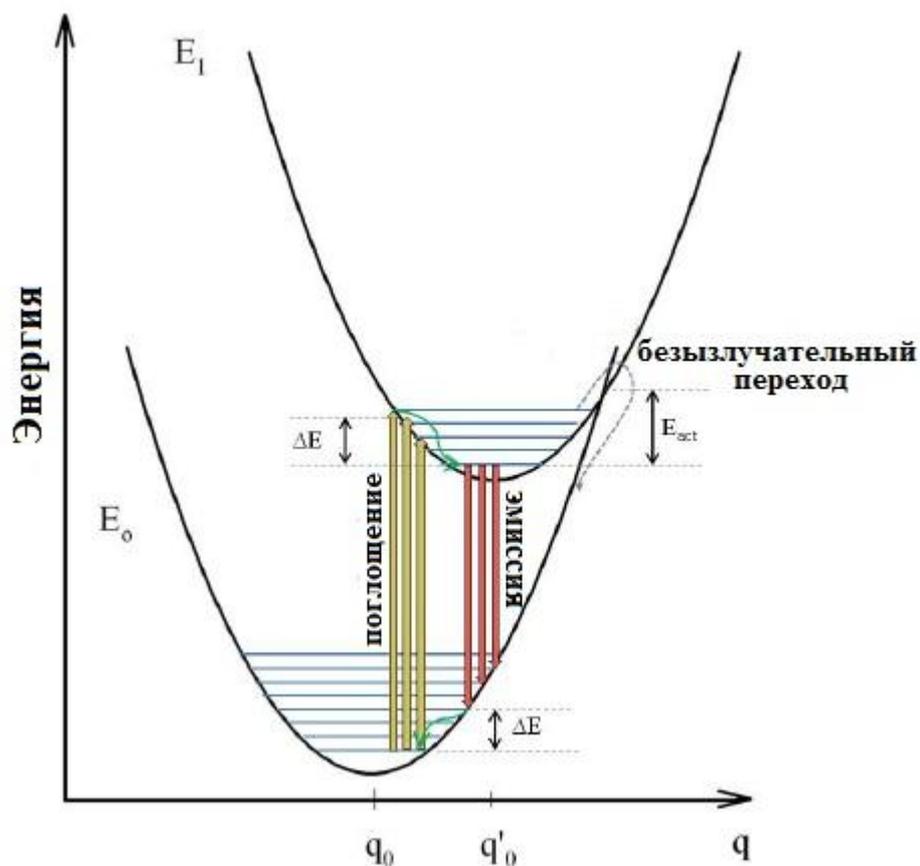


Рис. 3. Диаграмма энергетических уровней, иллюстрирующая широкополосное поглощение и эмиссию  $ZnSe:Cr^{2+}$ .

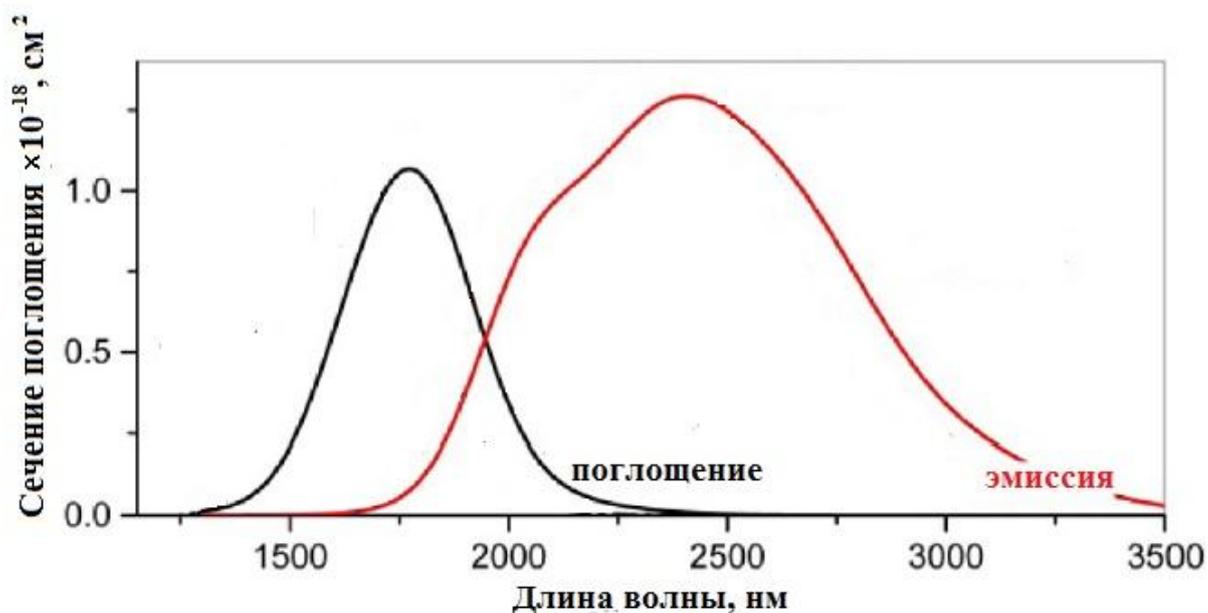


Рис. 4. Полосы поглощения и эмиссии  $ZnSe:Cr^{2+}$  в средней ИК-области.

Степень дефектности материала оказывает влияние на целый ряд оптических и люминесцентных свойств селенида цинка, легированного хромом. В [10] наблюдалось уширение полосы поглощения ионов хрома (с максимумом на 1.78 мкм) в зависимости от условий диффузионного легирования. Установлено, что ширина пика на половине высоты (FWHM) может варьироваться в пределах 350 – 375 нм. В [58] было показано, что отжиг легированных кристаллов в парах цинка приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в области 1.78 мкм и полосы люминесценции в области 2 мкм. Авторы связывают это с переходом изолированных примесных дефектов в оптически не активную форму, за счет ассоциации с собственными дефектами внедрения.

Значительное влияние на формирование дефектов в селениде цинка, легированном хромом, оказывают способ его получения и условия высокотемпературного отжига. Таким образом, оптические и люминесцентные свойства  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$ , во многом определяются методом получения легированных кристаллов.

## **1.2. Методы получения селенида цинка, легированного хромом.**

Материалы, применяемые в лазерной ИК оптике, должны обладать хорошими оптико-механическими характеристиками: иметь широкую полосу пропускания в среднем ИК-диапазоне; минимальное содержание посторонних примесей, обуславливающих потери на поглощение и рассеяние; а также высокую механическую прочность. Важным параметром таких материалов, оказывающим влияние на эффективность работы лазерных устройств, является концентрация оптически активной примеси. Содержание ионов хрома в селениде цинка, используемом в качестве рабочего тела  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$ -лазера, должна быть  $\sim 10^{19}$  ат./см<sup>3</sup> [59].

Основное влияние на характеристики материала оказывает способ его получения. В настоящее время известно несколько методов изготовления объемных образцов селенида цинка, легированного хромом:

- кристаллизация из расплава;
- кристаллизация из паровой фазы;
- горячее прессование;
- диффузионное легирование.

### **Кристаллизация из расплава.**

С точки зрения промышленного производства выращивание из расплава является наиболее эффективным методом получения крупных монокристаллов. Для выращивания широкозонных полупроводников состава  $A^2B^6$  используется метод Бриджмена, основанный на перемещении ампулы с расплавом в поле градиента температуры и постепенной кристаллизацией при температуре ниже точки плавления материала. Если ампула и печь являются стационарными, а температура постепенно уменьшается, сохраняя температурный градиент на границе раздела фаз, этот метод выращивания называется градиентным охлаждением (GF) [60]. Для получения легированных кристаллов в расплав добавляют соответствующее количество легирующего компонента.

В литературе имеется небольшое количество публикаций, посвященных выращиванию халькогенидов цинка легированных переходными металлами из расплава [2-4]. Большинство источников ссылаются на методики, разработанные для получения нелегированных кристаллов. Для выращивания монокристаллов селенида цинка применяют две методики: кристаллизация под высоким давлением инертного газа [61] и кристаллизация в закрытой ампуле [62]. В первом случае неизбежно отклонение состава от стехиометрии, происходящее во время плавления из-за инконгруэнтного испарения. Поскольку свойства и структурное совершенство кристаллов селенида цинка зависят от нестехиометрии [63], необходимо контролировать отклонение состава от стехиометрического во время роста кристалла из расплава. Для этих целей в камеру роста вводят дополнительный источник цинка [64-66]. Выращенные таким образом

кристаллы селенида цинка подвергают послеростовому отжигу для установления равновесия точечных дефектов и улучшения оптических характеристик материала. Wang и др. [67, 68] нашли оптимальные условия выращивания бездвойниковых монокристаллов ZnSe высокого качества. Химическое травление на плоскости (110), показало, что среднее значение плотности ямок травления составляет около  $2 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Полная ширина на половине высоты (FWHM) по данным рентгеноструктурного анализа составила 19 угловых секунд. В спектрах люминесценции выращенных кристаллов зарегистрированных при 4.2 К наблюдались полосы излучения свободных и локализованных экситонов, а так же донорно-акцепторных пар. Полосы излучения глубоких уровней в спектрах люминесценции почти не проявлялись.

На сегодняшний день максимальный размер выращиваемых из расплава монокристаллов ZnSe:Cr<sup>2+</sup> составляет 5 см в диаметре и около 10 см в длину. Несмотря на оптимизацию условий роста полностью избавиться от градиента концентрации хрома по длине выращенного кристалла не удается (рис. 5) [4]. Кроме того метод выращивания из расплава характеризуется высокой температурой (температура плавления ZnSe 1525°C) и давлением (до 100 атм.), что приводит к значительному загрязнению кристалла материалом аппаратуры и образованию дефектов различной природы [69].

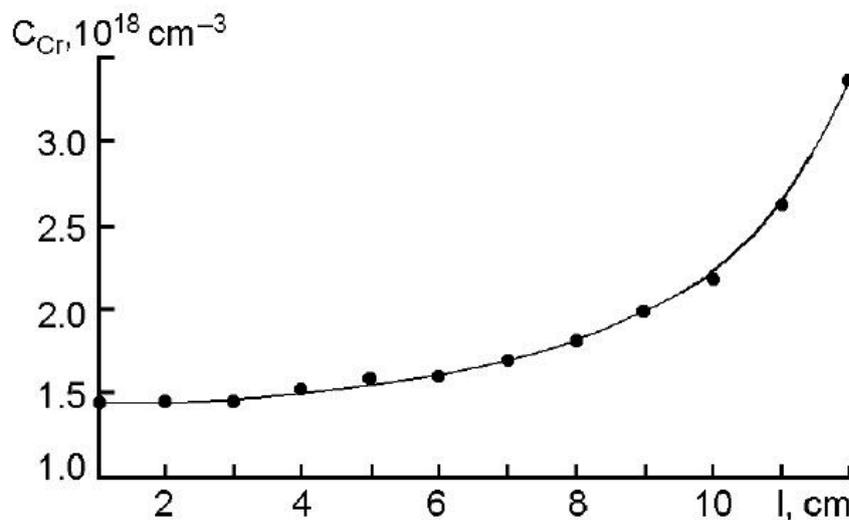


Рис. 5. Распределение хрома вдоль направления роста кристалла ZnSe:Cr<sup>2+</sup>.

## **Кристаллизация из паровой фазы.**

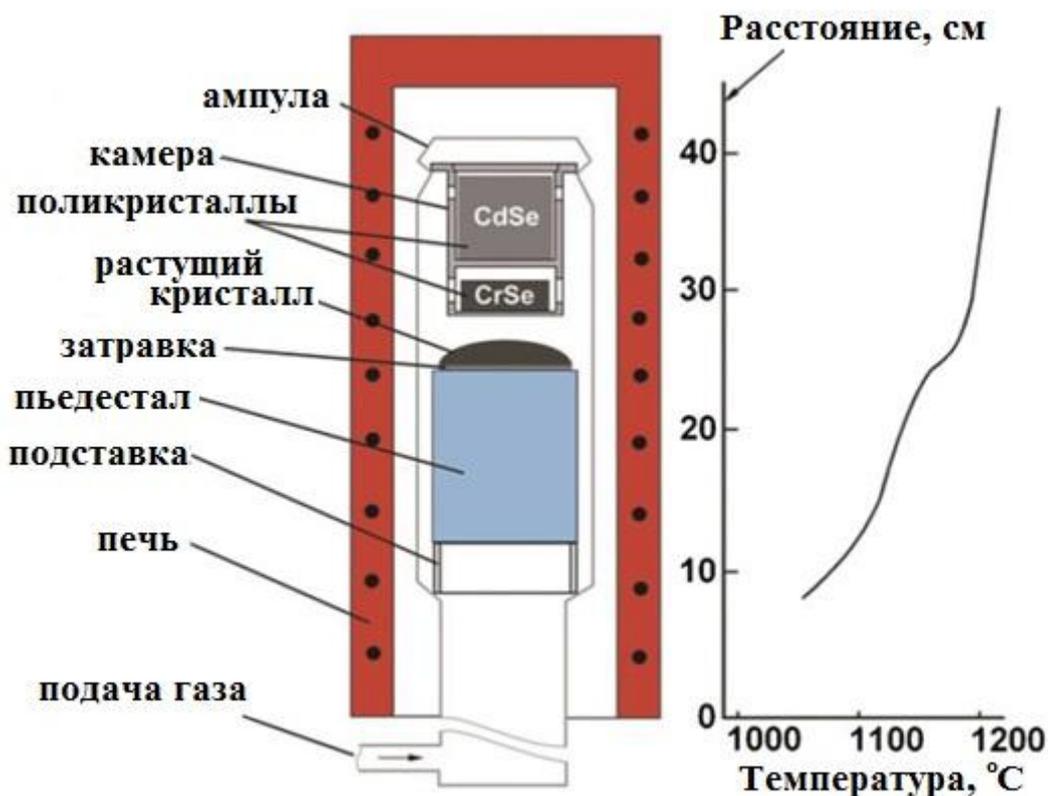
Выращивание кристаллов из паровой фазы происходит при более низкой температуре, по сравнению с расплавной технологией. Это способствует снижению концентрации объемных дефектов (пор, включений избыточного компонента), а также позволяет уменьшить загрязнение растущего кристалла материалом ампулы. Методы выращивания кристаллов из паровой фазы можно разделить на химический транспорт паров (CVT), физический транспорт паров (PVT), и химическое осаждение из газовой фазы (CVD).

Метод CVT основан на химических транспортных реакциях, которые происходят в закрытой ампуле, помещенной в печь с двумя различными температурными зонами. В зоне с более высокой температурой, исходные соединения реагируют с транспортным агентом, образуя летучие вещества, которые диффундируют в зону с меньшей температурой. В этой части ампулы происходит рост кристалла. На поверхности растущего кристалла протекает обратная реакция с образованием селенида цинка и выделением транспортного агента. При выращивании халькогенидов цинка, легированных переходными металлами, в качестве транспортного агента применяют водород ( $H_2$ ) [70-72] и йод ( $I_2$ ) [73]. Температура выращивания селенида цинка методом CVT находится в пределах 700–850°C [74]. Fang и др. [75] исследовали кристаллы ZnSe, выращенные методом CVT с использованием  $I_2$  в качестве транспортного агента. Авторы отмечают высокую концентрацию йода в исследуемых монокристаллах на уровне 150 ppm. Таким образом, в процессе роста селенида цинка методом CVT происходит загрязнение кристалла транспортным агентом, что влияет на его гомогенность и увеличивает концентрацию точечных дефектов.

Способ PVT аналогичен CVT, но транспортный агент не используется. Этот метод основан на диссоциативной сублимации соединений. В процессе PVT, зону ампулы, содержащей мелкодисперсные порошки селенидов цинка и хрома, нагревают до температуры выше 1000°C.

При такой температуре происходит образование паров исходных компонентов, которые переносятся в зону с меньшей температурой. Возникающее в данной зоне пересыщение приводит к росту кристалла. Для того чтобы управлять стехиометрией растущего монокристалла часто используется резервуар, в котором размещается один из элементов матрицы [76, 77]. Для стабилизации роста кристалла  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$  из паровой фазы Ching-Nua Su и др. [5] проводили процесс в вертикально ориентированной ампуле. Концентрация хрома в кристаллах, выращенных таким методом, находилась на уровне  $(1.8-8.3) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , однако его распределение по объему кристалла было неоднородным.

В описанных выше методах CVT или PVT кристаллы растут на зародышах, образующихся на начальном этапе роста. Это ограничивает объем монокристаллов до нескольких кубических сантиметров, при этом возрастает количество протяженных дефектов, таких как границы зерен и двойники. Для решения этой проблемы были разработаны методы химического (SCVT) и физического транспорта на затравку (SPVT) [6]. Особенностью данных методов является то, что монокристаллическая затравка помещается в пространстве роста кристаллов до начала осаждения. Это позволило увеличить размер монокристаллов халькогенидов цинка и кадмия, легированных переходными металлами, до 55 мм в диаметре [7, 78]. Бездвойниковые кристаллы селенида цинка и кадмия, легированные хромом и железом, хорошего качества были выращены на затравку под давлением гелия [79]. Температура в зоне реакции составляла  $1100-1250^\circ\text{C}$  (рис. 6). Концентрация легирующего компонента находилась в интервале  $10^{17}-10^{19} \text{ см}^{-3}$  и контролировалась температурой пьедестала, на котором помещалась затравка, а так же соотношением потоков основного вещества и легирующего компонента. Авторы отмечают, что концентрация хрома и железа на уровне  $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  не увеличивает плотность дислокаций кристалла, которая имеет значение около  $2 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$ .



**Рис. 6.** Установка для выращивания монокристаллов  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  методом PVT.

Метод CVD, в отличие от CVT и PVT, всегда осуществляется в проточной системе с непрерывной подачей реагентов, разбавляемых газом-носителем, в зону осаждения. Конденсация поликристаллического селенида цинка происходит за счёт химической реакций:



протекающей вблизи от поверхности или на поверхности подложки. Легирование хромом поликристаллического  $\text{ZnSe}$  непосредственно в CVD-процессе может осуществляться введением паров легирующего компонента в зону реактора. Однако получить  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  высокого оптического качества, с содержанием хрома более  $5 \times 10^{17}$  ат./см<sup>3</sup>, по данной методике не удастся, что связано со смещением кинетики процесса в область гомогенного зародышеобразования [80].

Несмотря на более низкую температуру роста кристаллов в методах выращивания из паровой фазы, по сравнению с расплавленными технологиями,

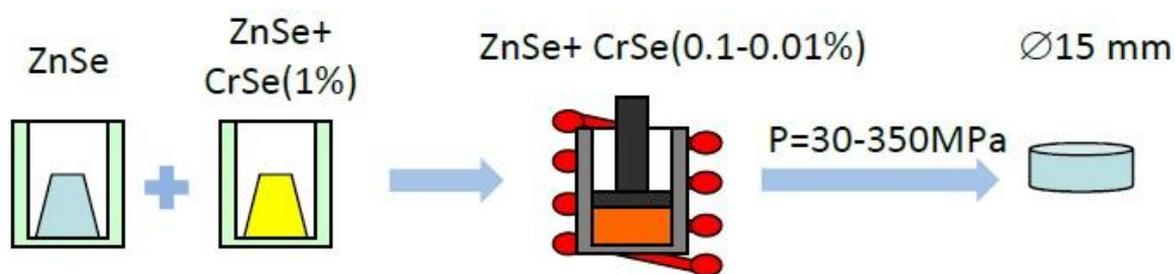
достаточно трудно получать кристаллы высокого оптического качества. Это связано с неоднородностью распределения легирующего компонента по объему кристалла. К основным причинам появления неоднородностей распределения хрома в селениде цинка можно отнести: низкое давление пара селенида хрома, а так же флуктуацию парциальных давлений компонентов вблизи поверхности растущего кристалла. Снижение скорости конденсации, введение инертного газа носителя, а также вращение и перемещение подложки позволяют получать более однородные кристаллы хорошего качества. Однако это в значительной степени усложняет процесс получения легированных хромом кристаллов селенида цинка, ввиду большого количества параметров, которые не всегда можно контролировать.

### **Горячее прессование.**

Методы высокотемпературного спекания и горячего прессования широко применяются для создания оксидной керамики [81], однако могут быть использованы и для получения халькогенидов цинка. По сравнению с монокристаллами, халькогенидная керамика обладает лучшими механическими свойствами, кроме того ее производство более экономично [47].

В [8] и [9] представлена схема получения керамики  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$  методом горячего прессования, включающая в себя три последовательных стадии (рис. 7). На первом этапе мелкодисперсные порошки селенида цинка и хрома (или селенида хрома) смешивают в требуемом соотношении. На втором этапе подготовленную смесь подвергают одноосному прессованию под давлением 60 МПа при комнатной температуре. На заключительном этапе спрессованные компакты спекают при температуре 1100–1200°C и давлении от 30 до 350 МПа. На керамике  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$ , полученной таким способом, была продемонстрирована лазерная генерация, однако ее эффективность не превышала 20%.

К основным преимуществам горячего прессования можно отнести: экспрессность метода, простоту получения керамики с требуемым содержанием легирующего компонента, возможность создания концентрационных профилей по объему, в том числе максимальную концентрацию в объеме образца и минимальную концентрацию на торцах. Несмотря на это, халькогенидная керамика, полученная таким способом, характеризуется низким светопропусканием. Это связано с образованием микропор и вакансий на границах зерен в процессе спекания



**Рис. 7.** Схема получения керамики  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  методом горячего прессования.

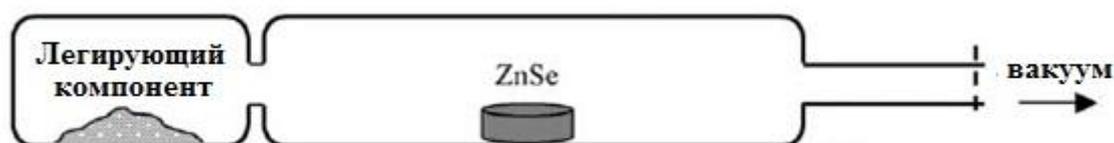
### **Диффузионное легирование.**

Метод диффузионного легирования полупроводников  $\text{A}^2\text{B}^6$  ионами переходных металлов известен уже давно, начиная с 60-х годов прошлого века [82]. Этот метод основан на диффузии легирующего компонента через поверхность нелегированного кристалла в процессе высокотемпературного отжига. Таким образом, получение  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  происходит в две стадии: выращивание нелегированного селенида цинка высокого оптического качества и диффузионное легирование  $\text{ZnSe}$  хромом. В качестве исходных нелегированных кристаллов селенида цинка используют монокристаллы, выращенные методом Бриджмена и PVT [10, 11], а также поликристаллы, выращенные методами PVT, CVT [44] или химическим осаждением из газовой фазы [10, 12].

Диффузионное легирование чаще всего проводят в герметично запаянных кварцевых ампулах, которые вакуумируют до остаточного

давления  $5.5 \times 10^{-5}$  Па [10]. Отжиг проводят при 800–1100°C в течение нескольких суток. Диффузия переходных металлов может быть ускорена за счет повышения температуры отжига, однако селенид цинка при температурах выше 1050°C начинает испаряться, что приводит к деградации поверхности кристалла. Легирование в инертной атмосфере [83, 84] позволяет уменьшить деградацию поверхности образцов селенида цинка в процессе отжига, однако давление инертного газа не может превышать нескольких атмосфер, так как при больших давлениях кварцевые ампулы разрушаются. Применение метода горячего изостатического прессования (HIP), особенностью которого является возможность создания высокого давления аргона (до 3000 атмосфер) во время термической диффузии, позволяет существенно снизить скорость испарения и, тем самым, повысить температуру легирования до 1300°C [85, 86].

В качестве источника легирующего компонента для получения  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$  используется металлический хром или селенид хрома (II). Хром наносят на поверхность образца селенида цинка методом импульсного лазерного испарения, термического испарения или магнетронного распыления. В случае легирования через газовую фазу порошок хрома или селенида хрома помещают в ампулу с образцом селенида цинка таким образом, чтобы кристалл  $\text{ZnSe}$  и источник легирующего компонента не касались друг друга (рис. 8) [12].



**Рис. 8.** Схема ампулы, при диффузии хрома в  $\text{ZnSe}$  через паровую фазу.

Легирование может осуществляться в присутствии избыточного компонента матрицы: цинка или селена. В [11] диффузионное легирование хромом монокристаллов  $\text{ZnSe}$  проводили в кварцевых ампулах в интервале

температур 800–1000°C в атмосфере насыщенных паров цинка. В [83] эффективную диффузию кобальта в монокристаллы ZnSe осуществляли путем отжига кристаллов в жидкой эвтектике (60% Co и 40% Se) при 960°C, однако поверхность кристаллов подвергалась заметному травлению. В [87] диффузионное легирование кобальтом монокристаллов ZnSe проводили в условиях фазового равновесия  $S_{ZnSe}-S_{CoSe}-L_{Zn}-V$  в интервале температур 700–970°C. В патенте [88] предложен двухстадийный процесс легирования кристаллов селенида цинка ионами хрома. На первом этапе осуществлялась диффузия хрома из тонкой пленки, нанесенной на поверхность кристалла, в селенид цинка в вакууме при температуре 1050-1100°C. На втором этапе легированные кристаллы подвергались отжигу в насыщенных парах элементарного цинка при температуре диффузии в течение 1–5 часов. Сущность предлагаемой методики заключается в том, что легирование в вакууме при более высокой температуре позволяет обеспечить быструю диффузию хрома и сократить продолжительность технологического процесса, а последующий отжиг в парах цинка устраняет присутствующие в исходном нелегированном материале и введенные на стадии диффузии дефекты структуры.

К основным недостаткам метода высокотемпературной диффузии можно отнести трудность изготовления кристаллов с заранее заданной концентрацией легирующей примеси, сложность получения крупногабаритных легированных кристаллов, неравномерное распределение легирующего компонента, большие градиенты концентрации, деградация оптического качества кристаллов за счет сублимации и, наконец, методика легирования имеет плохую воспроизводимость. Как сообщают авторы [89] данные проблемы были в значительной степени решены, однако технологические аспекты проведения процесса легирования в литературе не описаны.

Каждый из методов получения селенида цинка, легированного хромом, обладает достоинствами и недостатками (табл. 1), однако наиболее

простым и эффективным является диффузионное легирование. Основное преимущество данного метода заключается в возможности легирования исходных кристаллов селенида цинка высокого оптического качества, полученных различными способами.

**Табл. 1.** Сравнительная характеристика методов получения ZnSe:Cr<sup>2+</sup>.

Метод	$t_{\text{проц.}}, \text{ }^{\circ}\text{C}$	Преимущества	Недостатки
Выращивание из расплава	1550–1600	Высокая скорость роста и возможность получения больших монокристаллов, относительно равномерное распределение хрома.	Высокая температура и давление в процессе роста кристаллов, высокая дефектность материала, сильное загрязняющее действие материала аппаратуры.
Выращивание из паровой фазы	1100–1250	Более низкая температура роста, хорошее качество кристаллов.	Неоднородное распределение легирующего компонента.
Горячее прессование	1100–1200	Низкая температура спекания, простота в получении образцов с заданной концентрацией и профилем распределения хрома.	Высокая дефектность материала.
Диффузионное легирование	800–1300	Низкая температура, возможность легирования CVD селенида цинка.	Длительность процесса, большой градиент концентрации хрома.

Ряд физико-химических свойств селенида цинка, в частности примесный состав и оптические характеристики, сильно зависят от метода получения селенида цинка. Метод химического осаждения из газовой фазы по реакции паров цинка и гидрида селена позволяет получать материал высокой степени чистоты (табл. 2). Содержание примесей металлов в CVD-ZnSe составляет не более  $10^{-5}$  ат.% и достигается путем использования высокочистых реагентов, низкой температурой синтеза, а так же дополнительной очисткой на стадии химического осаждения в результате различия эффективных констант скорости реакций образования основного и примесных компонентов.

Таким образом, диффузионное легирование CVD-ZnSe ионами  $\text{Cr}^{2+}$  является перспективным методом получения оптических элементов, используемых в качестве рабочих тел высокоэффективных ZnSe: $\text{Cr}^{2+}$ -лазеров [13].

**Табл. 2.** Содержание примесей в ZnSe, полученном методом CVD.

Примесь	$C \times 10^{-5}$ , ат.%	Примесь	$C \times 10^{-5}$ , ат.%	Примесь	$C \times 10^{-5}$ , ат.%
Na	<0.2	Sn	<2	Cd	<2
K	<0.2	Pb	<1	Cr	<0.4
Be	0.2	N	<5	Mn	<0.3
Mg	<0.3	P	0.2	Fe	<0.3
Ca	0.3	As	<0.3	Co	<0.3
B	<0.2	O	<20	Ni	<0.5
Al	<0.6	Cl	<0.8	Cu	<0.5
C	<30	I	<2		
Si	1	Ag	<1		

### 1.3. Диффузия хрома в селениде цинка.

Исследование процессов диффузии примесей в процессе получения легированных полупроводниковых оптических материалов представляется актуальной и научно значимой задачей, решение которой необходимо для разработки технологии активных лазерных сред с заданными характеристиками. Наиболее полная информация о механизмах диффузии примесей известна лишь для некоторых материалов, например для кремния [90]. Первые исследования диффузии переходных металлов в халькогенидах цинка начали проводить с 2000-х годов. На сегодняшний день известны значения коэффициента диффузии практически всех элементов 3d-подгруппы в ZnS, ZnSe [10-12, 83-84, 87, 91-95] и их твердых растворах [96].

В [10] были определены коэффициенты термической диффузии ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в монокристаллическом и поликристаллическом селениде цинка. При

температуре отжига ниже 910°C хром быстрее диффундирует в поликристаллический ZnSe, чем в монокристаллический, что обусловлено наличием границ зерен. Выше температуры 910°C диффузия хрома наоборот становится быстрее в монокристаллах селенида цинка, что объясняется влиянием процесса рекристаллизации на диффузию. Было установлено, что энергия активации диффузии зависит от природы источника хрома и может варьировать от 79 кДж/моль до 223 кДж/моль. В [11] диффузию хрома в монокристаллы селенида цинка проводили в атмосфере насыщенных паров цинка. Энергия активации процесса диффузии составила 429 кДж/моль, что, по мнению авторов, свидетельствует о диссоциативном механизме диффузии. Кроме того, пары цинка значительно ускоряют диффузию хрома в селениде цинка [86]. В [12] легирование кристаллов CVD-ZnSe осуществлялось через газовую фазу в интервале температур 800–1100°C. Полученные значения коэффициента диффузии хрома оказались более чем на порядок ниже полученных ранее значений для CVD-ZnSe [10]. Для ускорения диффузии и уменьшения времени высокотемпературного воздействия также применяют газостатическую обработку при высокой температуре [85-86, 97].

Температурная зависимость коэффициента диффузии подчиняется экспоненциальному закону:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

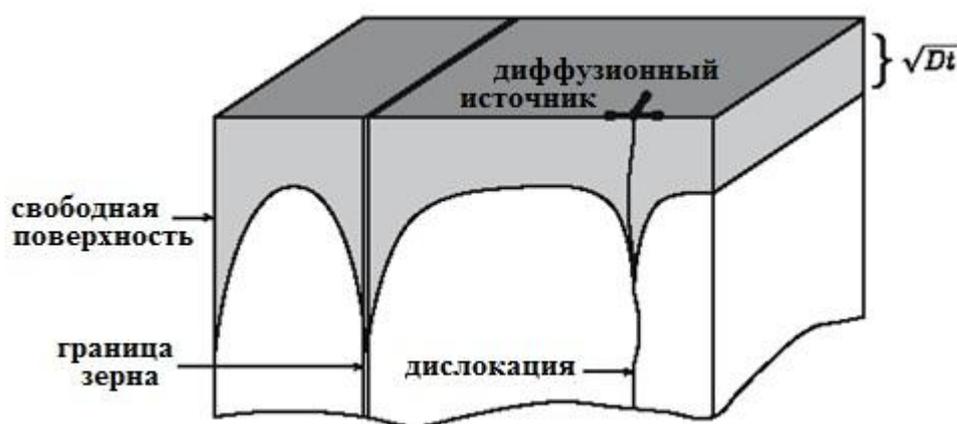
где:  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_A$  – энергия активации диффузии;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель являются основными параметрами, позволяющими установить механизм диффузии. Значения этих параметров для диффузии хрома в селениде цинка представлены в табл. 3. Как видно из таблицы, опубликованные данные имеют большой разброс величин, как в случае диффузии в монокристаллах, так и поликристаллах. Во-первых, это связано с условиями проведения процесса легирования,

включающими в себя атмосферу отжига, природу источника легирующего компонента и способ его контакта с кристаллом. Во-вторых, исходный селенид цинка, полученный разными методами, будет обладать собственным набором дефектов, к которым можно отнести и наличие сверхстехиометрического компонента. Присутствие избыточного компонента даже в малых количествах способно оказывать влияние на диффузию некоторых примесей. Так, в [98] было показано, что скорость диффузии примесей в сульфиде самария значительно ниже для поликристаллов стехиометрического состава. А в-третьих, диффузия в поликристаллических материалах имеет ряд особенностей, отличающих ее от диффузии в монокристаллах.

**Табл. 3.** Основные параметры диффузии хрома в селениде цинка.

<b>Структура</b>	<b>Методика легирования</b>	<b>Параметры диффузии</b>	<b>Ссылка</b>
монокристалл (PVT)	легирование из тонкой пленки хрома	$D_0 = 2.01 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ $E_A = 131 \text{ кДж/моль}$	[10]
монокристалл (PVT)	легирующий компонент порошок хрома	$D_0 = 26 \text{ см}^2/\text{с}$ $E_A = 223 \text{ кДж/моль}$	[10]
монокристалл (PVT)	легирование из тонкой пленки хрома	$D_0 = 4.7 \times 10^{10} \text{ см}^2/\text{с}$ $E_A = 429 \text{ кДж/моль}$	[11]
поликристалл (CVD)	легирование из тонкой пленки хрома	$D_0 = 1.02 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ $E_A = 79 \text{ кДж/моль}$	[10]
поликристалл (CVD)	легирующий компонент порошок хрома	$D_0 = 1.97 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ $E_A = 138 \text{ кДж/моль}$	[10]
поликристалл (CVD)	легирование через газовую фазу	$D_0 = 1.1 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ $E_A = 56 \text{ кДж/моль}$	[12]
поликристалл (CVD)	газостатическая обработка	$D(1050^\circ\text{C}) = 5.48 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$	[97]

Дефекты, которые обеспечивают диффузию через кристалл, являются атомными дефектами (вакансии или дефекты внедрения). Хорошо известно, что в поликристаллах величина скачков атомов вдоль дислокаций, границ зерен и в свободных поверхностях намного больше, чем в решетке. Это так называемые пути высокого коэффициента диффузии или короткие каналы диффузии (рис. 9) [99].

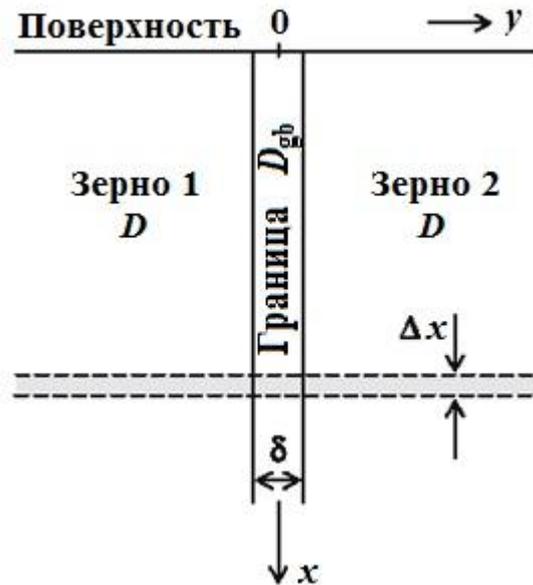


**Рис. 9.** Схема путей ускоренной диффузии.

Вдоль границ зерен или в узкой приграничной области диффузия протекает со скоростью на несколько порядков большей, чем в объеме, а энергия активации граничной диффузии составляет 0.3 – 0.7 объемной. Это, прежде всего, связано с нарушениями периодичности в расположении атомов в границах и повышенным содержанием в них вакансий. Температурная зависимость граничной диффузии выражена гораздо слабее, чем у объемной диффузии. В результате, чем ниже температура отжига, тем больше разница между скоростями граничной и объемной диффузии.

Большинство способов математического описания зернограничной диффузии примеси основаны на модели, впервые предложенной Фишером [100]. В этой модели граница зерна представляет собой полубесконечную однородную и изотропную пластинку, встроенную в изотропный кристалл (рис. 10). Ширина пластинки соответствует ширине границы зерна ( $\delta$ ) и имеет порядок межатомного расстояния  $\sim 0.5$  нм. Скорость диффузии

примеси в пластинке и кристалле определяется значением зернограничного коэффициента диффузии ( $D_{gb}$ ) и коэффициента диффузии внутри зерна ( $D$ ), соответственно. В рамках модели принимают, что  $D_{gb} > D$ , и оба коэффициента не зависят от концентрации, координаты и времени.



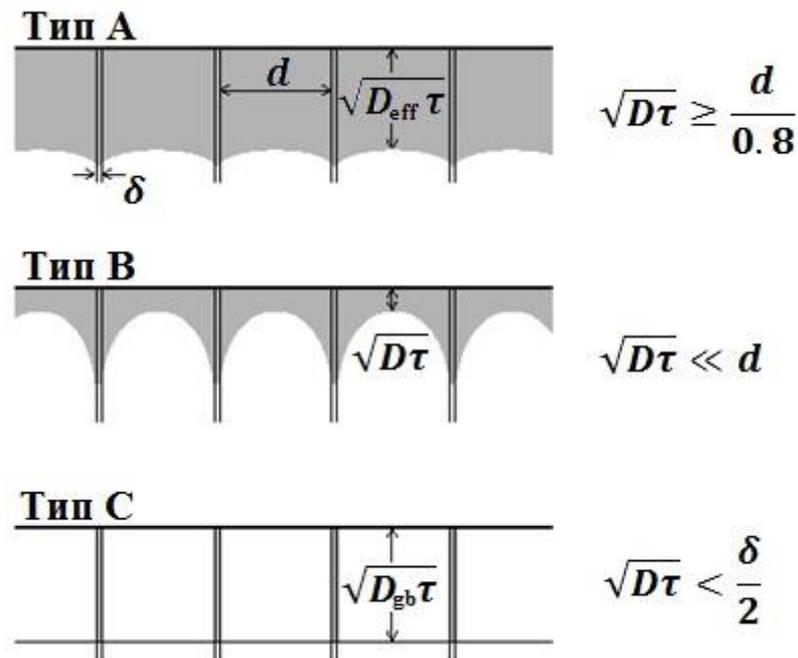
**Рис. 10.** Модель Фишера для изолированной границы зерна.

Ускоренная диффузия примеси вдоль границы зерна, приводит к увеличению градиента концентрации между зерном и границей зерна. В таком случае будет происходить диффузия примеси из межзеренной границы внутрь зерна, образуя область объемной диффузии вокруг границы. Полная концентрация диффундирующей примеси в образце складывается из концентрации в объеме зерна ( $C$ ) и на границе зерна ( $C_{gb}$ ). Содержание примеси в объеме зерна определяется диффузией из источника примеси на поверхности кристалла и диффузией из границы зерна. В таких условиях изменение концентрации примеси во времени в любой точке пространства задается двумя уравнениями:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad |y| \geq \frac{\delta}{2}$$

$$\frac{\partial C_{gb}}{\partial \tau} = D_{gb} \frac{\partial^2 C_{gb}}{\partial x^2} + \frac{2D}{\delta} \left( \frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=\delta/2} \quad |y| < \frac{\delta}{2}$$

Первое уравнение представляет прямую диффузию от источника в объем зерна. Во втором уравнении первое слагаемое описывает изменение концентрации примеси вследствие диффузии вдоль границы, а второе слагаемое учитывает диффузию примеси через «стенки» зернограницной пластины внутрь зерна. В зависимости от вклада зернограницной диффузии в общую кинетику процесса выделяют три диффузионных режима: тип **A**, тип **B** и тип **C** (рис. 11) [101]. Каждый из них превалирует в определенной области температур отжига, длительности отжига ( $\tau$ ), размеров зерна ( $d$ ), параметров решетки и границ зерен. Знание диффузионных режимов важно для планирования экспериментов по диффузии и для интерпретации их результатов [99].



**Рис. 11.** Иллюстрация диффузионных режимов типа **A**, **B** и **C** в поликристалле.

**Режим типа А** реализуется при длительной высокотемпературной термообработке в объектах с малым размером зерен, при этом достаточно чтобы диффузионная длина  $\sqrt{D\tau}$  лишь немного превышала расстояние между границами. Диффузия примеси осуществляется и по границам и в объеме зерна с примерно одинаковыми скоростями.

**Режим типа В**, как и режим А, характеризуется совместным протеканием диффузии в объеме зерен и по их границам. Эта кинетика проявляется при низких температурах и относительно коротких временах отжига. При таких условиях диффузионная длина  $\sqrt{Dt}$  может стать намного меньше расстояния между границами, и диффузионные потоки по границам зерен станут изолированы. В [102-104] диффузия европия, никеля и кобальта в поликристаллический сульфид самария протекала согласно диффузионному режиму типа В. Полученные концентрационные профили имели сложный характер и объяснялись наличием двух механизмов диффузии: медленной и быстрой. Быстрая диффузия связывалась с миграцией по границам монокристаллических областей.

**Режим типа С** осуществляется при доминирующем диффузионном перемещении атомов примеси по границам зерен, когда диффузией в объеме кристаллов можно пренебречь. Диффузия в таком режиме протекает тогда, когда диффузионная длина  $\sqrt{Dt}$  меньше полуширины границы зерна.

Исходя из представленных диффузионных режимов только тип А обеспечивает в достаточной степени равномерное проникновение примеси вглубь образца. При выборе такого режима концентрационные профили могут быть описаны с использованием эффективного коэффициента диффузии ( $D_{\text{eff}}$ ), который больше коэффициента диффузии в монокристалле и определяется вкладом зернограничной диффузии. Для проведения процесса в диффузионном режиме типа А время отжига должно быть достаточно большим, чтобы диффузионная длина была больше среднего размера зерна.

Таким образом, диффузия примесей, в частности хрома, в поликристаллический селенид цинка зависит от целого ряда параметров проведения процесса диффузионного легирования, что существенно затрудняет использование литературных данных для разработки воспроизводимой методики и оптимизации процесса легирования.

#### **1.4. Методы определения концентрационных профилей ионов $\text{Cr}^{2+}$ в ZnSe.**

Методы изучения диффузии и определения ее параметров сводятся к экспериментальному нахождению диффузионных профилей и определению коэффициента диффузии для нескольких температур. Экспериментальные методы оценки диффузионных профилей можно разделить на две группы: прямые и косвенные. Все прямые методы основаны на послойном определении концентрации примеси по глубине диффузионного слоя, к ним относятся: масс-спектрометрия вторичных ионов; рентгеноспектральный микроанализ; оже-электронная спектроскопия; методы анализа с помощью ионных пучков (обратное резерфордовское рассеяние, радиоизотопный анализ), лазерная МС. Косвенные методы основываются на анализе изменения свойств (электрофизических, оптических) в зависимости от состава. Изменение таких свойств по глубине образца связывается в конечном итоге с концентрационным профилем примеси. По полученным из эксперимента концентрационным профилям устанавливают значение коэффициента диффузии, согласно выбранной диффузионной модели [99].

Метод ИК спектроскопии, основанный на измерении оптической плотности образцов после удаления с поверхности тонких слоев материала, широко используется для определения диффузионных профилей ионов переходных металлов в монокристаллах и поликристаллах ZnSe [10, 87]. При этом измерение пропускания образцов проводят вдоль потока диффундирующих ионов. В [10] диффузию хрома в селенид цинка осуществляли через одну из граней плоскопараллельного образца, при этом остальные грани не контактировали с источником хрома. В процессе эксперимента глубина проникновения была меньше толщины образца, что позволяло использовать модель полубесконечного пространства при расчете коэффициента диффузии. Для увеличения общего содержания легирующего компонента в образце и уменьшения градиента концентрации источник диффундирующего компонента наносят с двух сторон тонкого образца. В

этом случае для обработки диффузионных профилей используется модель встречной диффузии [87].

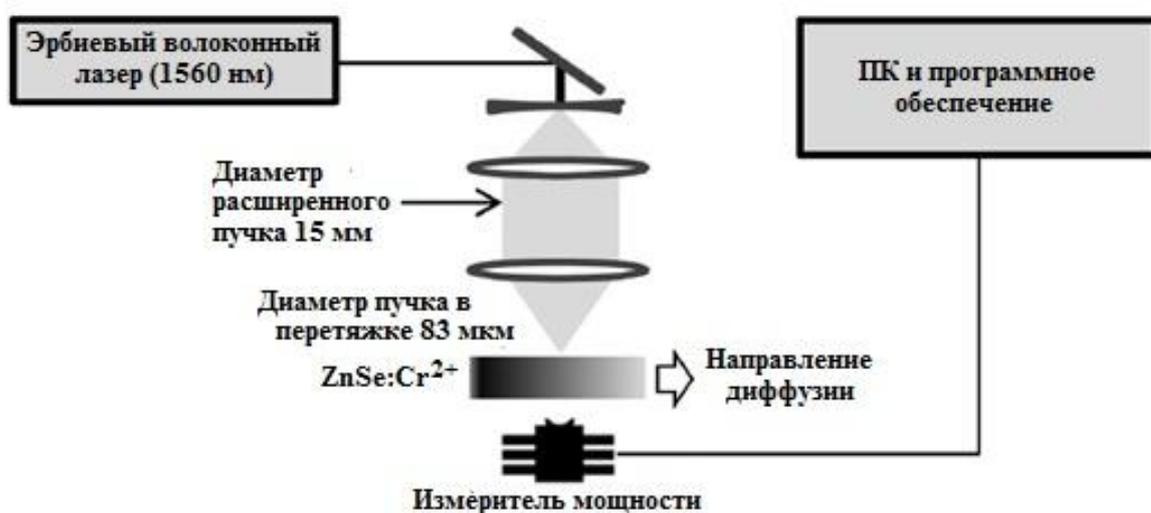
Использование микрофотометра позволяет определять оптическую плотность кристаллов перпендикулярно диффузионному потоку, при этом необходимо, чтобы толщина образцов не превышала миллиметра, иначе кристалл будет полностью поглощать излучение. В [11, 83] авторы исследовали тонкие плоскопараллельные пластинки (0.2 – 0.4 мм), которые выкалывались из легированных монокристаллов ZnSe в плоскости, параллельной направлению диффузии. Измерение оптического поглощения (в направлении перпендикулярно диффузионному потоку) проводили на микрофотометре МФ-2 в спектральном интервале 440–550. нм. Определение диффузионного профиля примеси осуществлялось посредством сканирования кристалла в направлении диффузионного потока с шагом 10 мкм и измерения относительной оптической плотности ( $\Delta$ ):

$$\Delta = \frac{D^*(x) - D^*(\infty)}{D^*(0) - D^*(\infty)}$$

где  $D^*(x)$ – оптическая плотность кристалла как функция координаты  $x$ ;  $D^*(0)$ – оптическая плотность кристалла в приповерхностном слое с координатой  $x = 0$ ;  $D^*(\infty)$ – оптическая плотность кристалла в области, где концентрация хрома пренебрежимо мала (кристалл не легирован).

Применение сфокусированного монохроматического когерентного излучения большей мощности для регистрации профиля оптической плотности легированных кристаллов позволяет увеличить толщину исследуемых образцов и повысить экспрессность измерений. В [12] для определения значений коэффициента поглощения образцов ZnSe:Cr<sup>2+</sup> использовался лазер на кристалле YAG:Cr<sup>4+</sup>, работающий в непрерывном режиме на длине волны 1510 нм. Диффузию хрома в образцы селенида цинка цилиндрической формы проводили через газовую фазу. Поток диффундирующих частиц осуществлялся через всю поверхность образца, таким образом, для описания изменения концентрации хрома в образце от

времени и определения коэффициента диффузии была рассмотрена модель, для которой уравнение второго закона Фика решается в цилиндрической системе координат. Данный способ подходит для образцов, обладающих цилиндрической симметрией и требует одинаковой обработки торцевой и боковой поверхности образцов. В [86] концентрационные профили были получены сканированием тонких пластинок толщиной 1.5 мм сфокусированным лучом эрбиевого волоконного лазера (рис. 12), работающего на длине волны 1560 нм.



**Рис. 12.** Экспериментальная установка для регистрации распределения ионов хрома в селениде цинка.

Таким образом, в большинстве работ, посвященных исследованию диффузии переходных металлов в халькогенидах цинка, определение концентрации ионов  $TM^{2+}$  осуществляется оптическим методом по поглощению в ИК области спектра или видимом диапазоне. Для получения концентрационных профилей в основном используют метод секционирования, при котором последовательно снимают слои (стравливанием, шлифованием) с изучаемого образца, а затем проводят оценку содержания диффундирующей примеси. Такой подход к исследованию диффузии является в достаточной степени трудоемким и длительным, что связано с необходимостью оптической полировки после каждого снятия слоя тем или иным методом.

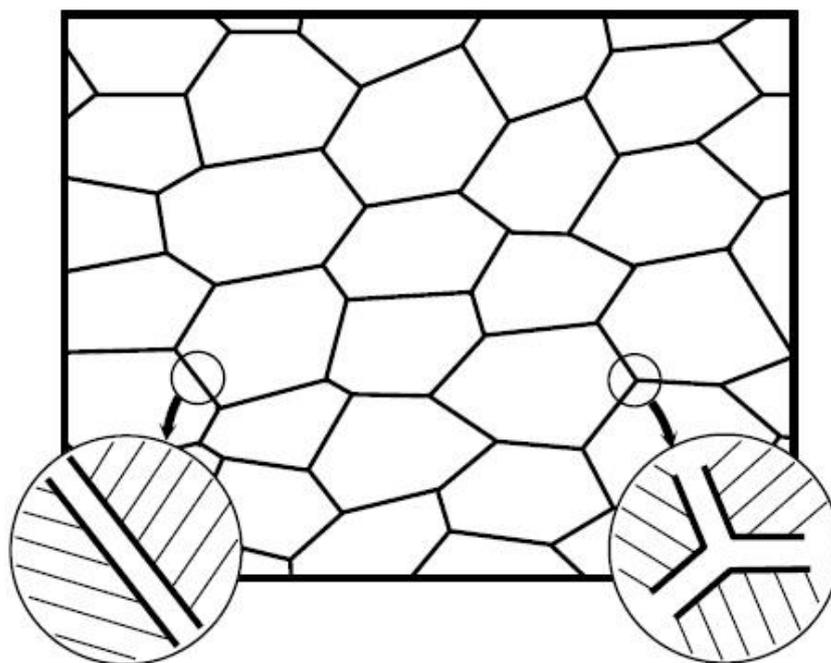
Использование микрофотометра подразумевает исследование достаточно тонких пластин (менее миллиметра), которые невозможно выколоть из поликристаллического материала, а тем более отполировать с заданной величиной отклонения от плоскопараллельности. Применение достаточно мощного сфокусированного монохроматического излучения, попадающего в область поглощения ионов  $\text{Cr}^{2+}$ , позволяет существенно увеличить толщину исследуемых образцов и что самое главное повысить экспрессность проводимых измерений. Одним из источников такого излучения помимо эрбиевого волоконного лазера и  $\text{YAG:Cr}^{4+}$ -лазера является твердотельный лазер на кристалле  $\text{YLF:Tm}^{3+}$ , работающий на длине волны 1.908 нм.

### **1.5. Твердофазная рекристаллизация.**

Поликристаллические материалы представляют собой твердые тела, состоящие из зерен (кристаллитов), разделенных границами (рис. 13) [105]. Зерна обладают кристаллической структурой, причем 3-мерная кристаллическая решетка каждого зерна характеризуется определенной ориентацией в пространстве. Кристаллические решетки соседних зерен разориентированы между собой, что обуславливает наличие границ между ними. Типичные границы зерен в поликристаллических материалах представляют собой области со структурой, существенно отличающейся от кристаллической структуры зерен. Толщина границ между зернами составляет величину около 1 нм [106]. Границы зерен соединяются в тройных стыках, которые имеют структуру, отличающуюся от структур зерен и границ зерен [107].

Известно, что микроструктура халькогенидов цинка, в частности средний размер зерна, в значительной степени определяет механические [108] и теплофизические свойства материала [109]. Кроме того, состояние межзеренных границ в легированных кристаллах играет исключительно важную роль в процессах безызлучательного переноса энергии электронного

возбуждения, определяющих, в конечном счете, спектроскопические и генерационные характеристики материала [110]. Как отмечалось ранее, в процессе диффузионного легирования селенид цинка нагревается до высокой температуры 800–1300°C. При таких значениях температуры в поликристаллическом материале происходят процессы твердофазной рекристаллизации, приводящие к изменению его микроструктуры.

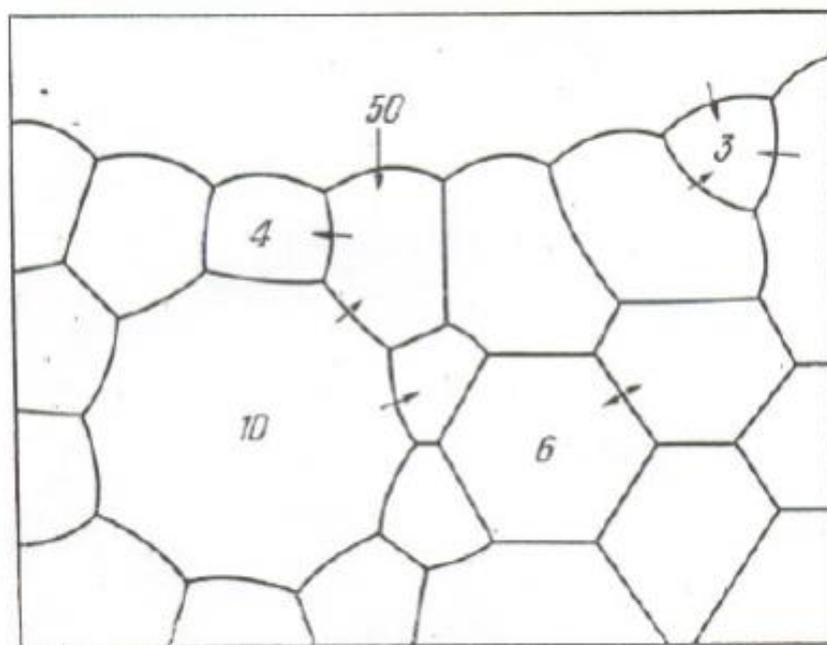


**Рис. 13.** Схематическое изображение зерен, границ и тройных стыков в поликристаллическом материале.

Выделяют первичную, собирательную и вторичную рекристаллизации. Первичная рекристаллизация проявляется себя в деформированном материале, когда образуются новые неискажённые кристаллиты, которые растут, поглощая зёрна, искажённые деформацией.

Собирательная рекристаллизация представляет собой процесс миграции большеугловых границ и «поглощение» одних зерен другими. Движущими силами процесса рекристаллизации являются силы поверхностного натяжения границ зерен. В стыке трех зерен силы поверхностного натяжения должны быть уравновешены. Это возможно

только в случае равенства углов стыкующихся зерен  $120^\circ$ . Такая конфигурация будет отвечать равновесному состоянию [111]. В двухмерной модели зерна правильные шестиугольники с прямыми сторонами, образующие гексагональную сетку границ, соответствуют равновесию сил поверхностного натяжения. Так как зерна могут иметь разное число границ, то углы между ними будут отличаться от  $120^\circ$ . Действие сил поверхностного натяжения в таком случае приведет к искривлению границ между соседними зернами. У зерен с меньшим числом сторон границы будут вогнутые, если смотреть от центра зерна, а с большим числом сторон — выпуклые. Уменьшение поверхностной энергии при сокращении общей площади границ является термодинамически выгодным процессом. Движение границ будет осуществляться в направлении центра кривизны границы. В связи с этим зерна с числом сторон больше шести будут увеличиваться, а зерна, имеющие менее шести сторон — уменьшаться (рис. 14). При этом процессе все границы мигрируют приблизительно с одинаковой скоростью, и в любой момент времени средний размер зерен на разных участках образца примерно одинаков.



**Рис. 14.** Схематическое изображение направления миграции границ зерен.

В теории нормального роста зерен [112] полагают, что средняя скорость, с которой зерно будет расти, обратно пропорциональна его диаметру:

$$\frac{dd}{d\tau} = K \cdot \frac{1}{d}$$

где:  $d$  – диаметр зерна;  $\tau$  – время;  $K$  – константа скорости роста, зависящая от подвижности межзеренных границ и поверхностной энергии, а также экспоненциально зависящая от температуры процесса  $T$ :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

где:  $K_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_A$  – энергия активации процесса собирательной рекристаллизации;  $R$  – универсальная газовая постоянная. Проинтегрировав дифференциальное уравнение для скорости роста зерен можно получить выражение, позволяющее определить текущий размер зерна в момент времени  $\tau$ :

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

где:  $d$  – средний размер зерна,  $d_0$  – средний размер зерна до отжига,  $m$  – показатель степени, называемый экспонентой роста зерен [105]. В реальных процессах показатель степени  $m$  может варьироваться в интервале 0.1–0.5 [111]. Отклонение показателя степени от теоретической величины 0.5 в сторону меньших значений, т.е. менее интенсивного роста зерен, вызвано, как правило, взаимодействием границ с примесями, включениями второй фазы, порами, а также особенностями самой кристаллической структуры [112]. Эффект влияния примеси на рост зерен известен давно. В [113] обсуждалось введение примеси в керамику для контроля скорости движения межзеренных границ. Причина такого явления заключается в том, что растворенная примесь на границе зерна уменьшает поверхностную энергию и снижает скорость миграции границ. Аналогично, включения второй фазы замедляют миграцию межзеренных границ, поскольку площадь границы,

равная площади поперечного сечения включения, может быть восстановлена лишь после того, как граница минует включение.

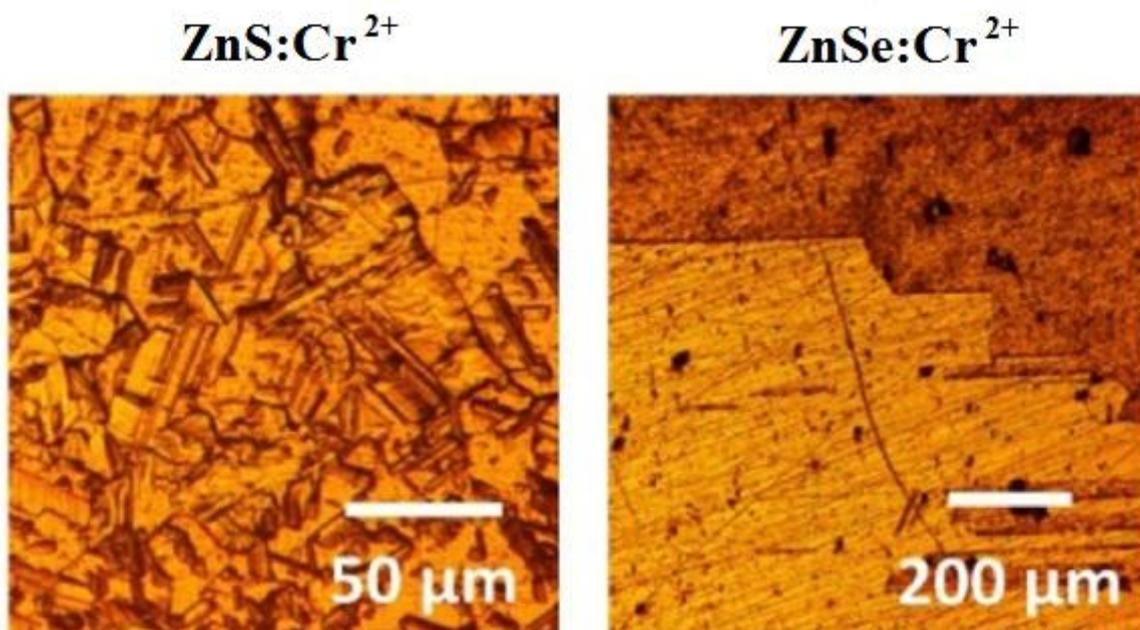
В некоторых условиях равномерный рост зерен нарушается, и образуются зерна, значительно различающиеся по размерам. Такие зерна будут иметь гораздо более искривленные границы, которые смогут передвигаться за включениями. Таким образом, многостороннее зерно сможет расти, хотя все зерна с меньшим числом сторон (менее искривленными границами) расти не будут. С течением времени рост аномально крупных зерен идет еще более интенсивно, увеличивая степень разнотерности материала. Этот процесс называется вторичной рекристаллизацией. Следует отметить, что условием для подобного роста является такая концентрация включений, которая препятствует дальнейшему равномерному росту зерен [111]. С другой стороны к аномальному росту отдельных зерен может приводить разнотерность исходной структуры, предпочтительная ориентация кристаллической решетки в пространстве, а также растворенные примеси [114].

Для того чтобы определить какой вид рекристаллизации имеет место, строят гистограмму распределения зерен по размерам, которая представляет собой график зависимости числа зерен данного размера  $N_i$  от их размера  $d_i$ . Иногда строят зависимость площади  $S_i$ , занимаемой зернами размера  $d_i$ , от их размера. Если имеет место вторичная рекристаллизация, то для кривых характерно наличие двух максимумов, отстоящих один от другого, то есть наличие двух групп зерен с резко отличающимися размерами. В случае собирательной рекристаллизации наблюдается кривая с одним максимумом [115].

Исследование изменения статистических показателей микро-структуры, среди которых выделяют средний размер зерна, распределение зерен по размеру, разнотерность материала, влияющих на основные свойства материала, требует математического моделирования процесса роста зерен с использованием целого ряда численных методов [116]. Однако

большинство теоретических моделей распространяется лишь на процессы рекристаллизации в металлах и сплавах, так как такие системы хорошо изучены.

Изучение процесса твердофазной рекристаллизации для поликристаллических халькогенидов цинка проводилось в нескольких работах. Авторы [117, 118] определили закономерности роста зерен для легированных поликристаллов CVD-ZnSe и CVD-ZnS, а также их твердых растворов в условиях газостатической обработки. Было показано, что газостатическая обработка приводит к увеличению скорости рекристаллизации. Аппроксимация экспериментальных результатов проводилась с использованием модели нормального роста зерен. В [119, 120] исследовались монокристаллы сульфида и селенида цинка, выращенные в процессе твердофазной рекристаллизации. Было показано, что пары матричных компонентов (Zn, S/ Se) также оказывают влияние на скорость твердофазной рекристаллизации. Более крупные кристаллиты были получены при отжиге в парах серы и селена для кристаллов ZnS и ZnSe, соответственно. В [121] было показано, что добавка индия способствует стабилизации кубической структуры сульфида цинка и ускоряет рост монокристаллов в области фазового перехода, в то время как алюминий и галлий не дают подобного эффекта. В [122] легирование хромом CVD-ZnS и CVD-ZnSe при 1000°C в течение трех недель приводило к увеличению среднего размера зерна ZnS:Cr<sup>2+</sup> до ~30 и ZnSe:Cr<sup>2+</sup> до ~500 мкм (рис. 15), однако оценить реальный размер кристаллитов по фотографии микроструктуры не представляется возможным. При этом кинетика рекристаллизации халькогенидов цинка в процессе диффузионного легирования ионами переходных металлов, а также влияние хрома на скорость роста зерен в литературе не обсуждались.



**Рис. 15.** Микроструктура  $\text{ZnS:Cr}^{2+}$  и  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$  после диффузионного легирования.

### 1.6. Постановка задачи.

В связи с вышеизложенным целью диссертационной работы стала разработка физико-химических основ процессов, протекающих при высокотемпературном диффузионном легировании CVD-ZnSe ионами  $\text{Cr}^{2+}$ , как способа создания лазерных элементов для генерации излучения в области 2-3 мкм. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать методику диффузионного легирования поликристаллического CVD-ZnSe ионами  $\text{Cr}^{2+}$ ;
2. Разработать экспрессную методику определения профилей концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в селениде цинка после диффузионного легирования;
3. Определить влияние температуры и атмосферы легирования на формирование микроструктуры образцов CVD-ZnSe: $\text{Cr}^{2+}$ ;
4. Исследовать влияние температуры и атмосферы легирования на механизм диффузии ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в CVD-ZnSe;

5. Определить оптимальные условия легирования CVD-ZnSe ионами хрома и создать оптические элементы с заданными характеристиками на его основе.

### **1.7. Выводы к главе.**

Проведен анализ литературных данных о халькогенидах цинка, легированных ионами переходных металлов, и использования их в качестве рабочих тел лазеров для среднего ИК - диапазона длин волн.

Рассмотрены и проанализированы процессы, протекающие при диффузионном легировании селенида цинка ионами  $\text{Cr}^{2+}$ . Обсуждаются методы изучения диффузии хрома в селениде цинка и процесс рекристаллизации поликристаллического ZnSe в условиях высоко-температурного легирования.

На основании литературного обзора сформулирована цель диссертационной работы и поставлены задачи, решение которых необходимо для ее достижения.

## Глава 2. Экспериментальная часть.

### 2.1. Характеристика исходного CVD-ZnSe.

В настоящей работе использовался селенид цинка, полученный методом химического осаждения из газовой фазы. Все образцы были вырезаны из материала, полученного в процессе одного синтеза и взятого из средней части реактора. Такой материал характеризуется однородной структурой со средним размером зерна около 40 мкм и хорошими оптическими свойствами. Чистота CVD-ZnSe определялась методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) и была не хуже 5N (99.99901 масс. %), не включая газообразующие примеси (табл. 4). Исследование материала выявило наличие избытка цинка, по сравнению со стехиометрическим составом, на уровне  $(1.21 \pm 0.45) \times 10^{-4}$  масс. % [123].

Табл. 4. Примесный состав CVD-ZnSe.

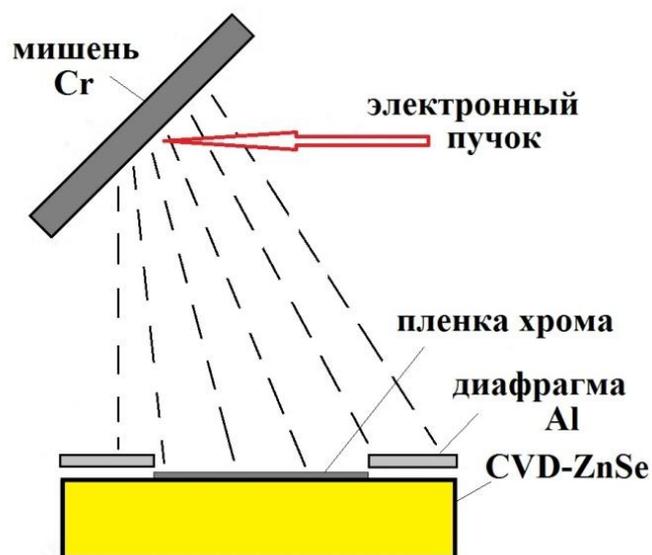
	масс. %		масс. %		масс. %
<b>Li</b>	$< 5.09 \times 10^{-5}$	<b>Zr</b>	$< 2.23 \times 10^{-9}$	<b>Tb</b>	$2.48 \times 10^{-8}$
<b>Be</b>	$< 2.23 \times 10^{-9}$	<b>Nb</b>	$1.55 \times 10^{-5}$	<b>Dy</b>	$3.02 \times 10^{-8}$
<b>B</b>	$< 6.00 \times 10^{-4}$	<b>Mo</b>	$< 1.20 \times 10^{-4}$	<b>Ho</b>	$8.43 \times 10^{-9}$
<b>Na</b>	$3.48 \times 10^{-5}$	<b>Ru</b>	$< 2.23 \times 10^{-9}$	<b>Er</b>	$1.21 \times 10^{-8}$
<b>Mg</b>	$2.93 \times 10^{-4}$	<b>Rh</b>	$< 2.23 \times 10^{-9}$	<b>Tm</b>	$1.22 \times 10^{-7}$
<b>Al</b>	$2.83 \times 10^{-5}$	<b>Pd</b>	$< 2.23 \times 10^{-9}$	<b>Yb</b>	$< 2.23 \times 10^{-9}$
<b>Si</b>	$< 1.08 \times 10^{-4}$	<b>Ag</b>	$2.28 \times 10^{-6}$	<b>Lu</b>	$3.93 \times 10^{-9}$
<b>K</b>	$< 3.65 \times 10^{-4}$	<b>Cd</b>	$7.90 \times 10^{-5}$	<b>Hf</b>	$< 5.80 \times 10^{-8}$
<b>Ca</b>	$< 2.07 \times 10^{-5}$	<b>In</b>	$3.85 \times 10^{-6}$	<b>Ta</b>	$4.29 \times 10^{-9}$
<b>Sc</b>	$< 2.23 \times 10^{-9}$	<b>Sn</b>	$< 3.30 \times 10^{-6}$	<b>W</b>	$< 1.44 \times 10^{-6}$
<b>Ti</b>	$8.72 \times 10^{-6}$	<b>Sb</b>	$< 4.28 \times 10^{-7}$	<b>Re</b>	$< 2.23 \times 10^{-9}$
<b>V</b>	$1.01 \times 10^{-7}$	<b>Te</b>	$2.87 \times 10^{-6}$	<b>Os</b>	$< 2.23 \times 10^{-9}$
<b>Cr</b>	$< 2.73 \times 10^{-6}$	<b>Cs</b>	$< 1.61 \times 10^{-7}$	<b>Ir</b>	$< 2.18 \times 10^{-6}$
<b>Mn</b>	$< 5.05 \times 10^{-6}$	<b>Ba</b>	$< 3.51 \times 10^{-6}$	<b>Pt</b>	$< 5.26 \times 10^{-7}$
<b>Fe</b>	$< 1.61 \times 10^{-5}$	<b>La</b>	$< 8.70 \times 10^{-8}$	<b>Au</b>	$< 3.12 \times 10^{-8}$
<b>Co</b>	$< 5.71 \times 10^{-7}$	<b>Ce</b>	$1.12 \times 10^{-7}$	<b>Hg</b>	$< 8.34 \times 10^{-7}$
<b>Ni</b>	$< 3.66 \times 10^{-5}$	<b>Pr</b>	$< 1.12 \times 10^{-8}$	<b>Tl</b>	$2.89 \times 10^{-8}$
<b>Cu</b>	$3.99 \times 10^{-4}$	<b>Nd</b>	$< 2.23 \times 10^{-9}$	<b>Pb</b>	$< 6.16 \times 10^{-7}$
<b>Rb</b>	$< 1.23 \times 10^{-6}$	<b>Sm</b>	$3.32 \times 10^{-7}$	<b>Bi</b>	$< 5.00 \times 10^{-7}$
<b>Sr</b>	$< 2.23 \times 10^{-9}$	<b>Eu</b>	$2.52 \times 10^{-7}$	<b>Th</b>	$< 2.23 \times 10^{-9}$
<b>Y</b>	$< 1.98 \times 10^{-7}$	<b>Gd</b>	$< 2.83 \times 10^{-7}$	<b>U</b>	$< 2.23 \times 10^{-9}$

## 2.2. Диффузионное легирование CVD-ZnSe ионами Cr<sup>2+</sup>.

Методика диффузионного легирования включала в себя несколько последовательных стадий:

1. Подготовка поверхности селенида цинка;
2. Нанесение пленки хрома на поверхность;
3. Высокотемпературный отжиг;
4. Механическая обработка и полировка образцов после отжига.

Поверхности образцов шлифовались, а затем полировались алмазным порошком. Перед нанесением пленки металла образцы промывались в ацетоне марки ХЧ для удаления поверхностных загрязнений. Нанесение пленки хрома проводили методом электронно-лучевого испарения металла в вакуумной установке модели ВУ-1А. На рис. 16 представлена схема процесса напыления пленки хрома. Образцы закреплялись в ячейках турели, снабженной алюминиевой диафрагмой, в которой были вырезаны отверстия различной формы и размеров. Геометрическая форма осаждаемых пленок хрома зависела от используемой в процессе напыления диафрагмы. В качестве источника использовался металлический хром марки ХЧ. Далее установка откачивалась до давления  $1 \times 10^{-3}$  Па, после чего включался электронно-лучевой испаритель. В процессе вакуумного напыления происходило вращение турели с образцами для равномерного осаждения пленки металла. Толщина осаждаемой пленки хрома (~1 мкм) определялась временем напыления. После окончания процесса рабочую камеру разгерметизировали и извлекали образцы. Для осаждения пленок хрома с двух сторон образца процедуру напыления повторяли дважды.



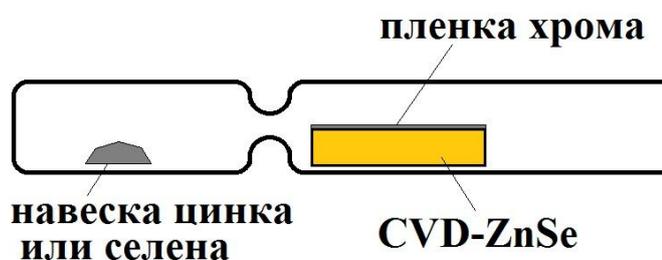
**Рис. 16.** Схема нанесения пленки металла.

Высокотемпературный отжиг проводили в герметично запаянных ампулах, изготовленных из кварцевого стекла марки ТКГ-ДА с внутренним диаметром 16-26 мм и толщиной стенки 2 мм. Внутренний диаметр ампул варьировался в зависимости от габаритов оптических элементов. Ампулы перед использованием протравливались в 10% растворе плавиковой кислоты марки ХЧ в течение 10 мин., после чего 5 раз промывались дистиллированной водой для удаления остатков кислоты. Для легирования в парах матричных компонентов использовались кварцевые ампулы с емкостью для цинка или селена (рис. 17), отделенной от основной части ампулы узкой перетяжкой. Использование такой конструкции предотвращало попадание матричного компонента на образец в виде расплава в процессе нагревания. Масса навески матричного компонента обеспечивала давление пара равное 1 атм. при выбранной температуре отжига и рассчитывалась по формуле:

$$m(X) = \frac{pVM(X)}{RT}$$

где:  $m(X)$  – масса матричного компонента X;  $p$  – парциальное давление паров матричного компонента;  $V$  – объем ампулы;  $M(X)$  – молекулярная масса

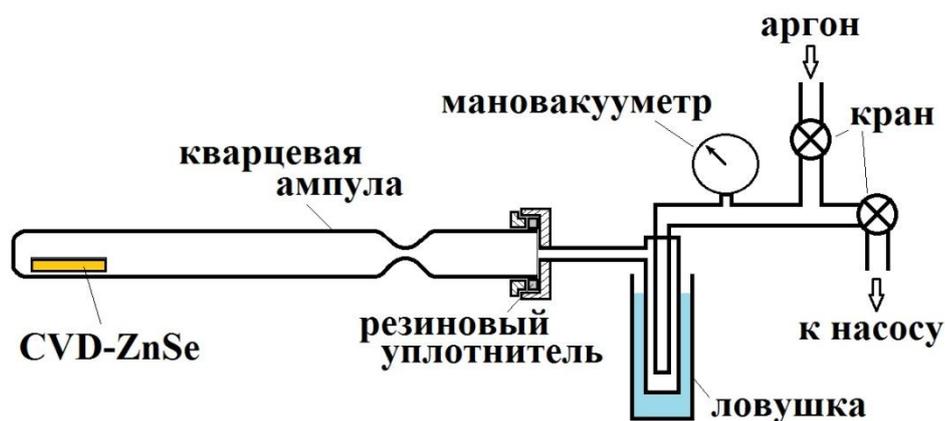
матричного компонента;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура. При расчете массы навески селена учитывалось, что в паровой фазе в интервале температур 900 – 1100°C он находится преимущественно в виде молекул  $Se_2$ .



**Рис. 17.** Ампула с емкостью для матричного компонента.

Кварцевые ампулы с помещенными в них образцами подсоединялись к установке, используемой для запайки (рис. 18). Система вакуумировалась до остаточного давления 0.1 Па и промывалась аргоном марки ОСЧ 7-8 раз. После чего, ампулы без навесок матричных компонентов заполнялись аргоном, обеспечивающим давление, равное 1 атм., при выбранной температуре отжига. Ампулы с навесками матричных компонентов вакуумировались до остаточного давления  $1 \times 10^{-2}$  Па с использованием ловушки с жидким азотом. Отпайка осуществлялась кислородно-водородной горелкой на расстоянии 250 мм от конца ампулы на месте предварительно сделанной перетяжки.

Высокотемпературный отжиг запаянных в кварцевые ампулы образцов проводился в интервале температур 900-1100°C. Максимальное время выдержки составляло 360 часов. В экспериментах использовалась печь с резистивным нагревом «Термокерамика» ТК.4-1250.L.1Ф. Скорость подъема температуры составляла 5 °С/мин. Отклонение температуры после выхода на режим не превышало 2°C. Охлаждение образцов осуществлялось путем закалки на воздухе либо в режиме выключенной печи.



**Рис. 18.** Схема установки, используемой для промывки и запайки кварцевых ампул.

После охлаждения образцы извлекались из ампул. Поверхности легированных образцов механически шлифовались и полировались. Разработанная методика диффузионного легирования так же использовалась для получения  $\text{ZnSe:Fe}^{2+}$  [124-126] и других халькогенидов цинка, легированных переходными металлами [127, 128].

Для сравнения характеристик легированных и нелегированных кристаллов были изготовлены образцы сравнения  $10 \times 10 \times 5$  мм, вырезанные из того же материала что и образцы используемые для легирования. Пленка хрома на образцы сравнения не наносилась. Остальные операции, включающие в себя подготовку поверхности, запайку в кварцевые ампулы, условия высокотемпературного отжига и последующая механическая обработка, проводились аналогично образцам, используемым для легирования.

## **2.3. Определение оптических характеристик ZnSe:Cr<sup>2+</sup>.**

### **2.3.1. Оптическое пропускание в видимой и ИК-области.**

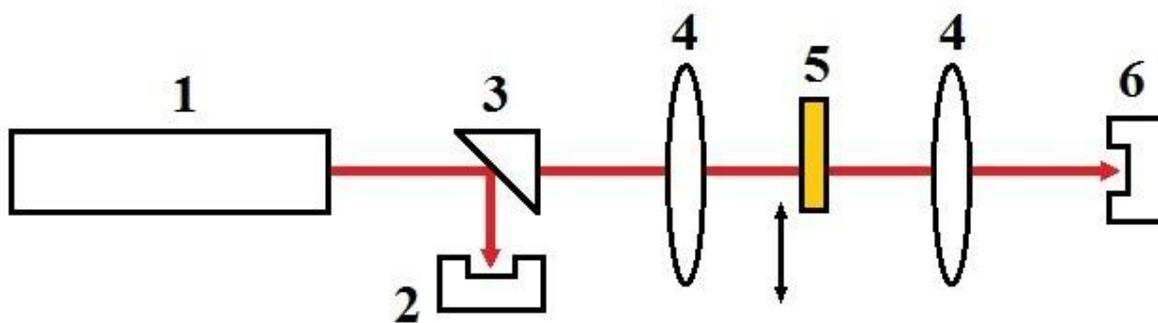
Определение оптического пропускания ZnSe:Cr<sup>2+</sup> в видимой и ИК-области проводили при комнатной температуре. Поверхности образцов перед исследованием протирались 96% раствором этилового спирта для удаления поверхностных загрязнений. Спектры пропускания в области 200 – 1100 нм были зарегистрированы на спектрофотометре СФ-2000. Образцы закреплялись в многоходовой кювете с диафрагмой диаметром 8 мм. Число накопления спектров составляло 10 с разрешением 1 нм. Спектры пропускания образцов в области 1.33 – 25 мкм были зарегистрированы на ИК-фурье спектрометре «Tensor 27» фирмы Bruker. Образцы закреплялись в держателе с диафрагмой диаметром 5 мм. Число накопления спектров составляло 32 с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Для определения оптической плотности легированных образцов в области поглощения хрома на 1.78 мкм и 6.5 мкм использовались образцы сравнения, полученные при тех же условиях отжига. Расчет оптической плотности (*A*) на длине волны  $\lambda$  проводился по формуле:

$$A = \lg \frac{Tr_{o.c.}}{Tr}$$

где:  $Tr_{o.c.}$  – пропускание образца сравнения;  $Tr$  – пропускание исследуемого образца. Погрешность определения оптической плотности определялась погрешностью измерения спектрофотометра и ИК-Фурье спектрометра. Относительная погрешность измерения составляла 1%.

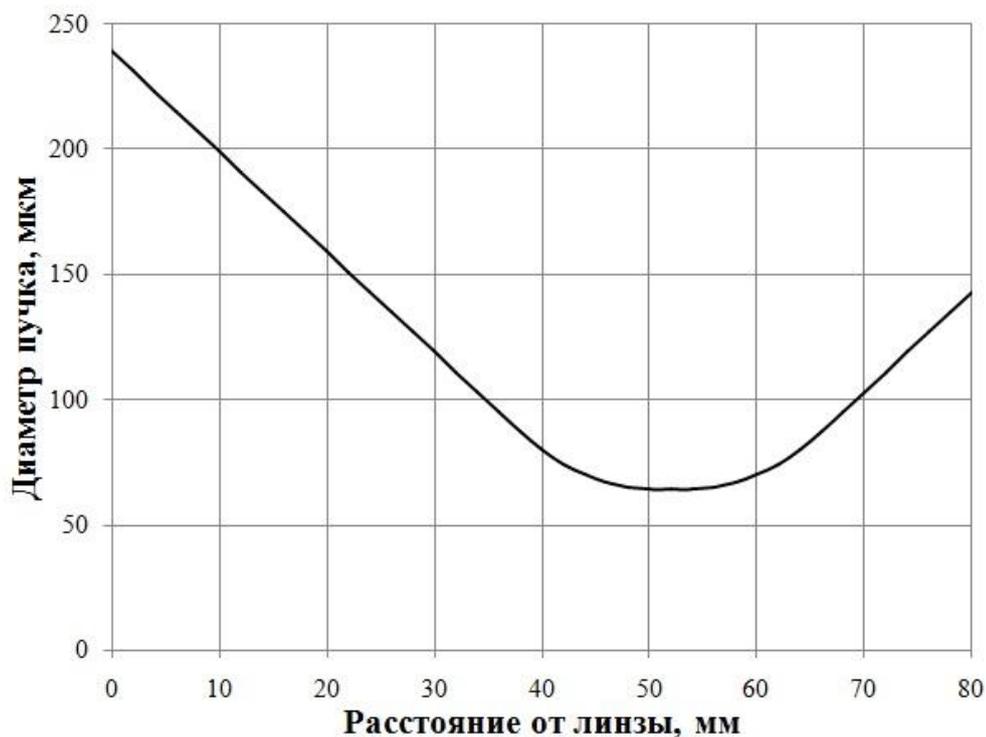
### **2.3.2. Оптическая плотность на 1.908 мкм.**

Измерение пропускания образцов CVD-ZnSe, легированных хромом, на длине волны 1.908 мкм проводилось на установке, использующей в качестве источника излучения YLF:Tm<sup>3+</sup>-лазер (рис. 19) [129].



**Рис. 19.** Схема установки для измерения пропускания селенида цинка на длине волны 1.908 мкм. 1 – YLF:Tm<sup>3+</sup>-лазер (1908 нм); 2 – измеритель мощности Gentec-EOUP12E-10S-H5; 3 – призма; 4 – линза; 5 – образец селенида цинка; 6 – измеритель мощности Thorlabs S302C.

Мощность лазера (1) контролировалась измерителем мощности Gentec-EOUP12E-10S-H5 (2) и составляла 800 мВт. Ослабленный, с помощью призмы (3), до 3 мВт лазерный пучок фокусировался линзой (4). Мощность излучения в луче YLF:Tm<sup>3+</sup>-лазера имела Гауссово распределение, диаметр пучка перетяжки составлял около 65 мкм (рис. 20). С учетом высокого показателя преломления селенида цинка можно считать, что диаметр сканирующего пучка лазерного излучения вдоль всего образца оставался неизменным. В место положения перетяжки лазерного пучка помещался исследуемый образец (5), ориентированный входной гранью по нормали к пучку. Прошедшее через образец излучение собиралось линзой на высокочувствительный измеритель мощности с апертурой 10 мм ThorlabsS302C (6). Сбор данных с измерителей мощности производился в автоматическом режиме с помощью программы, написанной в среде программирования LabView. Сначала определялось пропускание на длине волны 1.908 мкм легированного образца, а затем образца сравнения, полученного при тех же условиях отжига.



**Рис. 20.** Диаметр пучка вдоль оптической оси.

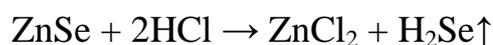
Расчет оптической плотности ( $A_{1.908}$ ) на длине волны 1.908 мкм проводился по формуле:

$$A_{1.908} = \lg \frac{I_{o.c.}}{I}$$

где:  $I_{o.c.}$  – интенсивность прошедшего излучения через образец сравнения;  $I$  – интенсивность прошедшего излучения через исследуемый образец. Погрешность определения оптической плотности определялась погрешностью измерения интенсивности прошедшего излучения. Относительная погрешность измерения составляла 3%.

#### **2.4. Исследование микроструктуры.**

Определение среднего размера зерна проводили методом оптической микроскопии. Микроструктуру полированных образцов ZnSe и ZnSe:Cr<sup>2+</sup> выявляли химическим травлением по реакции:



На первом этапе поверхности образцов обрабатывали ацетоном для удаления поверхностных загрязнений. Далее образцы опускали в кипящую соляную кислоту с концентрацией 30% и выдерживали в течение 5 – 10 секунд, после чего их промывали в дистиллированной воде и протирали хлопчатобумажной салфеткой. После травления на поверхности образца создается микрорельеф вследствие неодинаковой глубины протравливания структурных составляющих. Микроскопический анализ структуры поверхности проводился на оптическом микроскопе «AxioPlan-2» с цифровой камерой, позволяющим достигать увеличение от 50 до 1800 раз с разрешением до 0.5 мкм. Фотографии поверхности образца после химического травления обрабатывались в программе AxioVisionLE.

Средний размер зерна определялся методом секущих [130]. Для этого на фотографию микроструктуры накладывались произвольные прямые линии, после чего подсчитывалось число точек пересечения линий и границ зерен. Средний размер зерна вычислялся по формуле:

$$d = \frac{L}{N}$$

где:  $L$  – общая длина измерительных линий,  $N$  – число точек пересечения измерительных линий с границами зерен.

Для получения достоверного результата на каждом снимке проводилось по 7 горизонтальных и 7 вертикальных секущих для учета анизотропии структуры. Полученные результаты усреднялись:

$$d_{cp} = \frac{\sum d}{n}$$

где:  $d_{cp}$  – средний размер зерна,  $n$  – количество секущих, проведенных на данном снимке. Статистическая обработка полученных результатов проводилась по следующим формулам:

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - d_{cp})^2}{n}}$$

где:  $s_x$  – среднеквадратичная погрешность среднего арифметического.

$$\Delta x = s_x \cdot t$$

где:  $\Delta x$  – абсолютная погрешность,  $t$  – коэффициент Стьюдента.

$$d = d_{cp} \pm \Delta x$$

## **2.5. Определение концентрационного профиля хрома в легированных кристаллах ZnSe.**

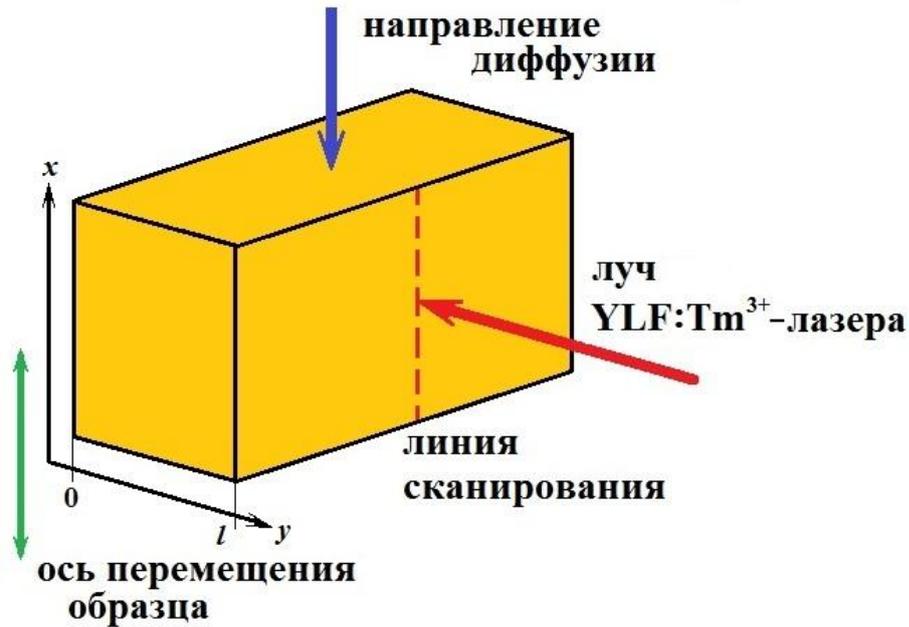
### **2.5.1. Методика лазерного сканирования.**

Для определения концентрационных профилей ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в образцах селенида цинка была разработана методика лазерного сканирования. Суть данной методики заключалась в сканировании образцов сфокусированным лазерным пучком на установке, схематично изображенной на рис. 19 [129]. Для этого образцы закреплялись в держатель, оборудованный автоматизированным линейный микротранслятором Standa и перемещались перпендикулярно падающему излучению с шагом 10 мкм.

Сканирование образцов осуществлялось двумя способами. В первом случае из образцов вырезались плоскопараллельные пластинки толщиной 2 мм, боковые грани которых полировались по 4 классу чистоты поверхности. Сканирование лазерным лучом осуществлялось перпендикулярно направлению диффузионного потока (рис. 21). В этом случае концентрация диффундирующего компонента постоянна вдоль хода лазерного луча, и интенсивность излучения прошедшего через образец может быть выражена формулой:

$$I(x) = I_0 \exp[-\sigma_{1.908} l C(x)]$$

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



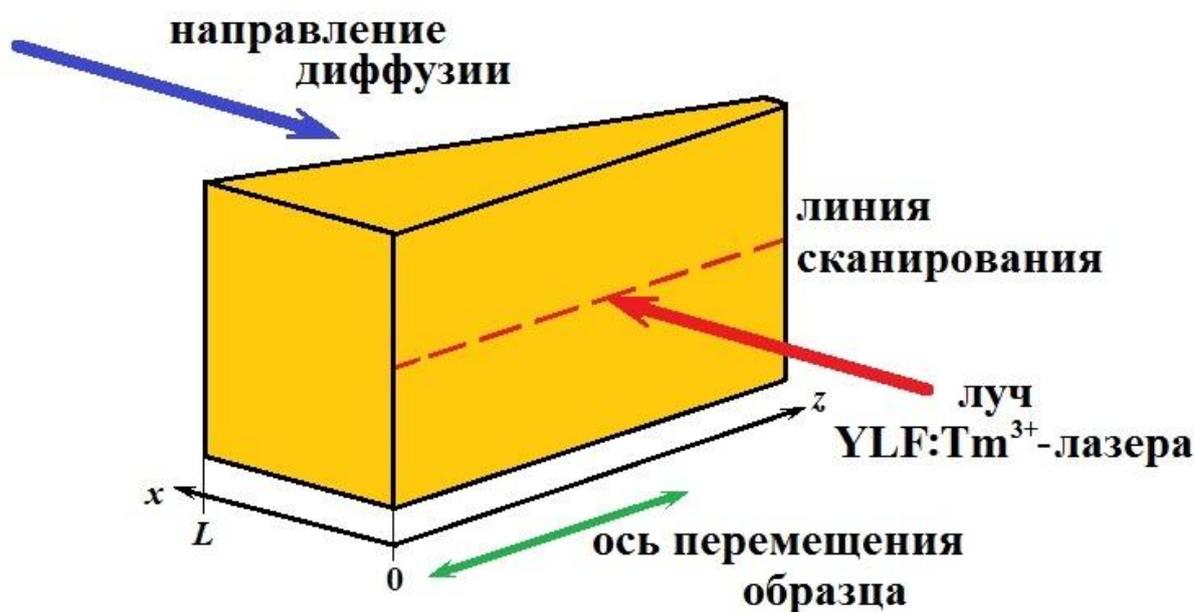
**Рис. 21.** Схема сканирования плоскопараллельных образцов.

Во втором случае образцы обрабатывались до придания им клиновидной формы. Скошенная грань располагалась со стороны потока диффундирующих частиц. Такая геометрия позволяла повысить точность определения концентрационного профиля, в особенности для образцов с малой глубиной легирования. Сканирование лазерным лучом происходило против направления диффузионного потока (рис. 22). В этом случае концентрация оптически активной примеси изменяется вдоль хода лазерного луча, при этом интенсивность прошедшего через образец излучения зависит от интегральной концентрации диффундирующего компонента:

$$I(z) = I_0 \exp \left[ -\sigma_{1.908} \int_0^{L(z)} C(x) dx \right]$$

где:  $I(z)$  – интенсивность прошедшего через образец излучения вдоль прямой с координатой  $z$ ;  $I_0$  – интенсивность входящего в образец излучения;  $\sigma_{1.908}$  – сечение поглощения на длине волны 1.908 мкм;  $L(z)$  – толщина образца клиновидной формы вдоль хода лазерного луча, зависящая от координаты  $z$ ;  $C(x)$  – концентрация диффундирующей примеси в точке с координатой  $x$ .

После прохождения излучения через клиновидный образец происходило отклонение лазерного луча на угол  $\sim 13^\circ$ , который сохранялся при перемещении образца вдоль оси  $z$ .



**Рис. 22.** Схема сканирования образцов клиновидной формы.

Таким образом, сканируя образцы после диффузионного легирования, были получены профили оптической плотности на длине волны 1.908 мкм.

### 2.5.2. Методика последовательного удаления слоев материала.

Суть методики заключается в определении оптической плотности образца на длине волны 1.78 мкм до и после удаления с поверхности слоя материала толщиной  $\delta$  (рис. 23):

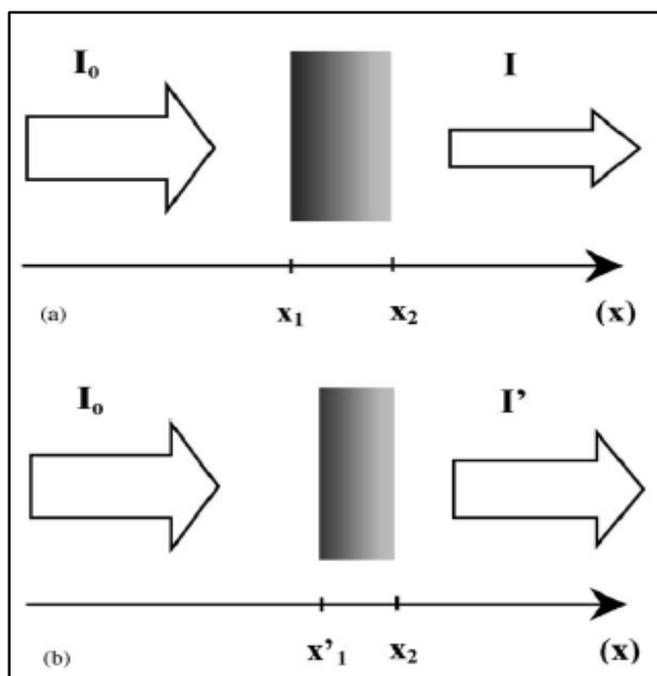
$$\delta = x_1 - x'_1$$

где:  $x_1$  – толщина образца до удаления слоя,  $x'_1$  – толщина образца после удаления слоя. Слои материала удалялись механическим шлифованием алмазным порошком, с последующей полировкой поверхности. Толщина снятых слоев материала составляла около 40 мкм и определялась

микрометром. По изменению оптической плотности рассчитывалась концентрация ионов хрома:

$$C(x) = \frac{\ln 10}{\sigma_{\lambda} \delta} (A - A')$$

где:  $A$  – оптическая плотность образца до удаления слоя,  $A'$  – оптическая плотность образца после удаления слоя.



**Рис. 23.** Схема регистрации изменения оптической плотности после удаления слоя материала с поверхности образца.

### 2.5.3. Методика вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

Непосредственное измерение концентрации хрома проводилось в ИФМ РАН методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на приборе TOF.SIMS-5. Исследуемые образцы были механически обработаны для придания им формы клина (рис. 24). Анализ проводили на скошенной поверхности клиновидного образца. Шаг измерений составлял 1 мм, точность позиционирования определялась системой перемещения стола. Глубина кратеров определялась с помощью оптического профилометра TALYSURF. Интенсивность сигнала хрома нормировалась на интенсивность

сигнала цинка. Для каждого измерения определялись статистические характеристики: среднее значение и среднеквадратичное отклонение.



**Рис. 24.** Фото образца клиновидной формы, исследуемого методом ВИМС.

## **2.6. Выводы к главе.**

Дано описание исходных образцов CVD-ZnSe и представлена методика высокотемпературного диффузионного легирования поликристаллического селенида цинка ионами  $\text{Cr}^{2+}$  в атмосфере аргона и парах матричных компонентов.

Разработана экспрессная методика определения концентрационного профиля ионов  $\text{Cr}^{2+}$ , основанная на получении и обработке данных по оптическому поглощению материала на длине волны 1.908 мкм, с использованием YLF:Tm<sup>3+</sup>-лазера в качестве источника излучения.

Описаны методики изучения оптических свойств и микроструктуры легированных образцов.

## Глава 3. Влияние условий диффузионного легирования на оптические свойства, микроструктуру поликристаллов ZnSe:Cr<sup>2+</sup> и диффузию ионов хрома.

### 3.1. Влияние условий легирования на оптические характеристики ZnSe:Cr<sup>2+</sup>.

#### 3.1.1. Оптическое пропускание в видимой области спектра.

На рис. 25 представлены спектры пропускания образцов селенида цинка, легированных хромом в атмосфере аргона, полученные при комнатной температуре в видимой и ближней ИК-области спектра.

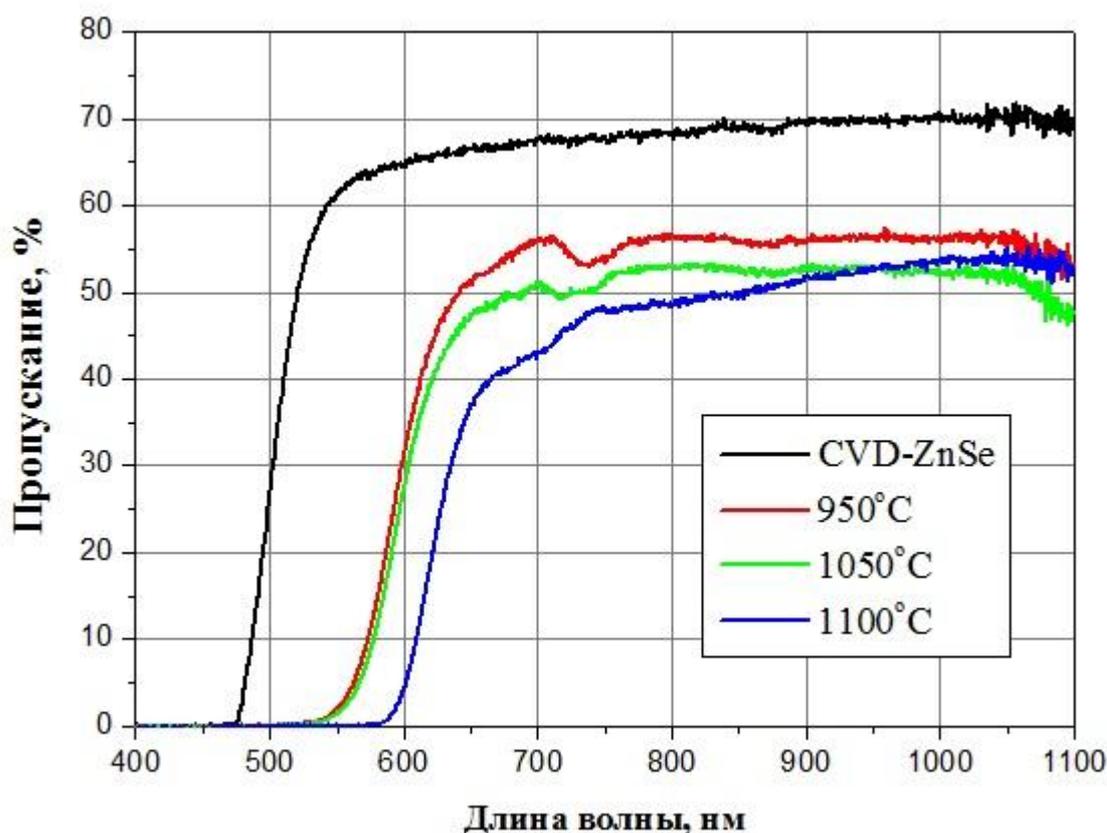
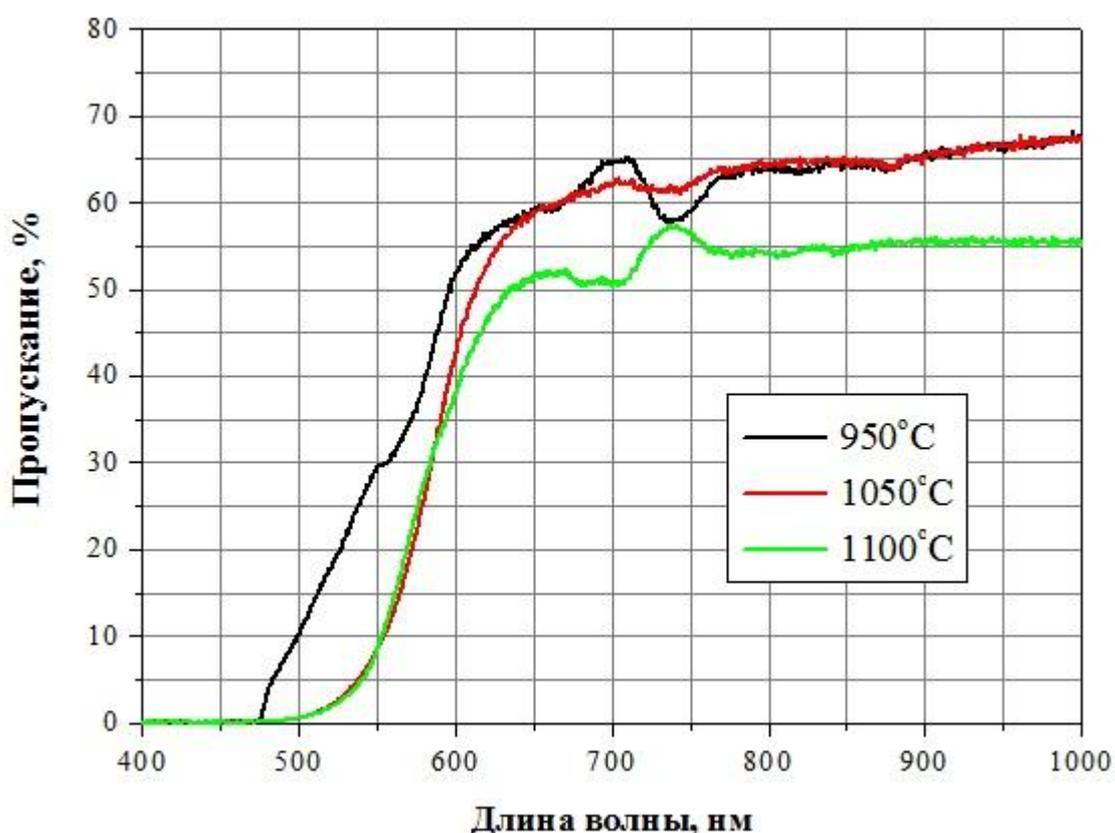


Рис 25. Оптическое пропускание образцов CVD-ZnSe:Cr<sup>2+</sup>, легированных в атмосфере аргона при различных значениях температуры отжига.

Ширина запрещенной зоны нелегированного ZnSe около 2.71 эВ (459 нм) при комнатной температуре [131]. Для легированных образцов наблюдается сдвиг границы фундаментального поглощения в длинноволновую область спектра. С увеличением концентрации ионов хрома

величина данного сдвига увеличивается. Этот факт позволяет судить о концентрации легирующего компонента по смещению края поглощения [132], однако из-за отклонения состава кристалла от стехиометрии такая оценка может давать высокую погрешность.

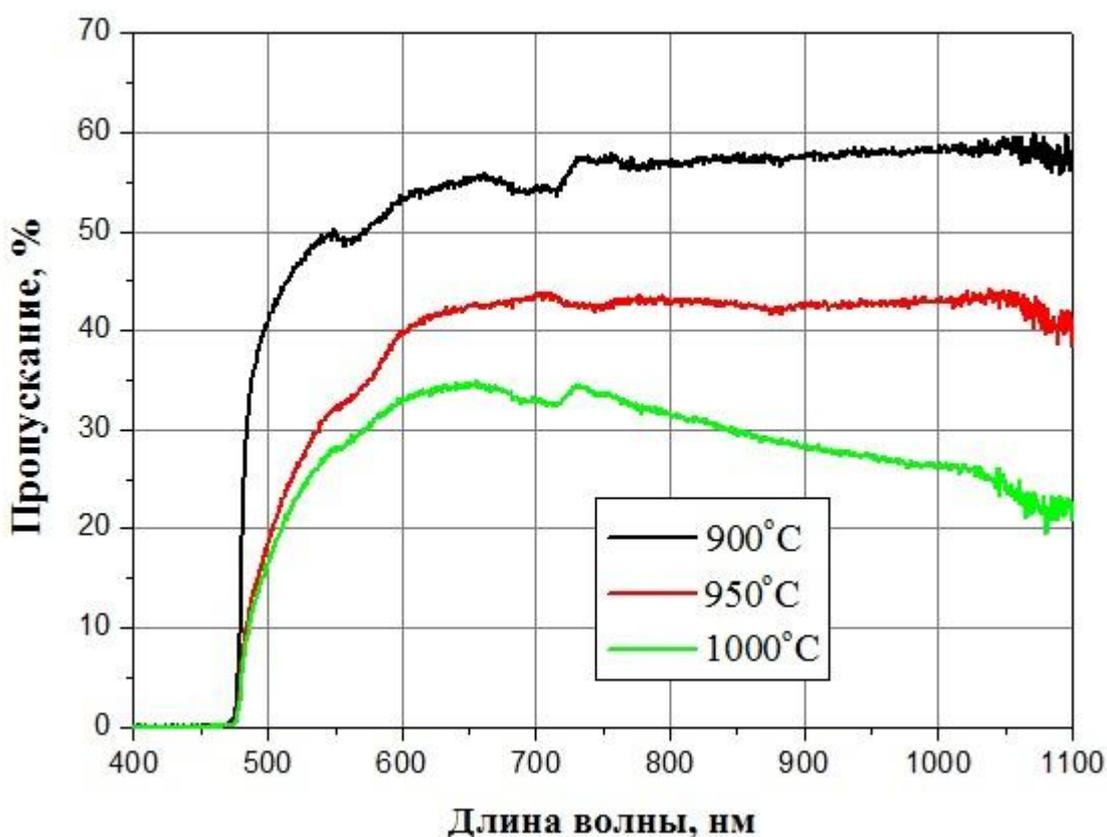
Образцы, полученные при температуре 1100°C, обладают меньшим пропусканием в видимой области спектра, чем образцы, полученные при более низких температурах. Вероятной причиной этого являются примеси, поступающие из материала аппаратуры при высоких температурах отжига.



**Рис 26.** Оптическое пропускание образцов CVD-ZnSe:Cr<sup>2+</sup> легированных в парах цинка при различных значениях температуры отжига.

На рис. 26 представлены спектры пропускания образцов селенида цинка, легированных хромом в парах цинка, полученные при комнатной температуре в видимой области спектра. Как видно из рисунка ZnSe:Cr<sup>2+</sup>, легированный в парах цинка, демонстрирует лучшие результаты по

пропусканию, чем образцы, легированные в атмосфере аргона при тех же условиях. Во-первых, отжиг в парах цинка позволяет регулировать макросостав  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$ , препятствуя испарению цинка из кристалла. Во-вторых, являясь химически активным элементом, пары цинка создают защитную среду, уменьшая поступление примесей, в частности кислорода. Отжиг в парах селена, напротив, приводит к уменьшению пропускания (рис. 27) за счет неселективного поглощения излучения на образующихся в процессе отжига заряженных дефектах различной природы.



**Рис 27.** Оптическое пропускание образцов CVD-ZnSe после отжига в парах селена при различной температуре.

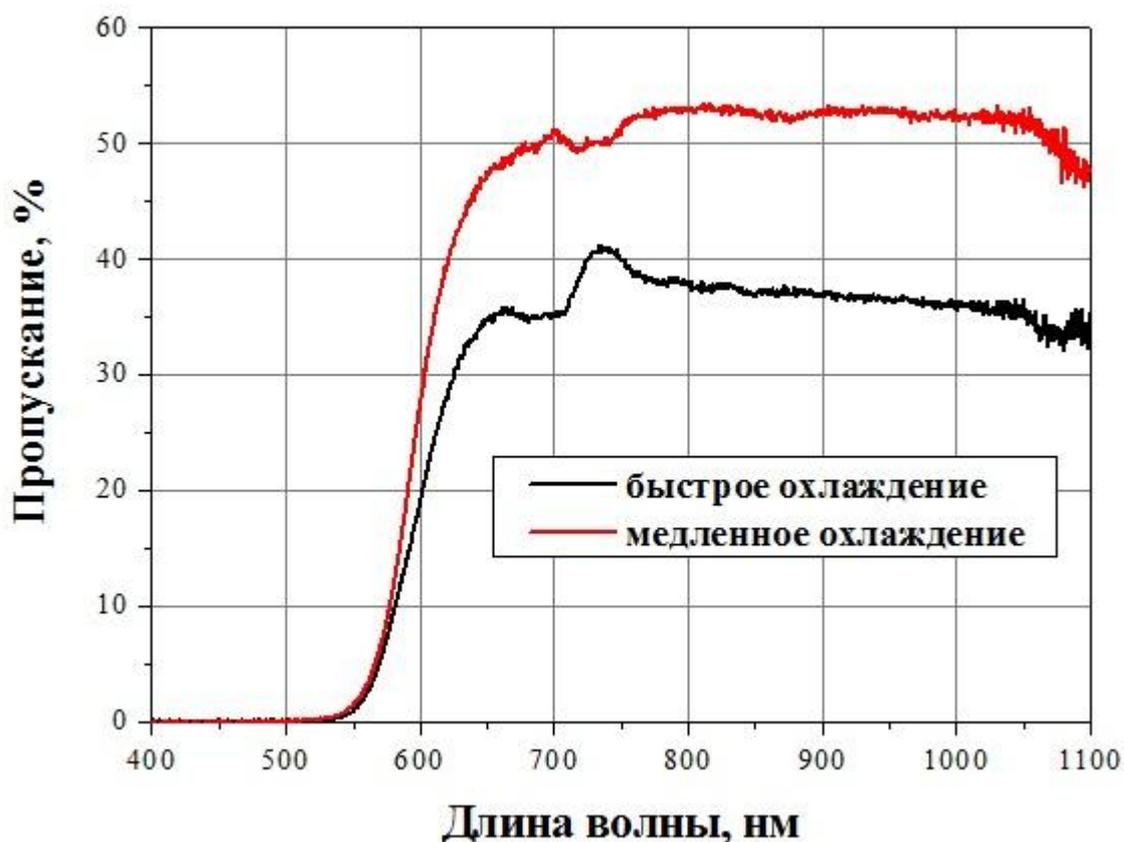
В табл. 5 представлены результаты АЭС-ИСП анализа образцов  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$  после диффузионного легирования. При отжиге в парах цинка по сравнению с аргоном при одинаковых условиях легирования наблюдается

небольшое поступление примесей магния и железа. Это вероятнее всего связано с присутствием данных примесей в навеске цинка. Из таблицы видно, что отжиг при высокой температуре, а особенно длительный отжиг, приводят к значительному загрязнению легированных кристаллов ZnSe:Cr<sup>2+</sup> кальцием, железом и медью. Однако их содержание на уровне 10<sup>-5</sup> ат.% не будет оказывать существенного влияния на оптические характеристики кристаллов.

**Табл. 5.** Результаты АЭС-ИСП анализа кристаллов ZnSe:Cr<sup>2+</sup>.

Примесь	Отжиг в Ar $T=1000^{\circ}\text{C}$ $\tau = 72$ ч.	Отжиг в Ar $T=1000^{\circ}\text{C}$ $\tau = 240$ ч.	Отжиг в Ar $T=1100^{\circ}\text{C}$ $\tau = 144$ ч.	Отжиг в Zn $T=1000^{\circ}\text{C}$ $\tau = 72$ ч.
Ca	$8 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-5}$	$8 \times 10^{-5}$
Mg	$8 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$
Fe	$1 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$
Li	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$
Ni	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-5}$
Cu	$< 5 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-6}$
Cr	$1 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-4}$

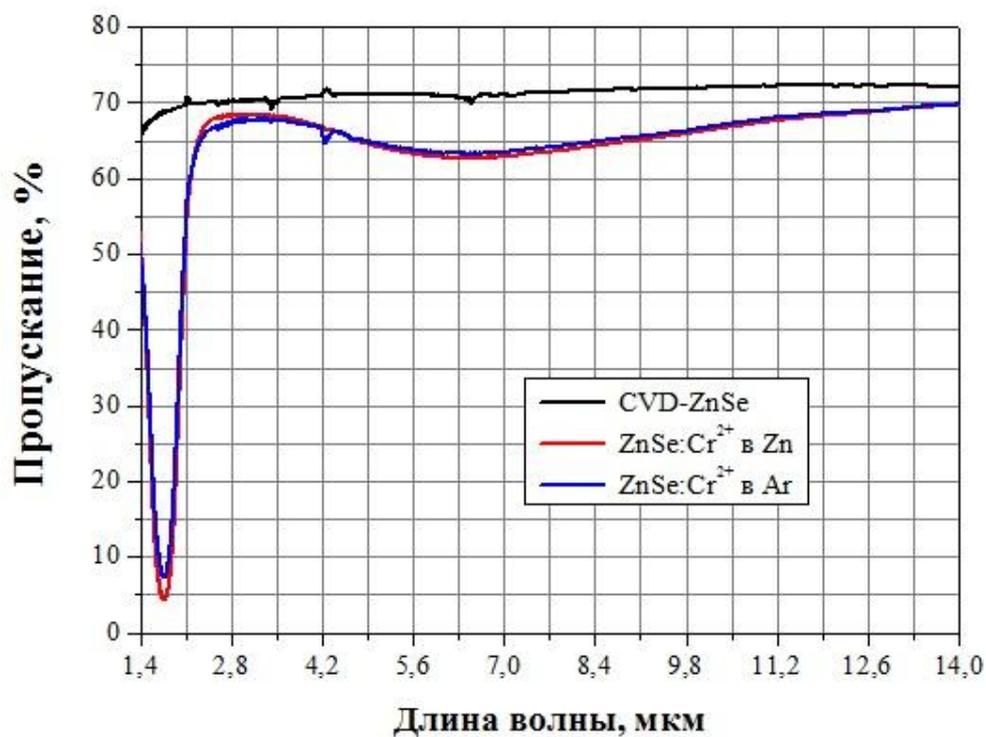
Быстрое охлаждение ампул с образцами после отжига с закалкой на воздухе приводит к ухудшению оптических свойств ZnSe:Cr<sup>2+</sup> в видимой области спектра (рис. 28), вызванное высокой концентрацией дефектов, замороженных в структуре. При повторном нагреве образцов до температуры отжига, с последующим медленным охлаждением в режиме выключенной печи, происходит улучшение оптических свойств. Увеличение времени отжига также приводит к ухудшению оптических свойств в видимой области спектра, как для образцов, легированных в атмосфере аргона, так и образцов, легированных в парах цинка или селена.



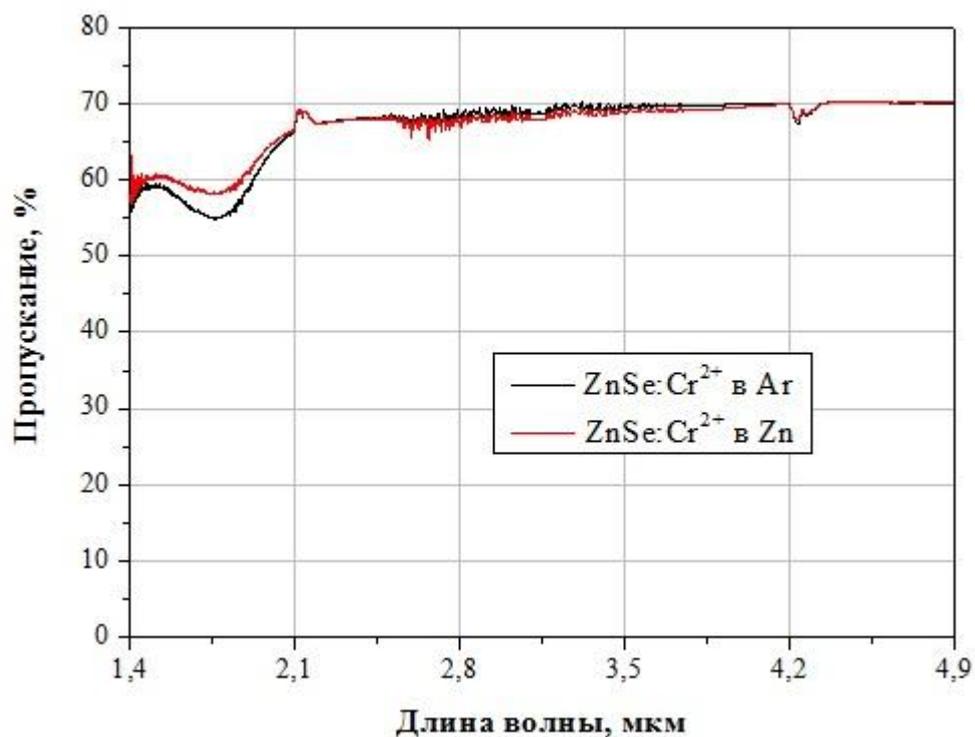
**Рис 28.** Оптическое пропускание образца CVD-ZnSe:Cr<sup>2+</sup>, легированного в атмосфере аргона при 1050°С, зарегистрированное после быстрого охлаждения и после медленного охлаждения.

### 3.1.2. Оптическое пропускание в ИК-области.

На рис. 29 представлены спектры пропускания образцов CVD-ZnSe:Cr<sup>2+</sup> в ИК-области, зарегистрированные при комнатной температуре. Легированные кристаллы имеют полосы поглощения с максимумами на 1.78 мкм и 6.5 мкм. Для образцов, полученных при различных условиях, спектры пропускания отличаются в основном величиной пика в области поглощения ионами Cr<sup>2+</sup>. Образцы, легированные в парах цинка, имеют более интенсивную полосу поглощения, чем образцы, полученные в атмосфере аргона, в особенности при длительных временах отжига. При отжигах менее 24 часов интенсивность пика поглощения ионами Cr<sup>2+</sup> в образцах, легированных в атмосфере аргона, превышает интенсивность пика в образцах, легированных в парах цинка (рис. 30).

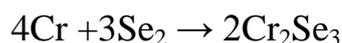


**Рис. 29.** Спектры пропускания исходного CVD-ZnSe и ZnSe:Cr<sup>2+</sup>, легированных в атмосфере аргона и парах цинка при температуре 1050°C в течение 72 ч.

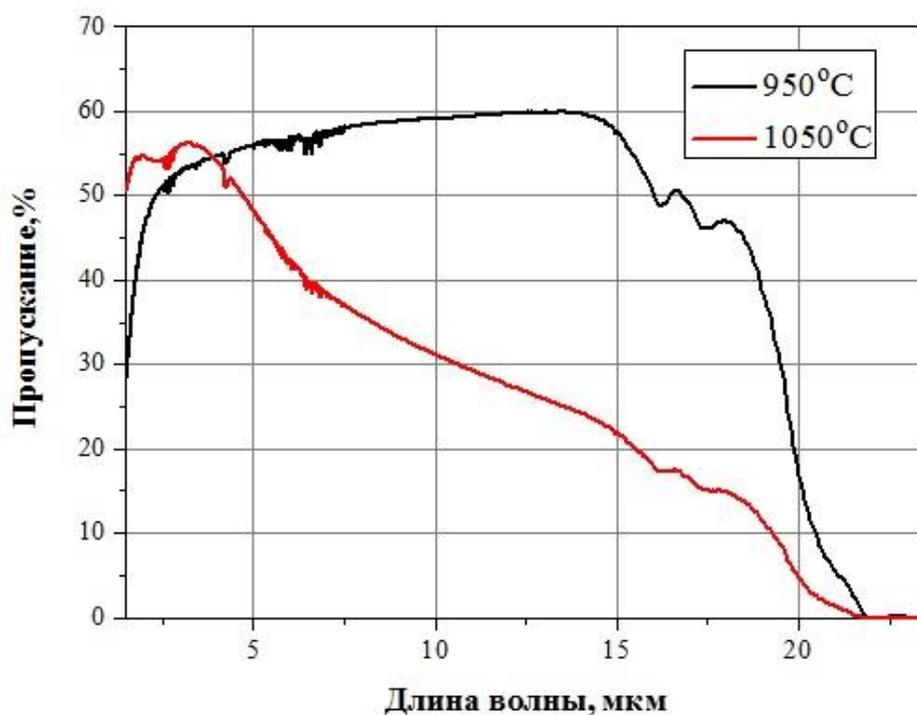


**Рис. 30.** Спектры пропускания образцов ZnSe:Cr<sup>2+</sup>, легированных в аргоне и парах цинка при температуре 950°C в течение 5 ч.

У образцов CVD-ZnSe, легированных хромом в парах селена, отсутствует пик поглощения ионов  $\text{Cr}^{2+}$  во всей области исследуемых температур отжига (рис. 31) [133]. Одной из наиболее вероятных причин такого поведения является взаимодействие пленки хрома, нанесенной на поверхность образца, с парами селена, при этом образуется селенид хрома (III):



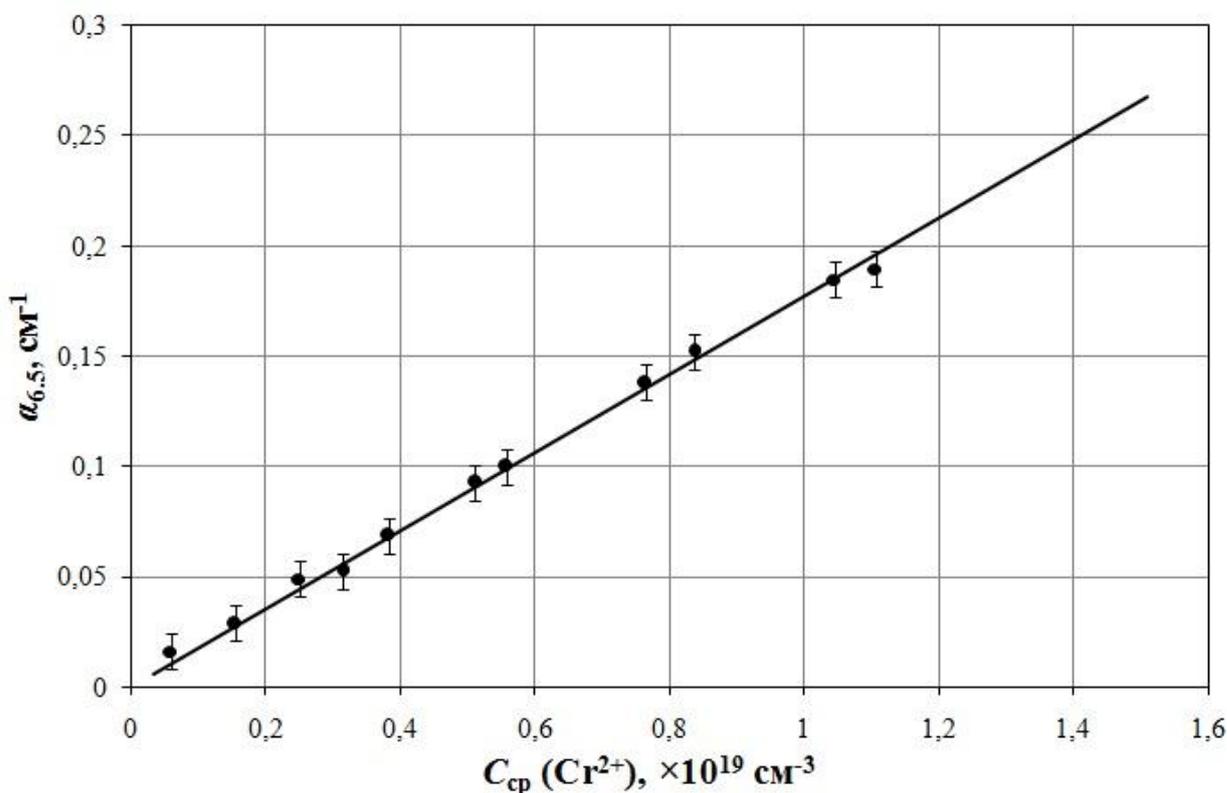
Реакция взаимодействия хрома с парами селена начинает протекать уже при  $600^\circ\text{C}$ , таким образом, к моменту достижения температуры отжига ( $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ ), весь хром превращается в селенид хрома (III). Это взаимодействие приводит к нарушению контакта между поверхностью кристалла и источником хрома (отслаивание пленки). В данных условиях диффузия хрома в ZnSe может осуществляться исключительно через газовую фазу, однако она сильно затруднена из-за высокого давления селена, препятствующего испарению селенида хрома (III).



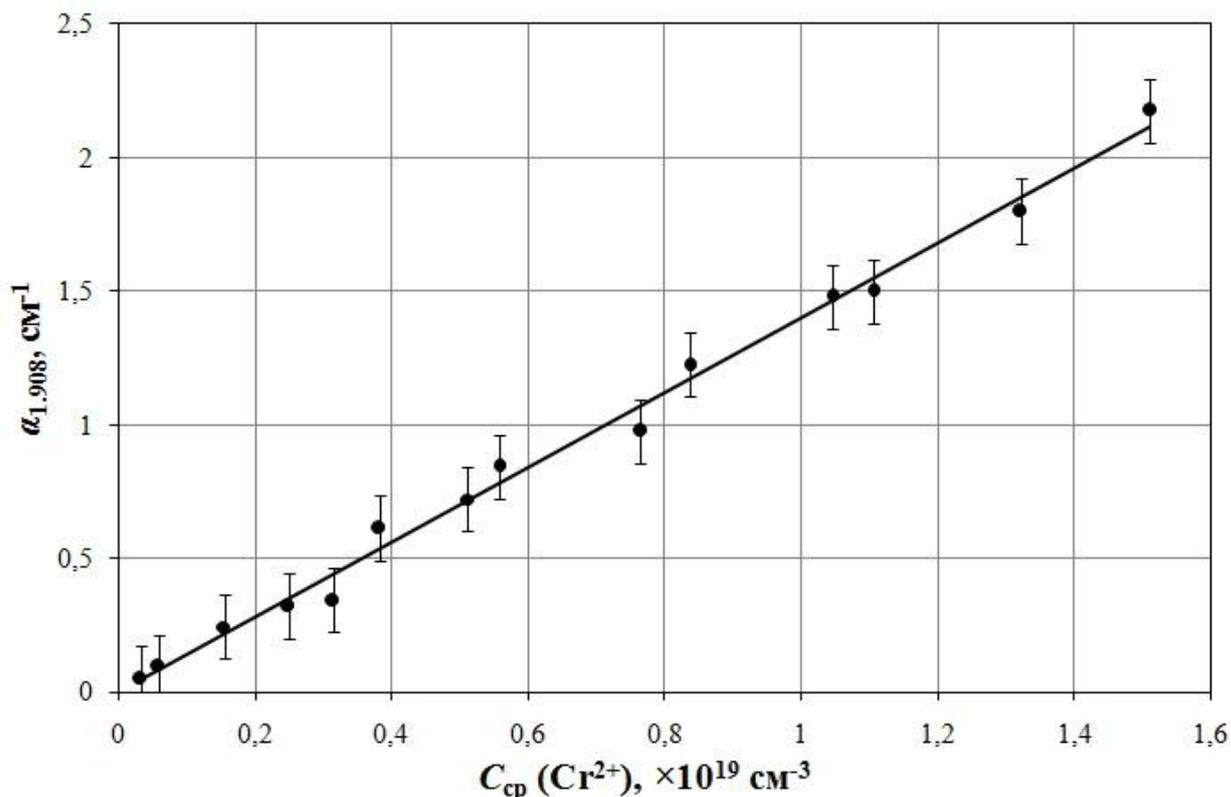
**Рис. 31.** Оптическое пропускание образцов CVD-ZnSe, с нанесенной пленкой хрома и отожженных в парах селена при температуре  $950^\circ\text{C}$  и  $1050^\circ\text{C}$  в течение 72 ч.

### 3.1.3. Оптическое поглощение на длине волны 6.5 мкм и 1.908 мкм.

В сильно легированных кристаллах селенида цинка определение средней концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$  может быть затруднено из-за значительного поглощения излучения в области 1.77 мкм. Концентрация хрома в таких образцах может быть определена по менее интенсивному пику поглощения в области 6.5 мкм. На рис. 32 представлена зависимость коэффициента поглощения на длине волны 6.5 мкм от средней концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в поликристаллическом селениде цинка, легированном методом диффузии. Средняя концентрация хрома была определена по поглощению на 1.77 мкм. Как видно из рисунка коэффициент поглощения линейно зависит от концентрации ионов хрома. По углу наклона было определено сечение поглощения  $\text{Cr}^{2+}$  в ZnSe на длине волны 6.5 мкм, которое составило  $(0.4 \pm 0.1) \times 10^{-19} \text{ см}^2$ .



**Рис. 32.** Зависимость коэффициента поглощения на длине волны 6.5 мкм от средней концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$ .



**Рис. 33.** Зависимость коэффициента поглощения на длине волны 1.908 мкм от концентрации ионов  $Cr^{2+}$ .

Для получения концентрационных профилей ионов  $Cr^{2+}$  в ZnSe методом лазерного сканирования с использованием YLF:Tm<sup>3+</sup>-лазера необходимо знать сечение поглощения на длине волны 1.908 мкм. На рис. 33 представлена зависимость коэффициента поглощения на длине волны 1.908 мкм от средней концентрации ионов  $Cr^{2+}$  в ZnSe. По углу наклона прямой было определено сечение поглощения  $Cr^{2+}$  в ZnSe на длине волны 1.908 мкм, которое составило  $(3.2 \pm 0.2) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ . Полученное значение хорошо согласуется с теоретически рассчитанным значением сечения поглощения ( $\sigma_{1.908} = 3.1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ ), вычисленным по функции Гаусса [10]:

$$\sigma_{1.908} = \sigma_{1.77} \exp \left[ -4 \left( \frac{1.908 - 1.77}{w/\sqrt{\ln 2}} \right)^2 \right]$$

где:  $w$  – ширина на половине высоты ( $w = 0.35 \text{ мкм}$  [48]). Погрешность в экспериментально полученном значении сечения поглощения в основном связана с тем, что излучение YLF:Tm<sup>3+</sup>-лазера ( $\lambda = 1.908 \text{ мкм}$ ) попадает в

край полосы поглощения ионов  $\text{Cr}^{2+}$ . Таким образом, даже незначительные изменения в ширине пика на половине высоты, связанные с методикой легирования и температурой отжига [10], приводят к существенному вкладу в погрешность определения коэффициента поглощения.

С учетом того, что сечение поглощения на длине волны 1.908 мкм меньше, чем на 1.77, использование YLF: $\text{Tm}^{3+}$ -лазера позволяет исследовать образцы с большей концентрацией оптически активной примеси, чем ИК-Фурье спектроскопия.

### 3.1.4. Профили концентрации ионов $\text{Cr}^{2+}$ .

На рис. 34 представлены профили распределения ионов хрома, легированных при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 168 ч. в аргоне и парах цинка [134].

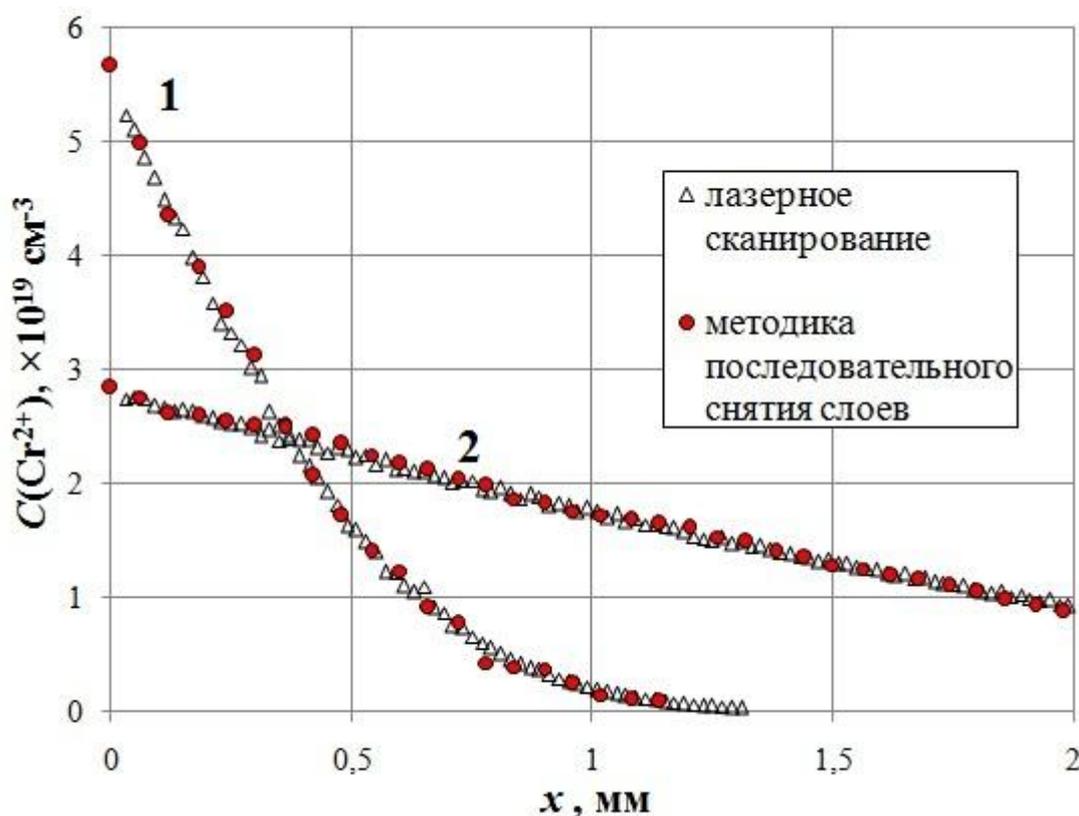
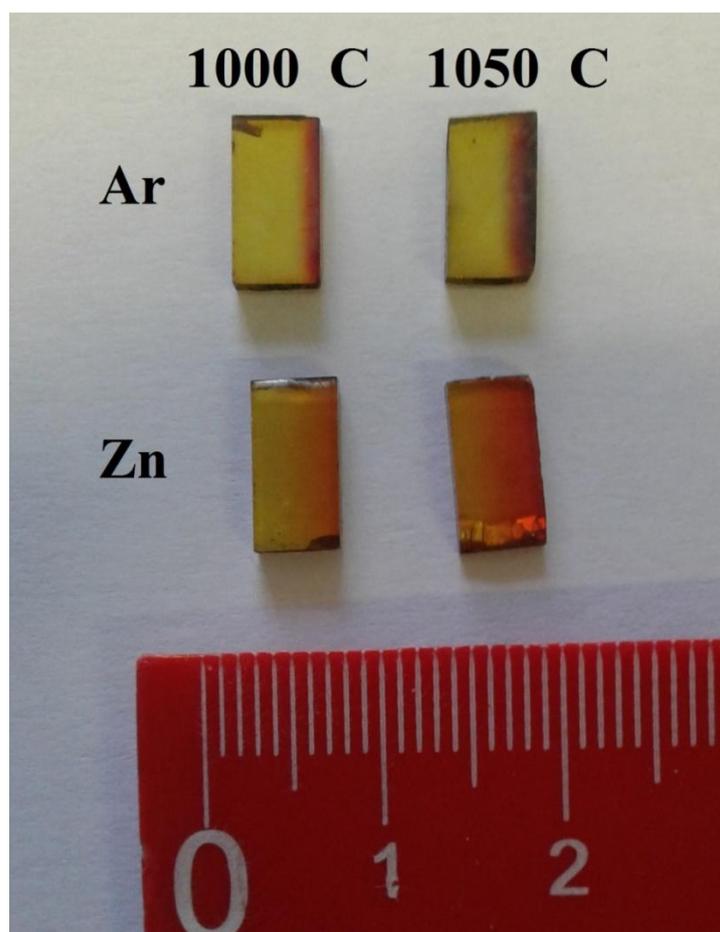


Рис. 34. Профили концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в легированных образцах:

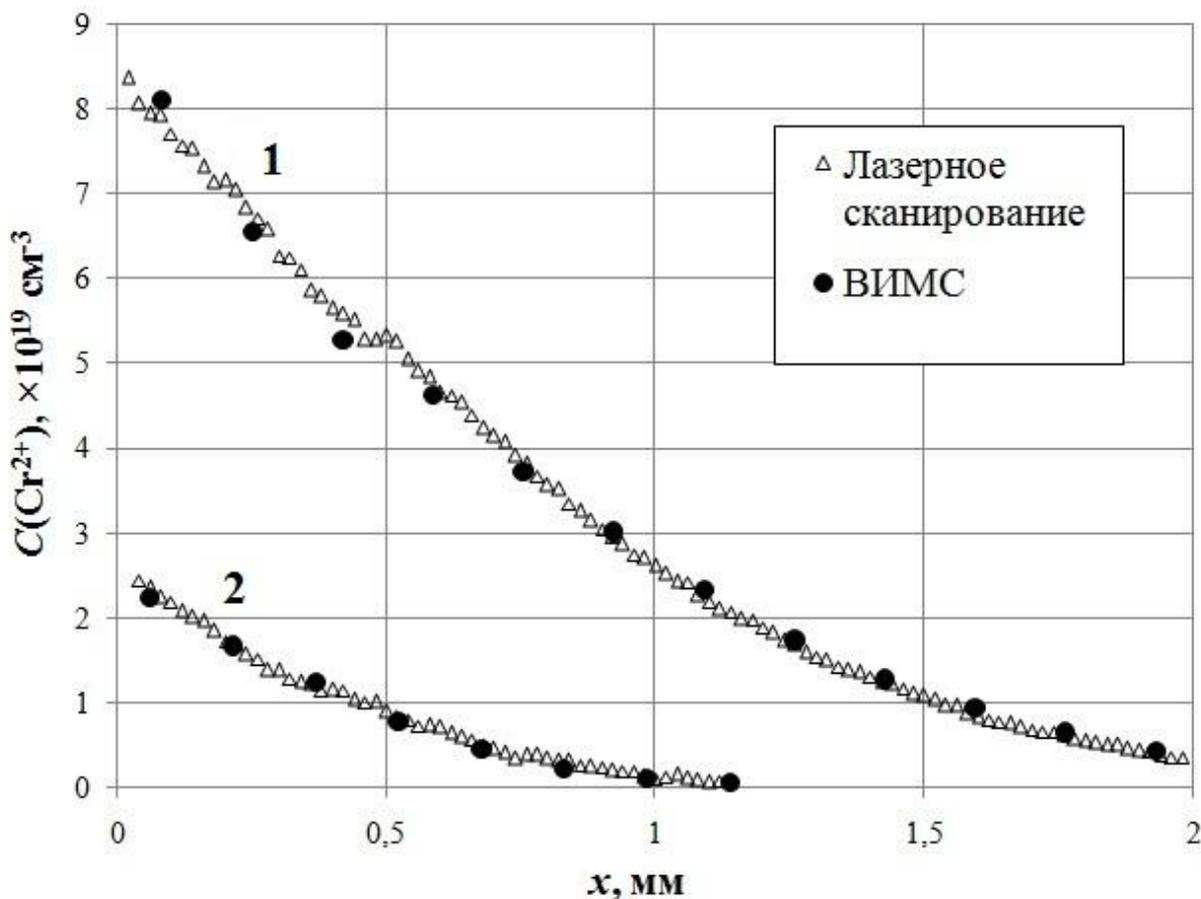
1) отжиг в аргоне; 2) отжиг в парах цинка.

Концентрационные профили для каждого образца были получены двумя независимыми методами: методикой лазерного сканирования и используемой ранее в литературе методикой последовательного удаления слоев материала. Как видно из рисунка, профили, полученные по двум методикам, хорошо согласуются друг с другом. Основным преимуществом методики лазерного сканирования является экспрессность измерений. Для получения двух профилей концентрации ионов хрома в селениде цинка методикой последовательного снятия слоев потребовалось около месяца работы. Для получения 20 профилей концентрации ионов хрома методикой лазерного сканирования потребовалось 2 дня с учетом подготовки образцов для исследования и обработкой результатов.



**Рис. 35.** Фотографии плоскопараллельных пластинок, вырезанных их из легированных образцов вдоль направления диффузионного потока.

На рис. 35 представлены фотографии плоскопараллельных пластинок, вырезанных из легированных образцов, полученных при одинаковой температуре отжига в аргоне и парах цинка. Хорошо видно, что глубина проникновения хрома значительно выше для образцов, отжигаемых в парах цинка.



**Рис. 36.** Профили концентрации ионов  $Cr^{2+}$  в легированных образцах:

1)  $t = 1100^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 144$  ч.; 2)  $t = 900^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 324$  ч.

На рис. 36 представлены профили распределения хрома для образцов, легированных при  $900^\circ\text{C}$  и  $1100^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона, полученные методикой лазерного сканирования и методом ВИМС. Профили распределения хрома для двух методов хорошо согласуются, что говорит о том, что во всем интервале исследуемых температур отжига хром находится преимущественно в степени окисления  $2+$ .

На рис. 37 и рис. 38 представлены концентрационные профили образцов с односторонним легированием при отжиге в атмосфере аргона и парах цинка соответственно, полученные по методике лазерного сканирования. Время отжига было выбрано таким образом, чтобы глубина диффузии ионов  $\text{Cr}^{2+}$  не превышала толщину образца ZnSe (табл. 6). Значения концентрации хрома в приповерхностном слое, полученные путем аппроксимации профилей к поверхности образца представлены в табл. 7 [134].

**Табл. 6.** Температурно-временные условия легирования CVD-ZnSe ионами  $\text{Cr}^{2+}$ , при которых глубина проникновения хрома не превышает 5 мм.

	аргон					пары цинка				
$t, ^\circ\text{C}$	900	950	1000	1050	1100	900	950	1000	1050	1100
$\tau, \text{ч.}$	324	192	168	144	144	192	168	120	72	48

С ростом температуры наблюдается возрастание концентрации ионов хрома в приповерхностном слое как для образцов, легированных в атмосфере аргона, так и для образцов, легированных в парах цинка. Это может быть объяснено увеличением предела растворимости ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в ZnSe, а также уменьшением величины энергетического барьера процесса растворения, связанное с увеличением концентрации точечных дефектов. При этом концентрация хрома в приповерхностном слое ниже для образцов ZnSe, легированных в парах цинка. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого эффекта является уменьшение предела растворимости хрома в селениде цинка. Это происходит из-за снижения концентрации вакансий в катионной подрешетке при отжиге в парах цинка.

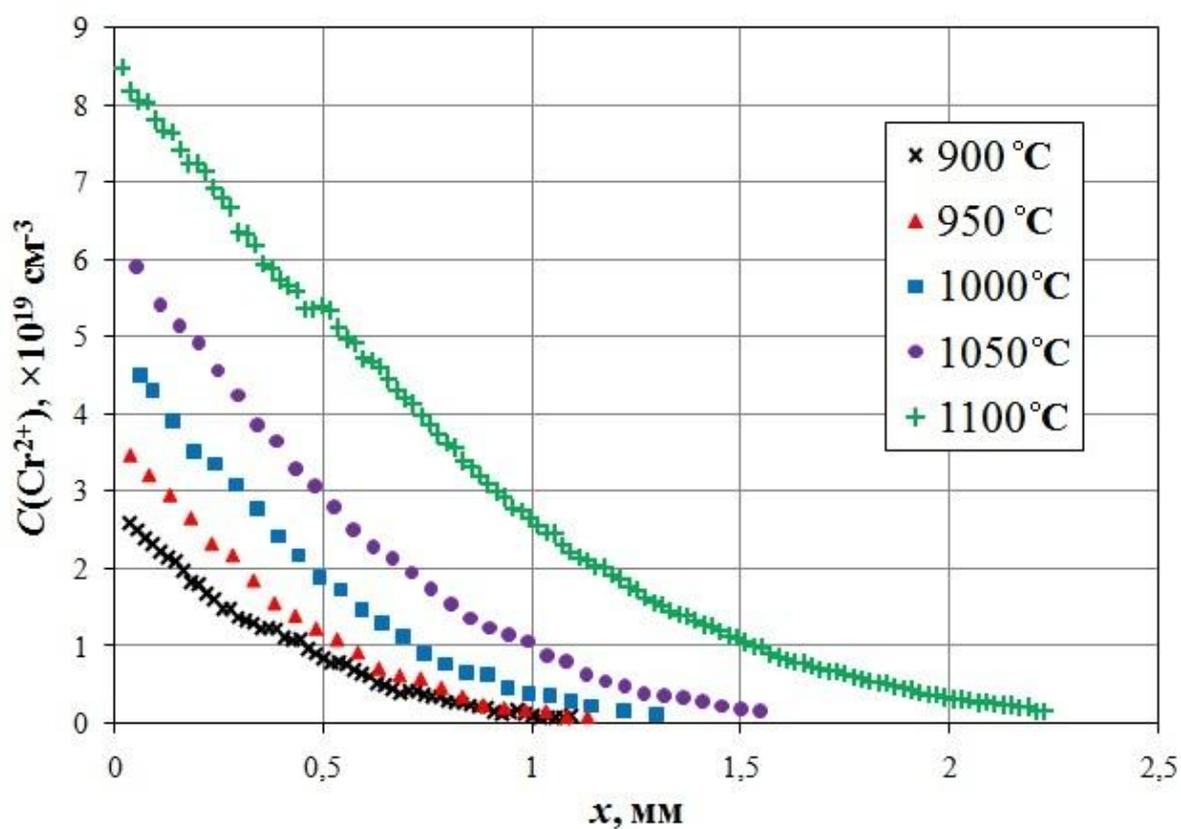


Рис. 37. Профили концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в образцах  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ , легированных в атмосфере аргона.

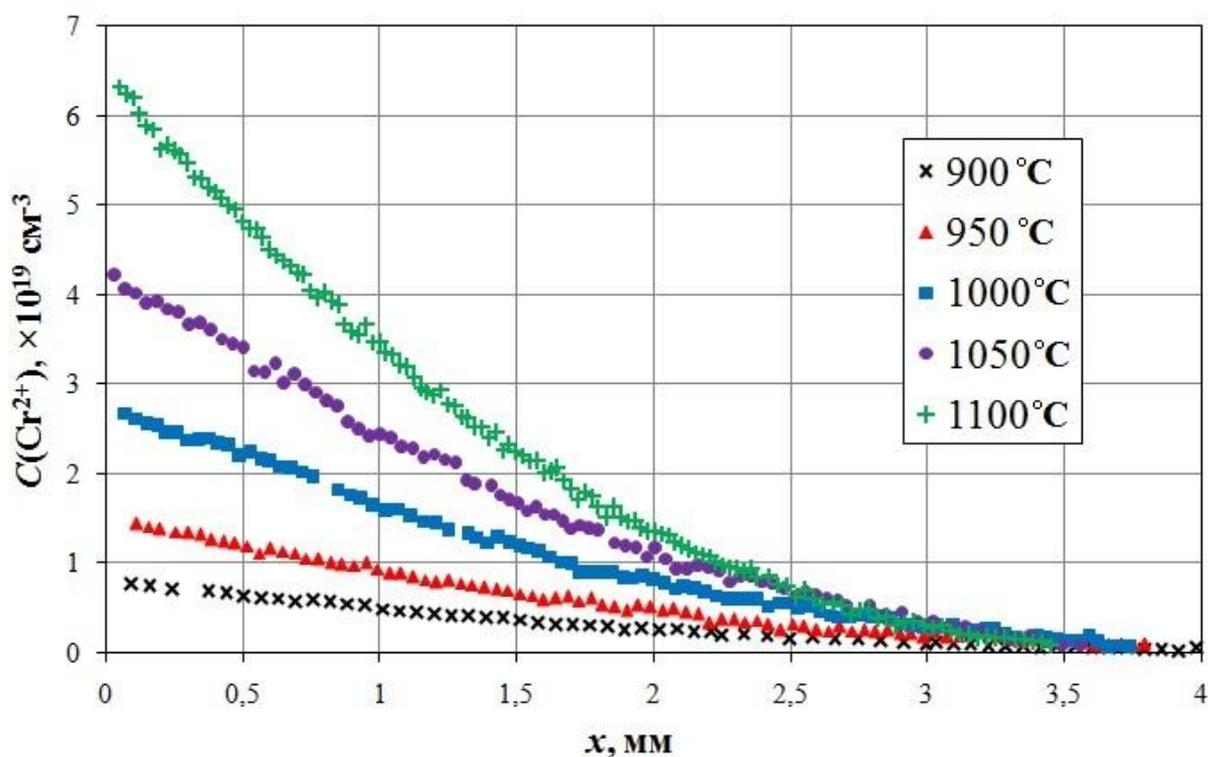


Рис. 38. Профили концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в образцах  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ , легированных в парах цинка.

**Табл. 7.** Концентрация ( $C_0$ ) ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в приповерхностном слое  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ .

$t, ^\circ\text{C}$	$C_0, \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$	
	аргон	пары цинка
900	$2.7 \pm 0.1$	$0.8 \pm 0.1$
950	$3.7 \pm 0.1$	$1.5 \pm 0.1$
1000	$4.9 \pm 0.1$	$2.8 \pm 0.1$
1050	$6.3 \pm 0.2$	$4.3 \pm 0.2$
1100	$8.5 \pm 0.3$	$6.4 \pm 0.1$

## 3.2. Влияние условий диффузионного легирования на рекристаллизацию CVD-ZnSe:Cr<sup>2+</sup>.

### 3.2.1. Микроструктура образцов после отжига.

Исходный CVD-ZnSe (рис. 39) обладал равномерной структурой без видимых областей разнотерности, но содержал большое количество зерен с дефектами типа «двойник». В процессе высокотемпературной обработки наблюдалось изменение микроструктуры, как для нелегированного, так и для легированного селенида цинка (рис. 40). Начиная с 1000°C, количество зерен с двойниками заметно уменьшалось по сравнению с бездвойниковыми кристаллитами. Для легированных хромом поликристаллов количество зерен с двойниками оказалось меньше, чем в нелегированном ZnSe. Такая тенденция наблюдается как для образцов, полученных в атмосфере аргона, так и в парах цинка (рис. 41). Таким образом, хром стабилизирует кубическую структуру и снижает количество двойников в поликристаллах, что хорошо согласуется с литературными данными [135].

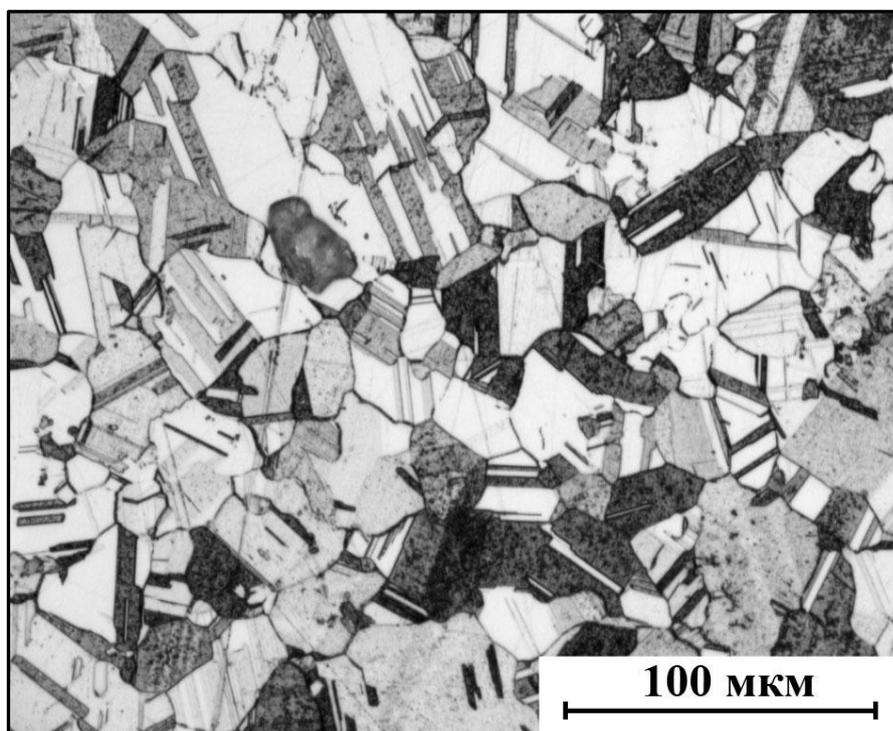
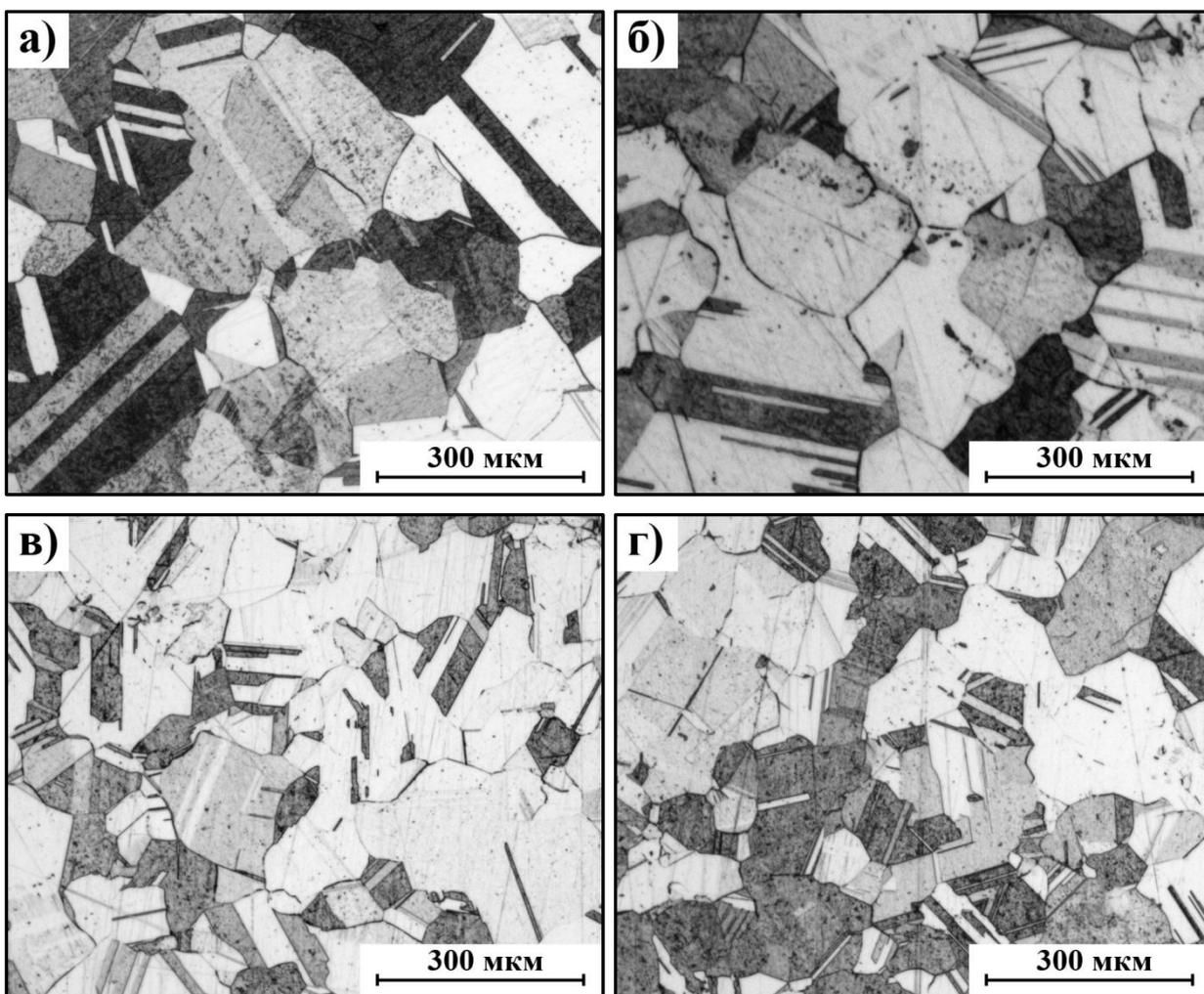
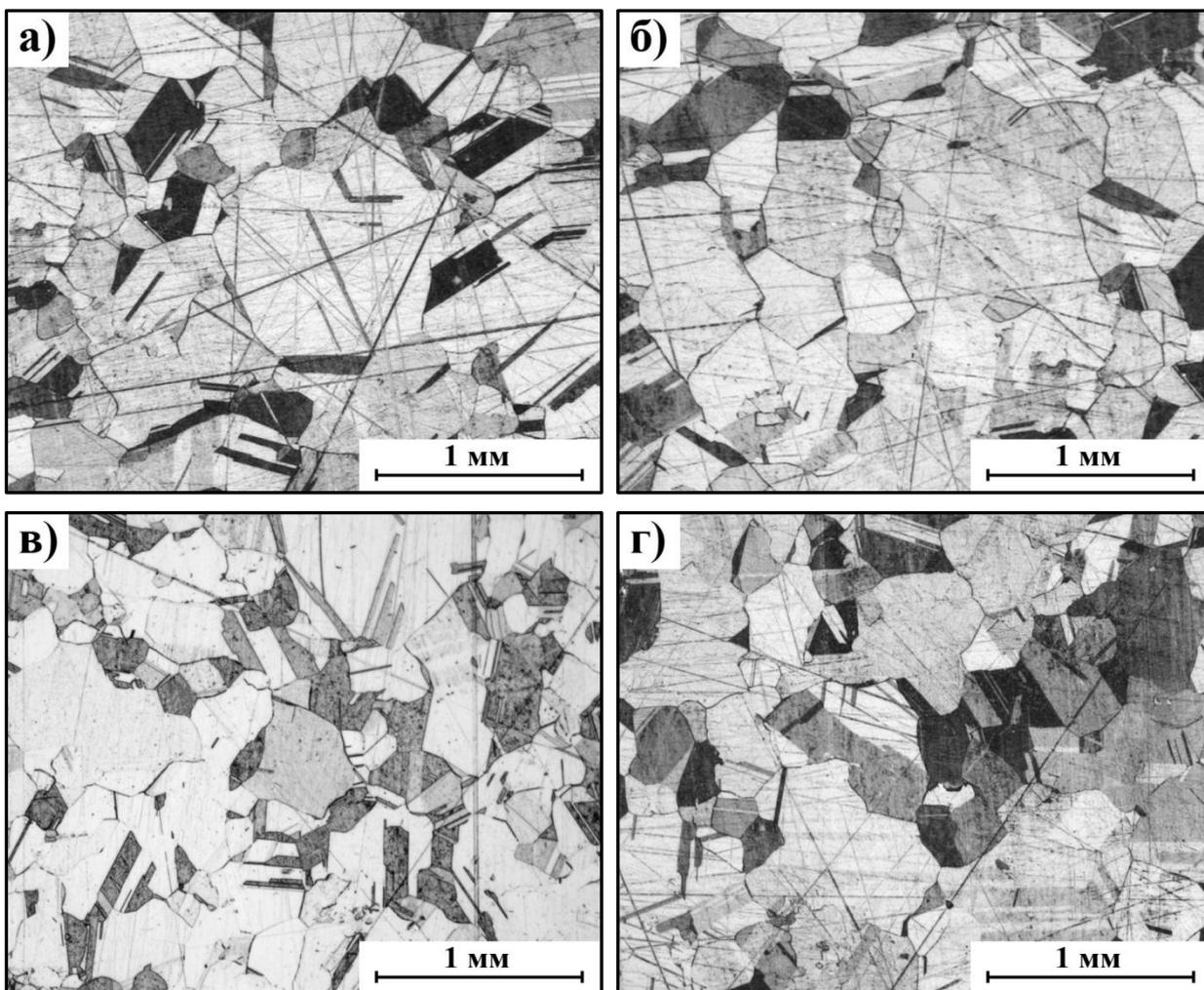


Рис. 39. Фотография микроструктуры исходного CVD-ZnSe.



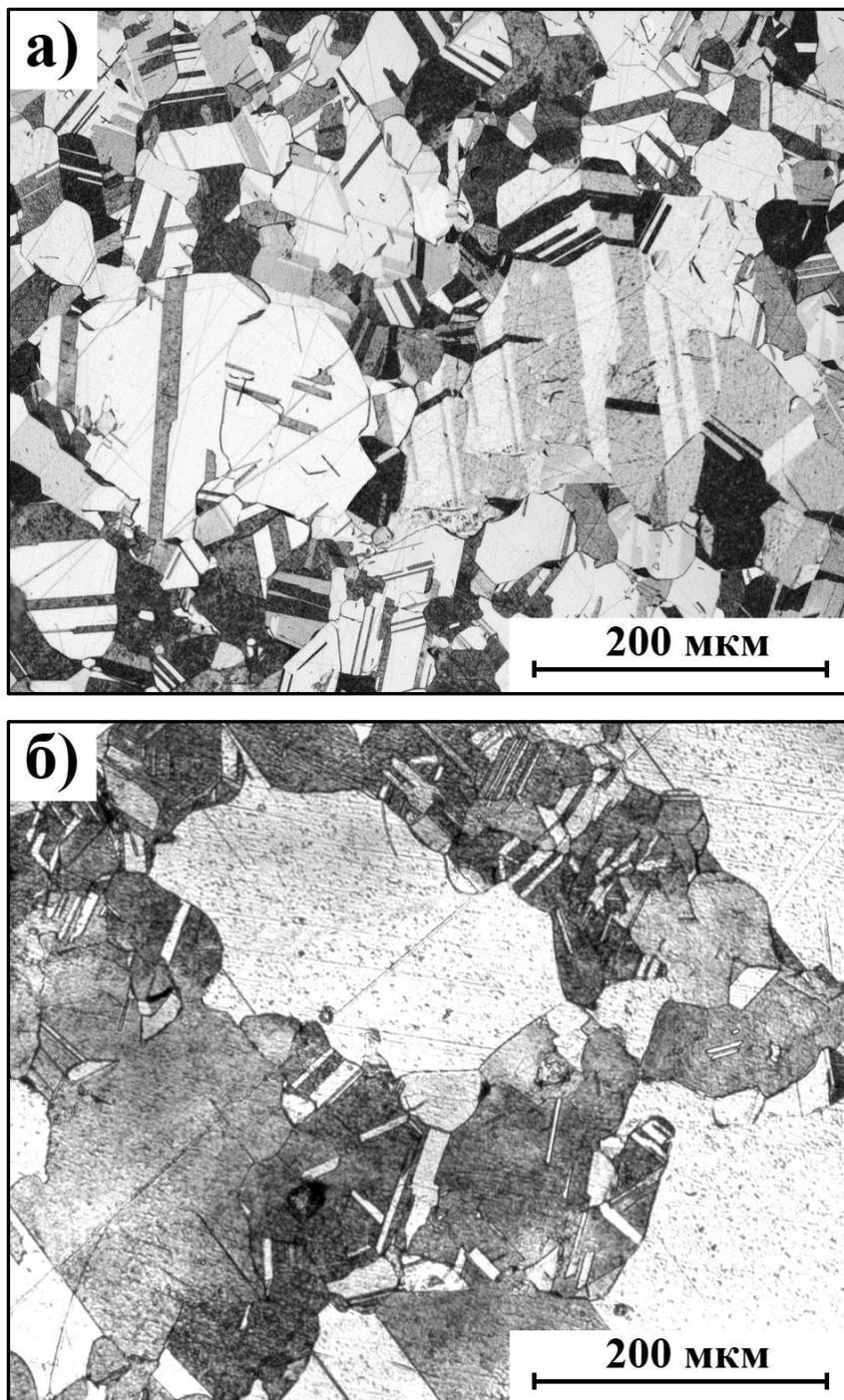
**Рис. 40.** Фотографии микроструктуры образцов: а) ZnSe отожженный в атмосфере аргона при 1000°C в течение 48 ч.; б) ZnSe, легированный хромом в атмосфере аргона при 1000°C в течение 48 ч.; в) ZnSe отожженный в парах цинка при 1000°C в течение 48 ч.; г) ZnSe, легированный хромом в парах цинка при 1000°C в течение 48 ч.



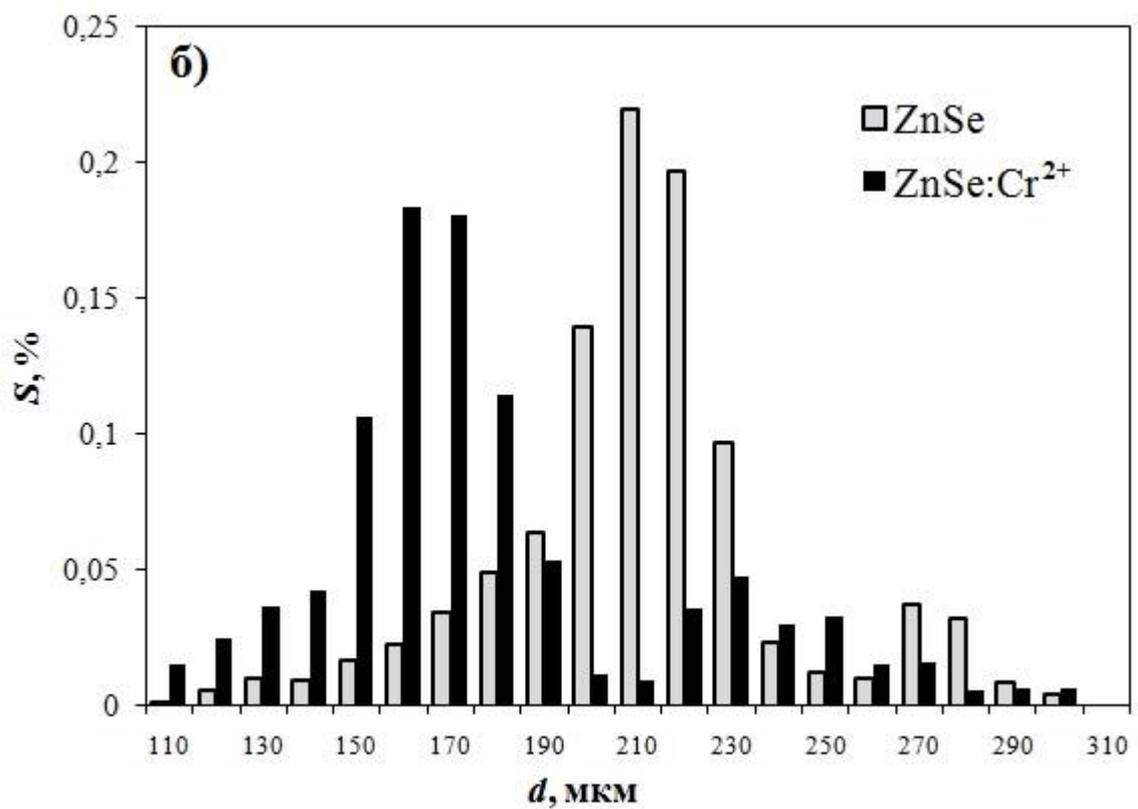
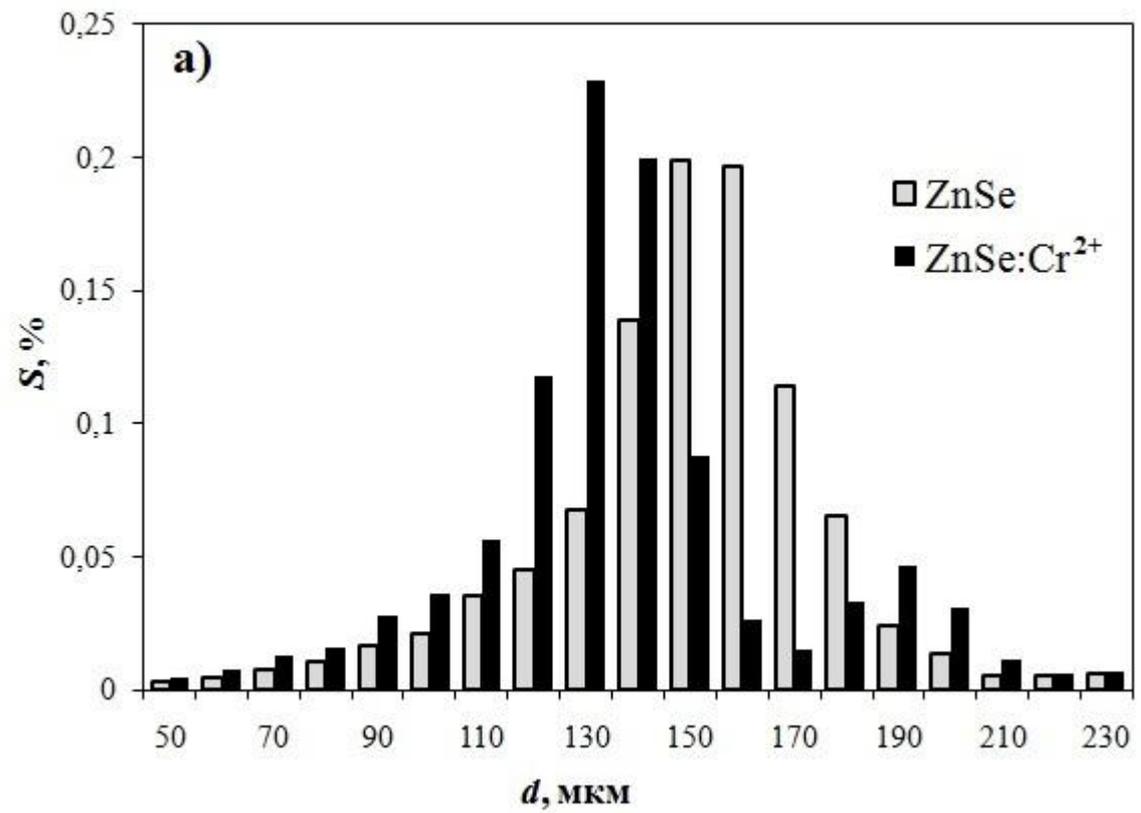
**Рис. 41.** Фотографии микроструктуры образцов: а) ZnSe отожженный в атмосфере аргона при 1050°С в течение 72 ч.; б) ZnSe, легированный хромом в атмосфере аргона при 1050°С в течение 72 ч.; в) ZnSe отожженный в парах цинка при 1050°С в течение 72 ч.; г) ZnSe, легированный хромом в парах цинка при 1050°С в течение 72 ч.

При температурах отжига до 1000°С в атмосфере аргона и парах цинка начинает проявляться процесс вторичной рекристаллизации, характеризующийся аномальным ростом отдельных зерен (рис. 42). Момент начала вторичной рекристаллизации можно установить по появлению второго пика на гистограмме распределения зерен по размерам. Для легированных хромом образцов появление аномально крупных зерен происходит при меньшем времени отжига, чем для нелегированного ZnSe.

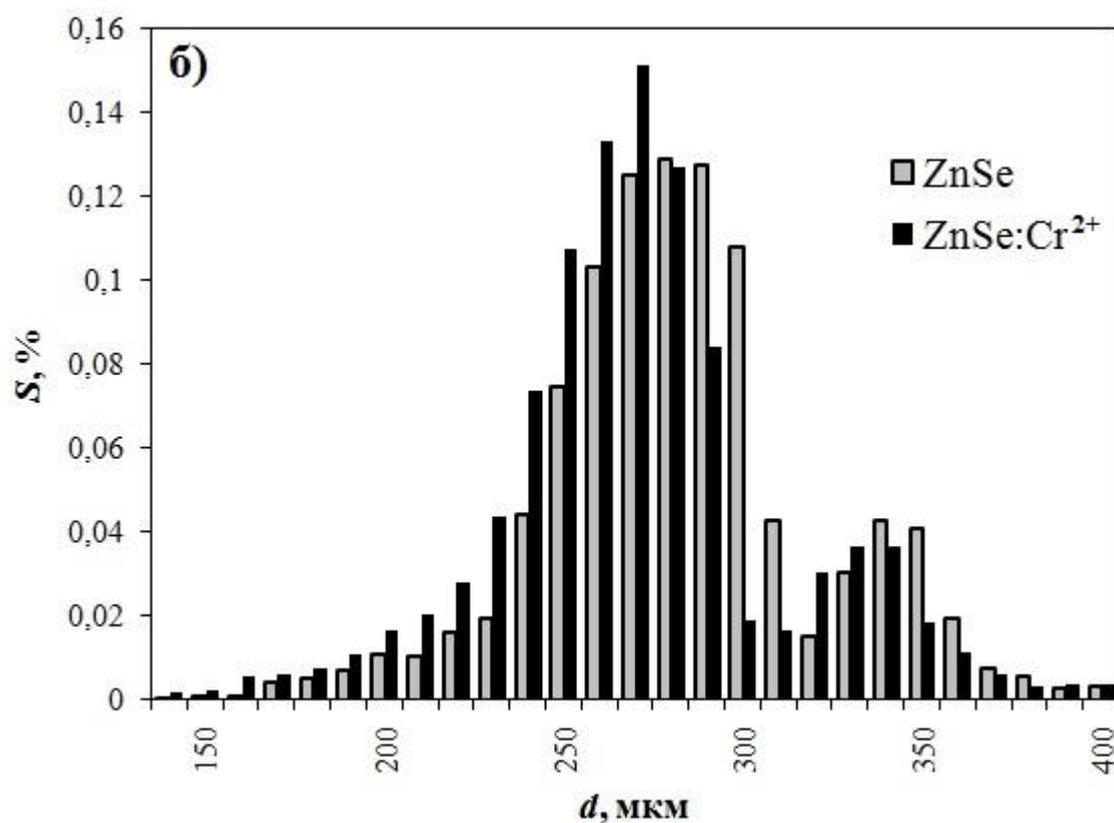
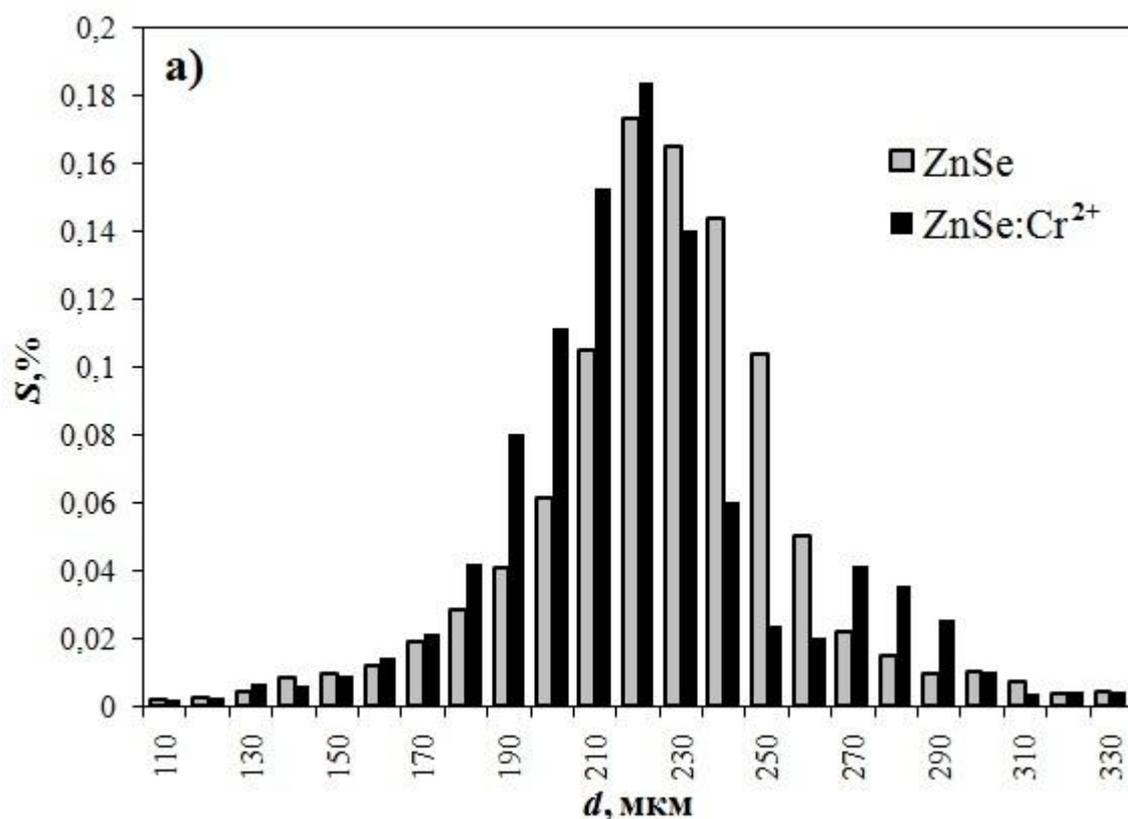
Так, при температуре отжига  $950^{\circ}\text{C}$  в атмосфере аргона, вторичная рекристаллизация для  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  начинается уже спустя 24 ч. (рис. 43). Легирование в парах цинка приводит к аномальному росту зерен спустя 24 ч. выдержки при температуре отжига до  $1000^{\circ}\text{C}$  (рис. 44).



**Рис. 42.** Фотографии микроструктуры образцов: а)  $\text{ZnSe}$ , легированный хромом в атмосфере аргона при  $950^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч.; б)  $\text{ZnSe}$ , легированный хромом в парах цинка при  $950^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч.

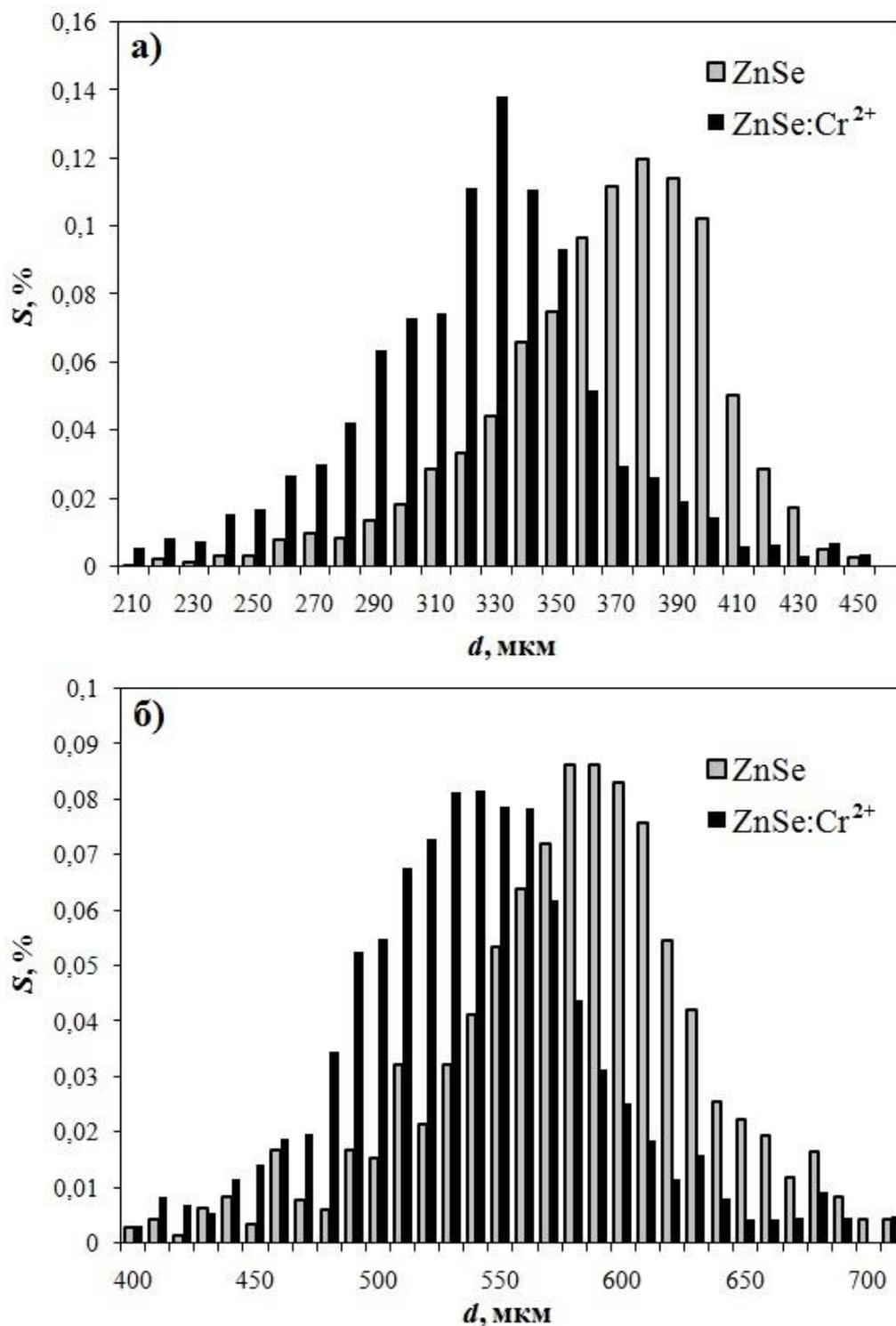


**Рис. 43.** Гистограммы распределения зерен по размерам для ZnSe и ZnSe:Cr<sup>2+</sup> отожженных в атмосфере аргона: а) при 950°C в течение 24 ч.; б) при 950°C в течение 48 ч.



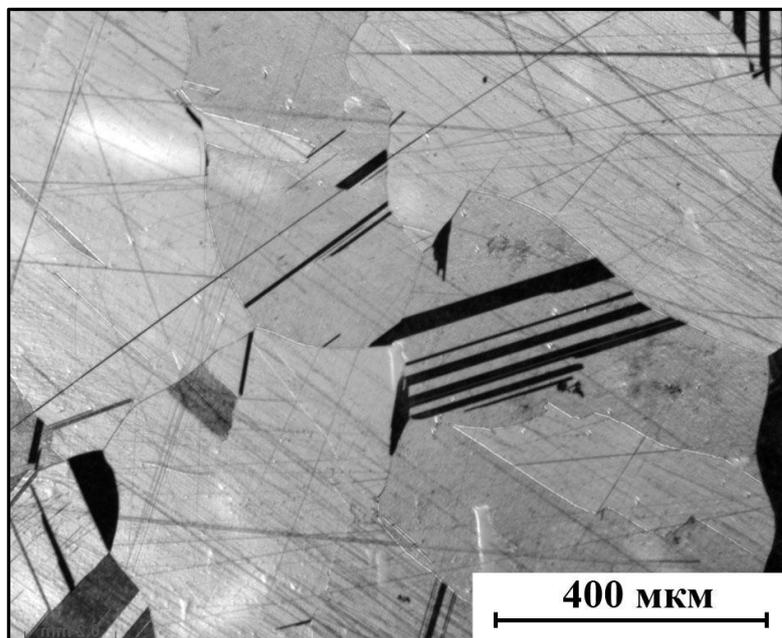
**Рис. 44.** Гистограммы распределения зерен по размерам для ZnSe и ZnSe:Cr<sup>2+</sup> отожженных в парах цинка: а) при 1000°C в течение 24 ч.; б) при 1000°C в течение 48 ч.

При температурах отжига выше  $1000^{\circ}\text{C}$  в атмосфере аргона и выше  $1050^{\circ}\text{C}$  в парах цинка вторичная рекристаллизация не наблюдается как для нелегированных, так и для легированных кристаллов (рис. 45).

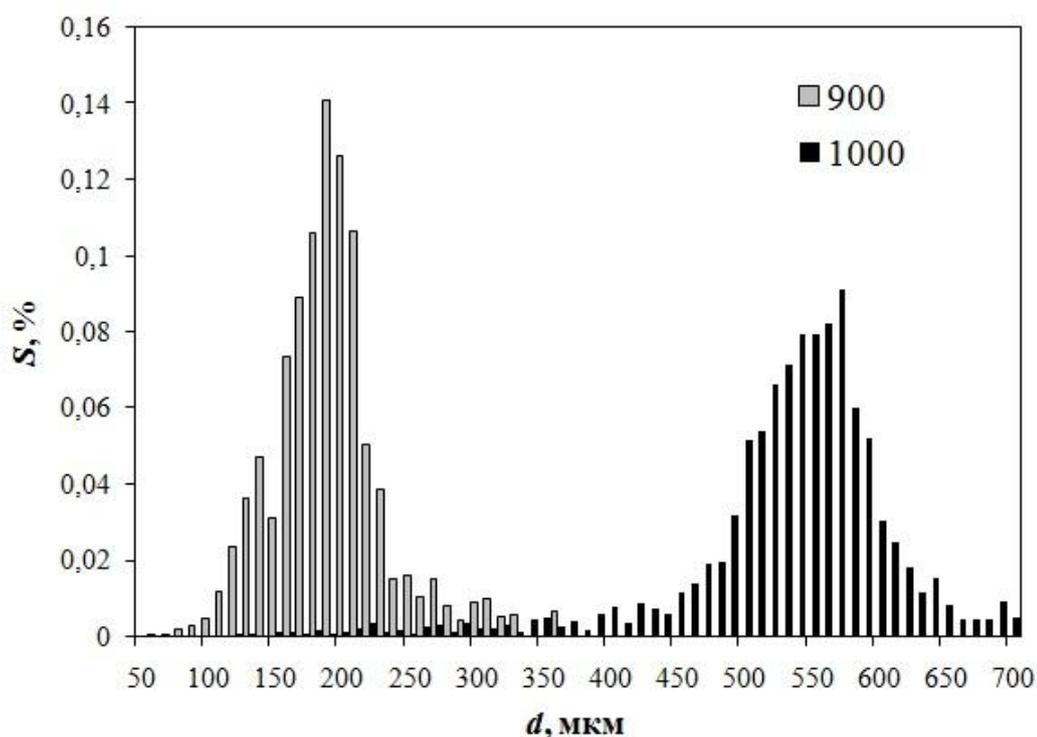


**Рис. 45.** Гистограммы распределения зерен по размерам для ZnSe и ZnSe:Cr<sup>2+</sup> отожженных: а) при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 48 ч. в атмосфере аргона; б) при  $1050^{\circ}\text{C}$  в течение 48 ч. в парах цинка.

Отжиг в парах селена способствует более быстрому росту зерен и достижению равновесных границ спустя 48 ч. (рис. 46), при этом вторичная рекристаллизация не проявлялась во всей области исследуемых температур (рис. 47).



**Рис. 46.** Фотография микроструктуры CVD-ZnSe, отожженного в атмосфере селена при 1000°C в течение 48 ч.



**Рис. 47.** Гистограммы распределения зерен по размерам для ZnSe отожженного в парах селена при 900°C и 1000°C в течение 48 ч.

### 3.2.2. Изменение микроструктуры по глубине для легированных кристаллов.

Исследование микроструктуры образцов, легированных в аргоне (рис. 48) и парах цинка (рис. 49), по глубине показало, что для легированных образцов средний размер зерна минимален на поверхности и увеличивается при движении вглубь образца, стремясь к значениям для нелегированной части ZnSe. Полученные результаты хорошо коррелируют с профилями распределения ионов  $\text{Cr}^{2+}$  по глубине. Профили концентрации ионов хрома определяли по уменьшению относительной оптической плотности на длине волны 1.78 мкм после механической полировки. Таким образом, хром оказывает влияние на процесс рекристаллизации на начальном этапе диффузионного легирования в приповерхностном слое толщиной до 150 мкм.

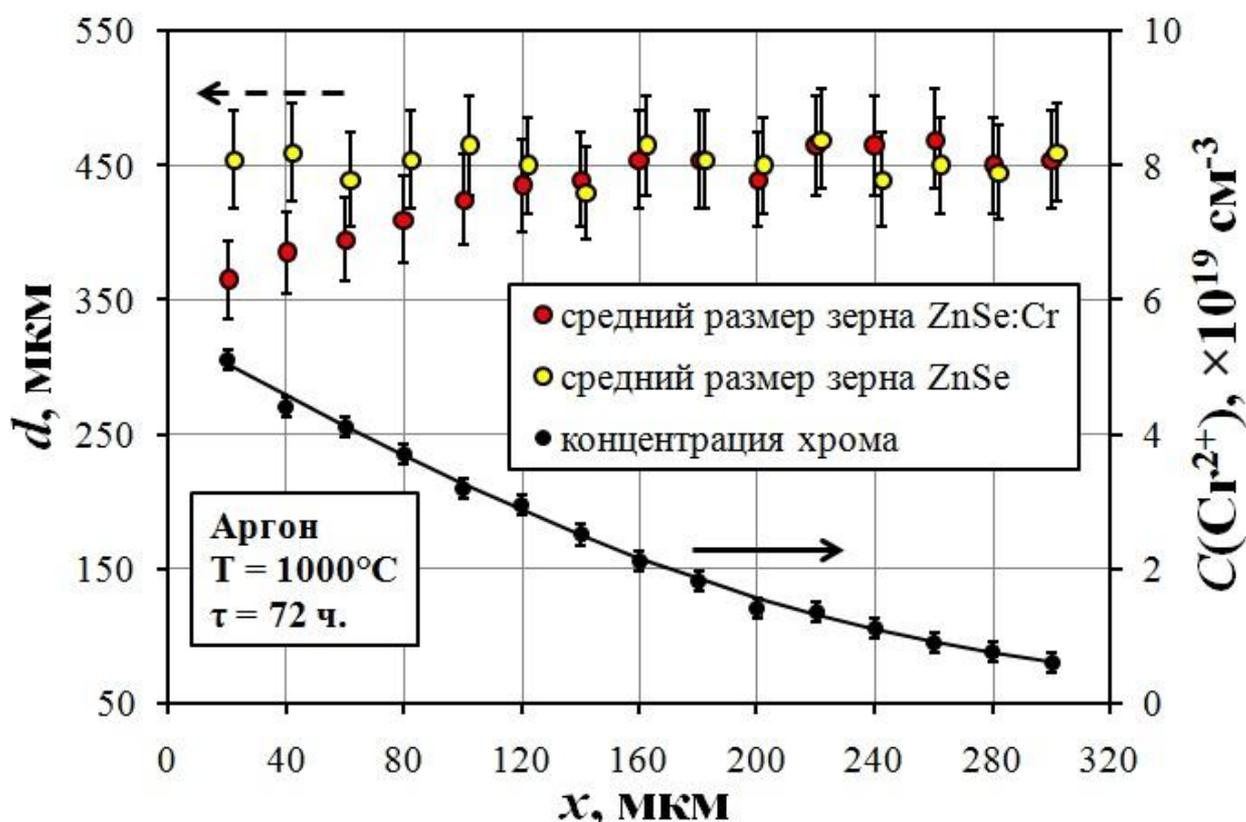
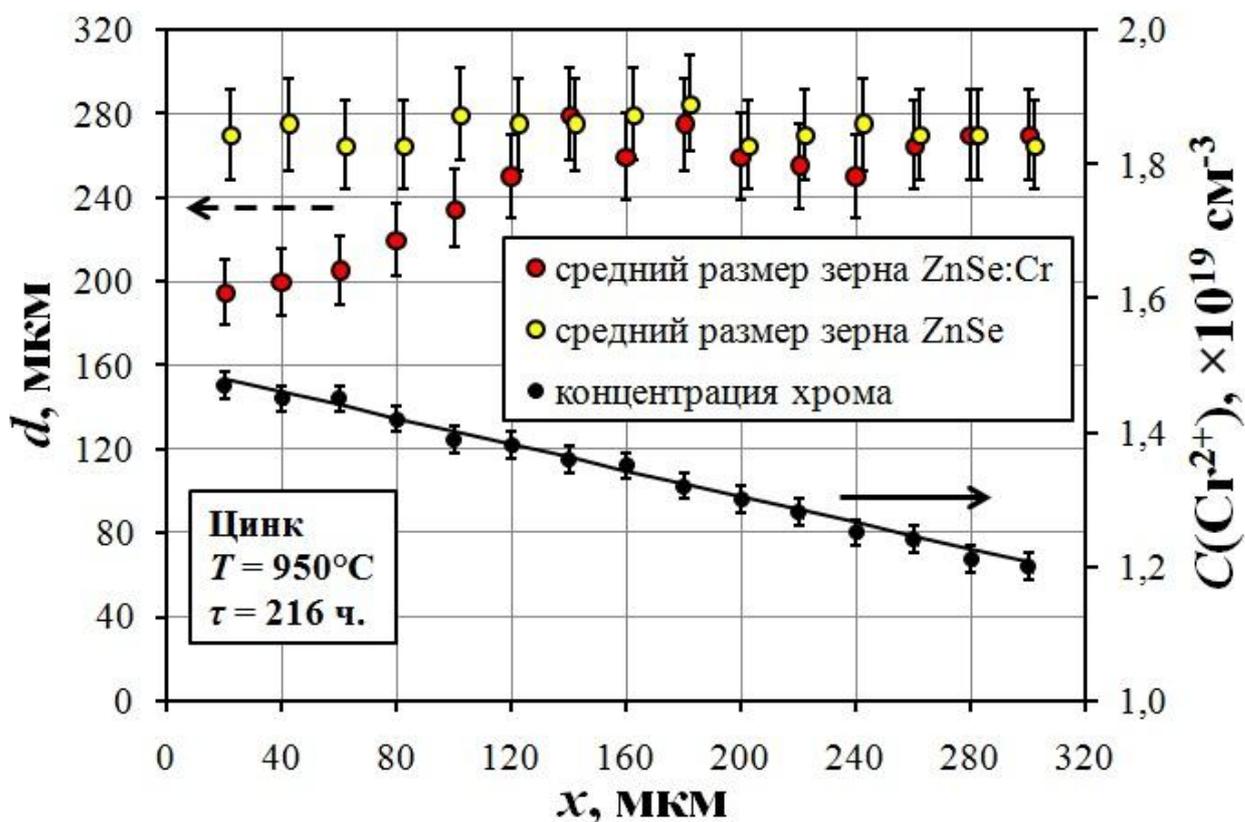


Рис. 48. Профили распределения среднего размера зерна и концентрации  $\text{Cr}^{2+}$  по глубине образца  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ , отожженного в атмосфере аргона.



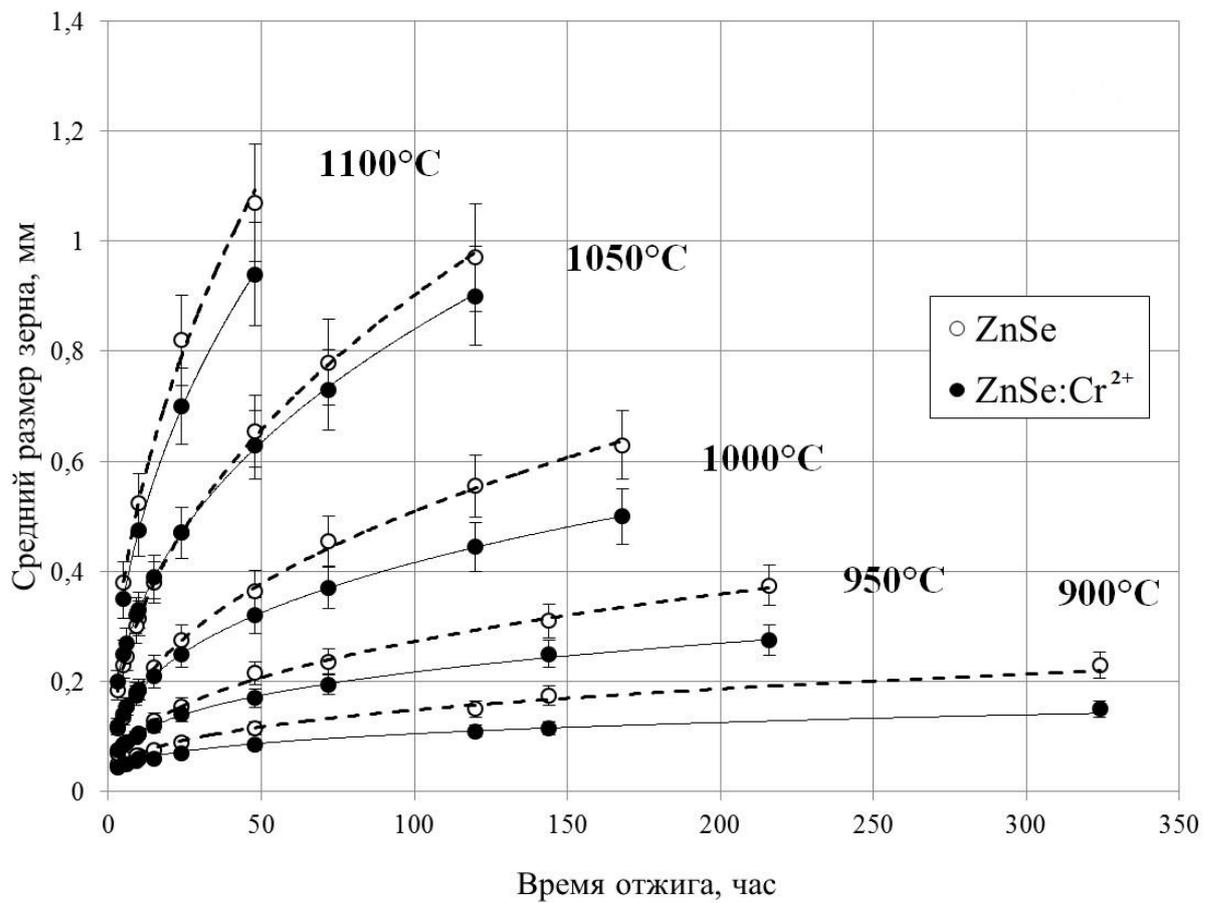
**Рис. 49.** Профили распределения среднего размера зерна и концентрации  $\text{Cr}^{2+}$  по глубине образца  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ , отожженного в парах цинка.

### 3.2.3. Кинетика роста зерен.

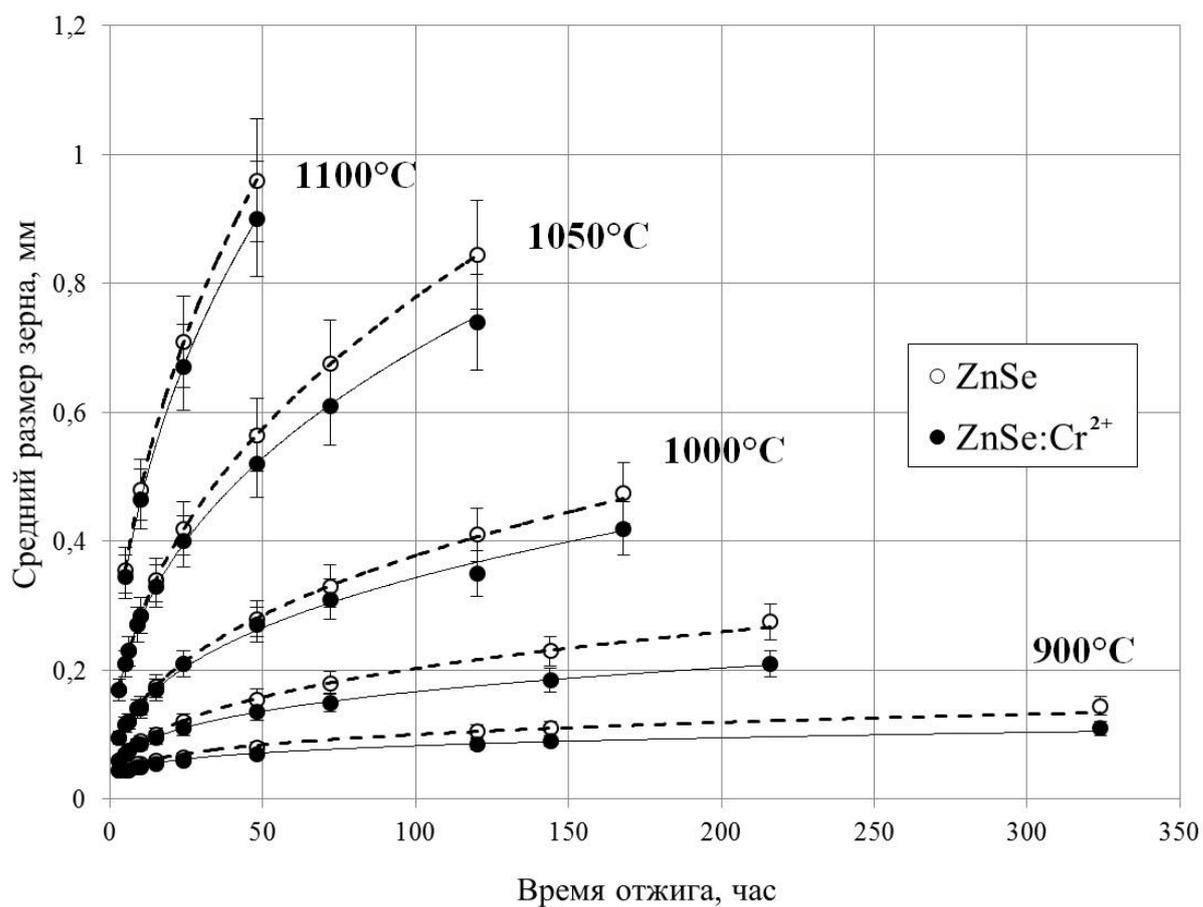
На рис. 50, 51 и 52 представлены зависимости среднего размера зерна от времени отжига в легированных и нелегированных кристаллах при отжиге в атмосфере аргона, парах цинка и селена соответственно [136]. Аппроксимация полученных результатов проводилась с использованием модели нормального роста зерен:

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

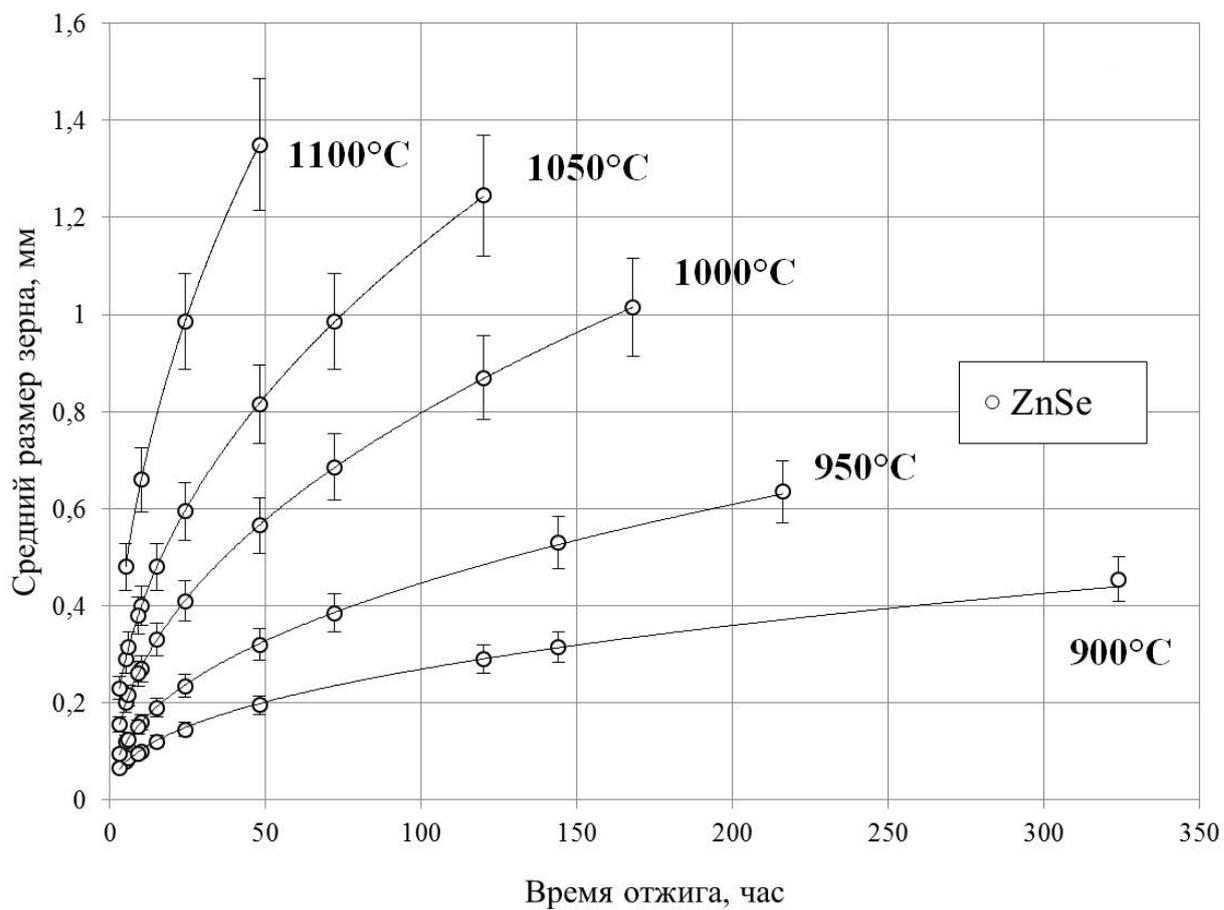
где:  $d$  – средний размер зерна,  $d_0$  – средний размер зерна до отжига,  $\tau$  – время,  $K$  – константа, зависящая от подвижности межзеренных границ и поверхностной энергии,  $m$  – показатель степени.



**Рис. 50.** Зависимость среднего размера зерна от продолжительности отжига при различных температурах для нелегированного и легированного селенида цинка в атмосфере аргона.



**Рис. 51.** Зависимость среднего размера зерна от продолжительности отжига при различных температурах для нелегированного и легированного селенида цинка в парах цинка.



**Рис. 52.** Зависимость среднего размера зерна от продолжительности отжига при различных температурах для нелегированного селенида цинка в парах селена.

**Табл. 8.** Значения показателя  $m$  в степенной зависимости для легированных и нелегированных кристаллов, отжигаемых в интервале температур 900 – 1100°C в атмосфере аргона, парах цинка и селена.

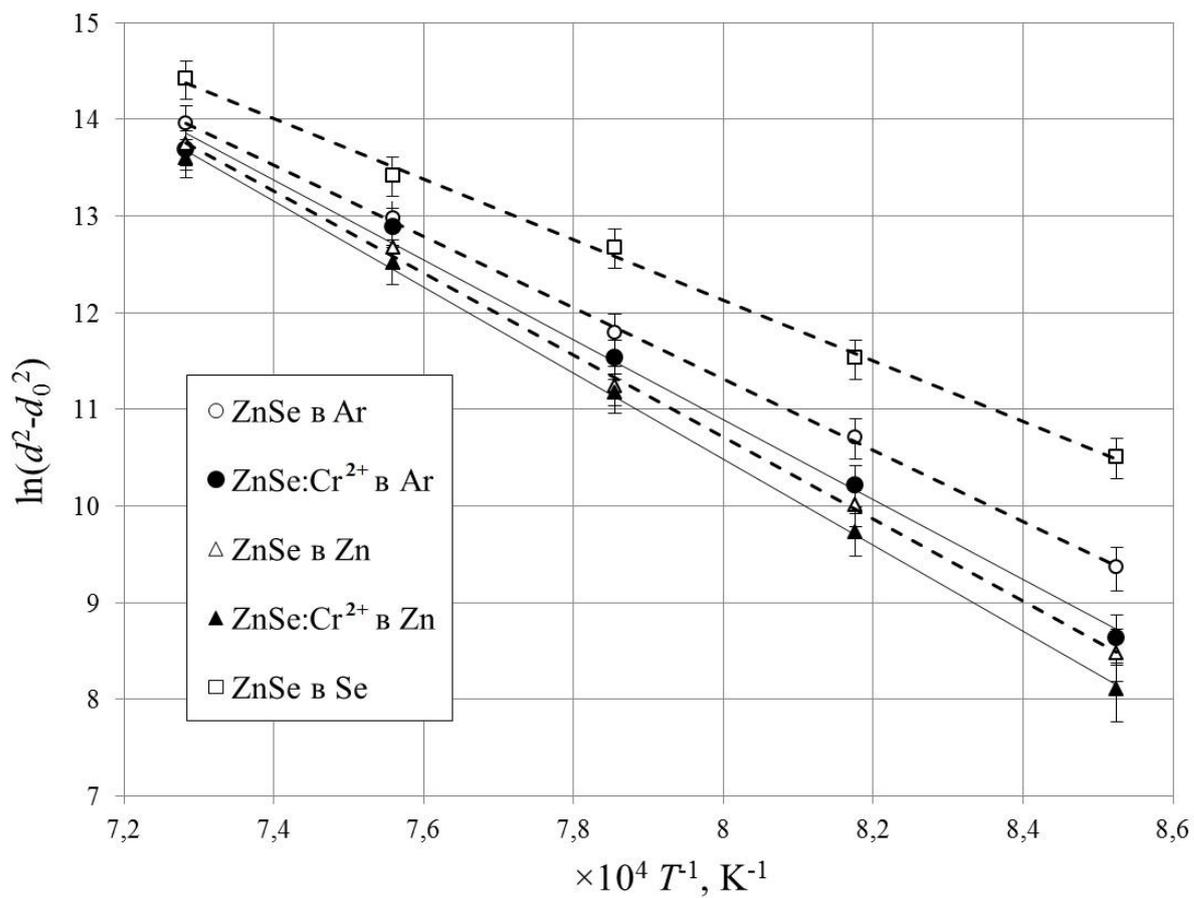
$t, ^\circ\text{C}$	Ar		Zn		Se
	ZnSe	ZnSe:Cr <sup>2+</sup>	ZnSe	ZnSe:Cr <sup>2+</sup>	ZnSe
900	0.4	0.3	0.32	0.25	0.45
950	0.42	0.32	0.35	0.3	0.46
1000	0.44	0.36	0.38	0.35	0.47
1050	0.46	0.4	0.42	0.39	0.46
1100	0.46	0.44	0.44	0.42	0.46

Экспериментальные данные хорошо описываются степенной зависимостью, где значения показателя  $m$  для нелегированного ZnSe варьируются в интервале от 0.4 до 0.46 при отжиге в аргоне, от 0.32 до 0.44 при отжиге в парах цинка и от 0.45 до 0.47 при отжиге в парах селена. Для легированного хромом ZnSe значения показателя  $m$  варьируются в интервале от 0.3 до 0.44 при отжиге в аргоне и от 0.25 до 0.42 при отжиге в парах цинка (табл. 8) [136]. С ростом температуры отжига наблюдается монотонное увеличение значений параметра  $m$  в степенной зависимости. Для легированных хромом образцов значения показателя  $m$  значительно ниже, чем для нелегированных образцов, особенно при низких значениях температуры. Основной причиной такого поведения могут служить скопления легирующего компонента на границах кристаллитов, затрудняющие массоперенос и уменьшающие подвижность границ. Аналогичная зависимость подвижности границы от концентрации растворенной примеси рассматривалась в [137, 138]:

$$\mu(C) = \frac{\mu_i}{1 + \mu_i \gamma C}$$

где:  $\mu_i$  – подвижность границы;  $C$  – концентрация примеси;  $\gamma$  – константа. В нашем случае в процессе диффузии концентрация хрома меняется с течением времени, следовательно, и подвижность межзеренных границ является функцией, зависящей от времени. Это объясняет более низкие значения показателя  $m$  в степенной зависимости для легированных образцов по сравнению с нелегированным ZnSe.

На рис. 53 представлены зависимости среднего размера зерен ZnSe и ZnSe:Cr<sup>2+</sup> от температуры отжига в координатах Аррениуса в предположении применимости параболического закона собирательной рекристаллизации [111]. Энергии активации процесса собирательной рекристаллизации при различных условиях легирования определялись по тангенсу угла наклона линейных зависимостей. Так, энергия активации для ZnSe составила 307±36 кДж/моль, 352±41 кДж/моль и 260±31 кДж/моль при отжиге в аргоне, цинке и селене, соответственно. Полученные значения близки к определенному ранее значению для нелегированного селенида цинка (320±40 кДж/моль) [118] и сопоставимы с энергиями активации самодиффузии цинка (333 кДж/моль) и селена (248 кДж/моль) в ZnSe [139]. Из представленных результатов следует, что лимитирующей стадией рекристаллизации служит диффузия катионов Zn<sup>2+</sup>. Отжиг в парах селена приводит к увеличению концентрации вакансий в катионной подрешетке, ускоряя диффузию цинка. Отжиг в парах цинка, напротив, снижает концентрацию вакансий в катионной подрешетке, замедляя диффузию цинка через границу. Для легированных хромом образцов ZnSe энергия активации составила 373±44 кДж/моль и 391±48 кДж/моль при отжиге в аргоне и парах цинка соответственно. Увеличение энергии активации процесса рекристаллизации, в легированных хромом кристаллах, связано с влиянием ионов Cr<sup>2+</sup> на подвижность межзеренных границ, при этом массоперенос лимитируется объемной диффузией ионов хрома в ZnSe (428 кДж/моль) [11].



**Рис. 53.** Зависимости среднего размера зерна ZnSe и ZnSe:Cr<sup>2+</sup> от температуры отжига, представленная в координатах Аррениуса.

### 3.3. Диффузия хрома в CVD-ZnSe.

#### 3.3.1. Диффузионные профили для образцов с односторонним легированием.

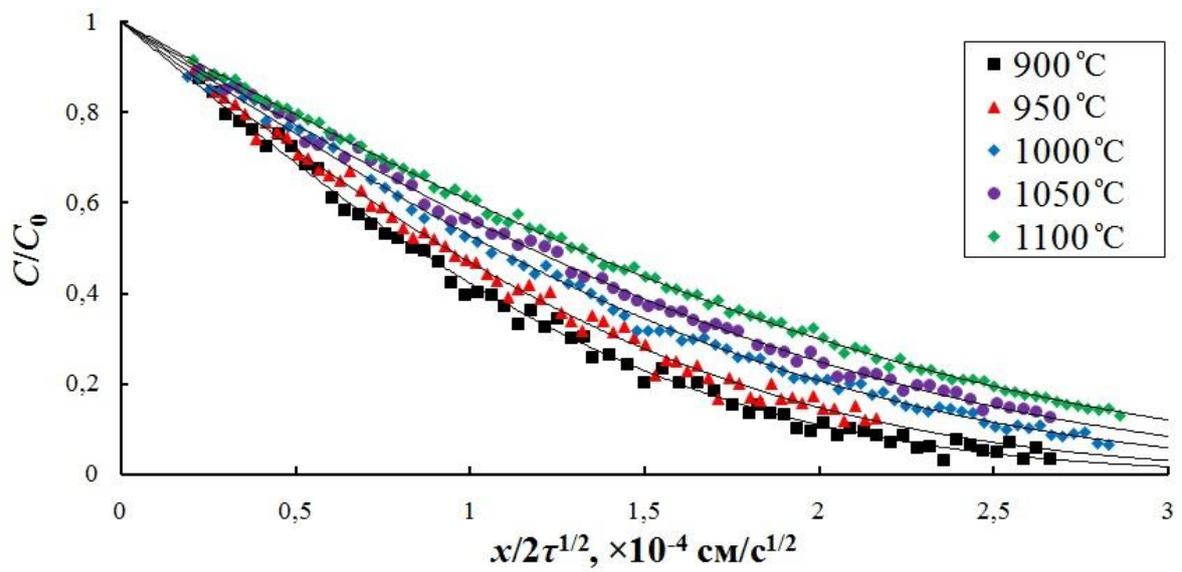
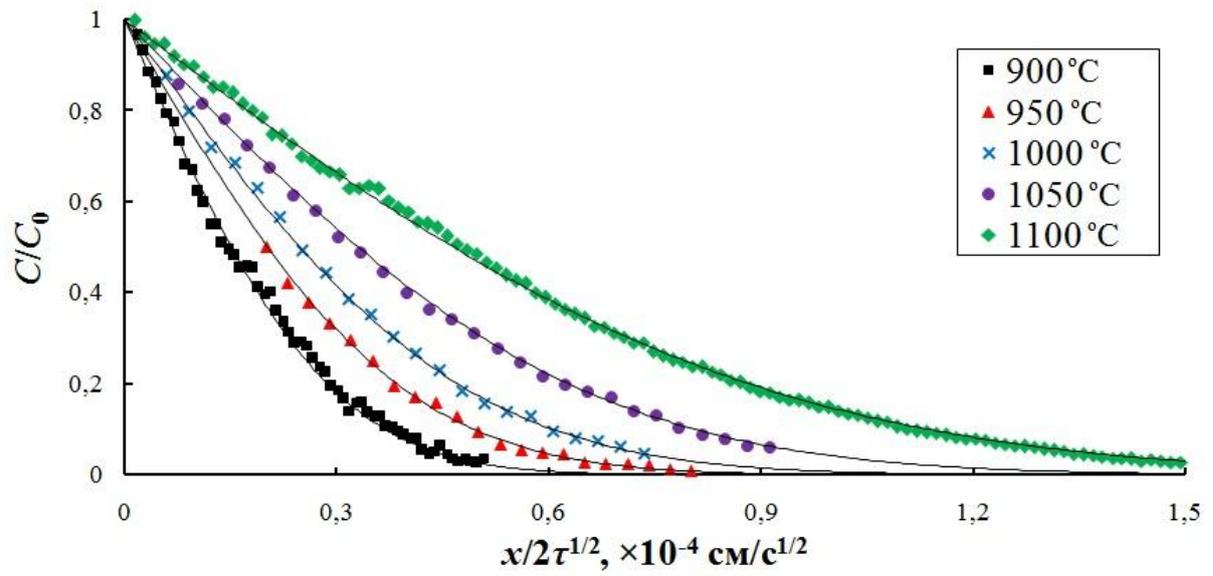
Выбранная методика диффузионного легирования и соответствующие времена отжига позволяют реализовать условия, характерные для модели одномерной диффузии из постоянного источника в полубесконечное пространство [99]. При этом концентрация диффундирующего компонента может быть выражена через дополнительную функцию ошибок (erfc):

$$C(x) = C_0 \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}}\tau}} \right)$$

где:  $C(x)$  – концентрация диффундирующего компонента на глубине  $x$ ,  $C_0$  – концентрация диффундирующего компонента в приповерхностном слое,  $D_{\text{eff}}$  – эффективный коэффициент диффузии,  $\tau$  – время отжига. Для определения значений эффективного коэффициента диффузии, экспериментально полученные концентрационные профили аппроксимируют диффузионными профилями согласно выбранной диффузионной модели.

На рис. 54 представлены диффузионные профили для образцов, легированных в атмосфере аргона и парах цинка [134]. Концентрация ионов  $\text{Cr}^{2+}$  нормировалась на концентрацию в приповерхностном слое, а координата  $x$  по глубине образца нормировалась на время отжига в степени  $1/2$ . Из рисунка видно, что полученные результаты хорошо описываются теоретическими кривыми. Это позволяет использовать данную модель для нахождения эффективного коэффициента диффузии хрома в CVD-ZnSe. В табл. 9 представлены вычисленные значения эффективного коэффициента диффузии хрома в интервале температур  $900 - 1100^\circ\text{C}$  при отжиге в аргоне и парах цинка.

С ростом температуры наблюдается возрастание эффективного коэффициента диффузии ионов хрома в ZnSe при этом значения, полученные при легировании в парах цинка на порядок выше, чем при легировании в аргоне.



**Рис. 54.** Диффузионные профили образцов  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$  после отжига в аргоне (а) и парах цинка (б).

**Табл. 9.** Значения эффективного коэффициента диффузии ( $D_{\text{eff}}$ ) ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в CVD-ZnSe .

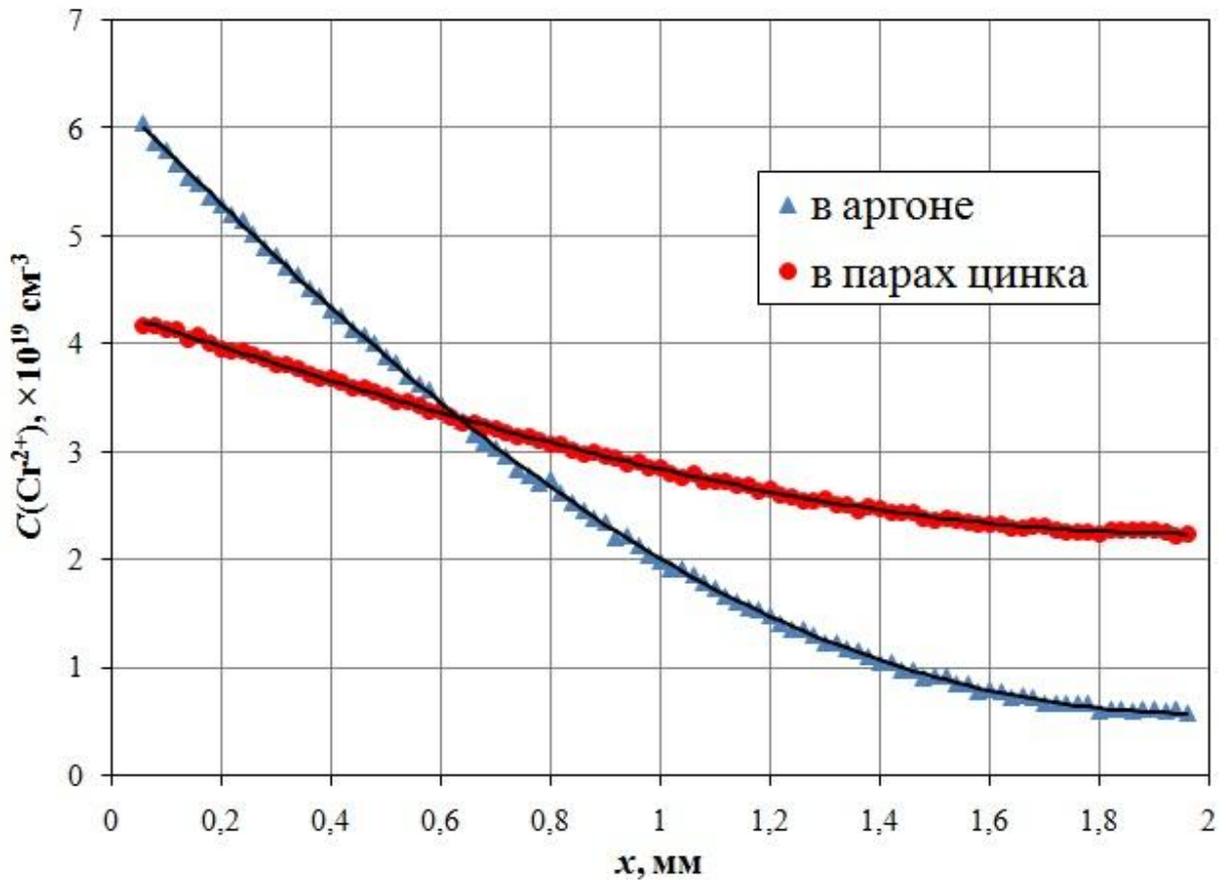
$t, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{eff}}, \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$	
	аргон	пары цинка
900	$1.0 \pm 0.2$	$32 \pm 5$
950	$1.8 \pm 0.2$	$38 \pm 5$
1000	$2.7 \pm 0.3$	$51 \pm 5$
1050	$4.8 \pm 0.4$	$61 \pm 7$
1100	$9.5 \pm 1.2$	$74 \pm 6$

### 3.3.2. Концентрационные профили для тонких образцов и образцов с двухсторонним легированием.

На рис. 55 представлены концентрационные профили тонких образцов (толщиной 2 мм) с односторонним легированием при отжиге в атмосфере аргона и парах цинка. Условия диффузионного легирования представлены в табл. 10.

**Табл. 10.** Температурно-временные условия одностороннего легирования тонких образцов CVD-ZnSe.

Атмосфера отжига	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч.}$
аргон	1050	288
пары цинка	1050	72



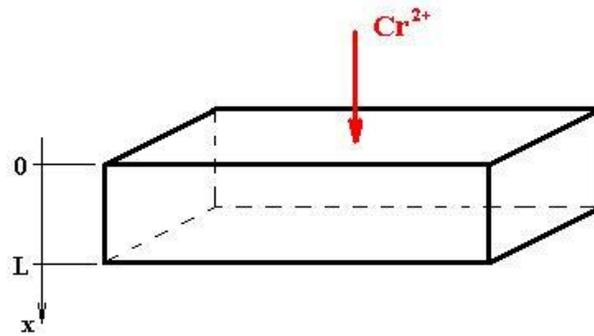
**Рис. 55.** Профили концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в тонких образцах, легированных в атмосфере аргона и парах цинка при  $1050^\circ\text{C}$ .

При таких условиях легирования ионы  $\text{Cr}^{2+}$  достигают противоположной грани образца  $\text{ZnSe}$ , и получаемые концентрационные профили не могут быть описаны моделью полубесконечного пространства. Для аппроксимации профилей была использована модель одномерной диффузии из постоянного источника в ограниченное пространство (рис. 56), с соответствующими начальными и граничными условиями:

$$C(0, \tau) = C_0$$

$$C(x, 0) = 0; \quad 0 < x \leq L$$

где:  $C(0, \tau)$  – концентрация диффундирующего компонента в точке с координатой  $x = 0$  в момент времени  $\tau$ ,  $C(x, 0)$  – концентрация диффундирующего компонента в точке с координатой  $x$  в начальный момент времени;  $L$  – толщина образца.



**Рис. 56.** Схема одномерной диффузии в ограниченное пространство.

В соответствии с выбранными условиями диффузионное уравнение Фика может быть выражено следующим образом [140]:

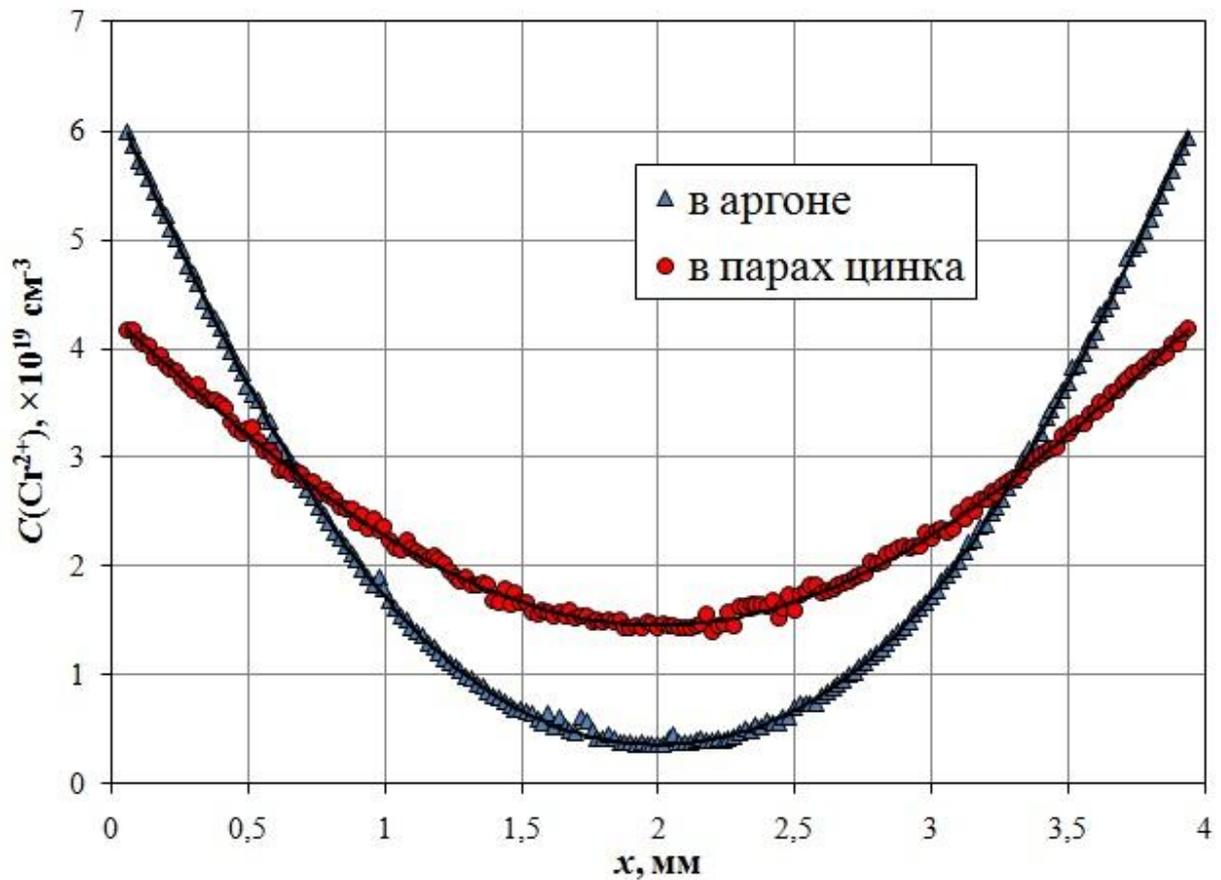
$$C(x, \tau) = C_0 \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \sin\left(\frac{\pi(2n+1)x}{2L}\right) \exp\left(-\left(\frac{\pi(2n+1)}{2L}\right)^2 D_{\text{eff}}\tau\right) \right]$$

где:  $C(x, \tau)$  – концентрация диффундирующего компонента в точке с координатой  $x$  в момент времени  $\tau$ ;  $C_0$  – концентрация диффундирующего компонента в приповерхностном слое;  $L$  – толщина образца;  $D_{\text{eff}}$  – эффективный коэффициент диффузии.

На рис. 57 представлены концентрационные профили образцов толщиной 4 мм с двухсторонним легированием при отжиге в атмосфере аргона и парах цинка. Условия диффузионного легирования представлены в табл. 11.

**Табл. 11.** Температурно-временные условия двустороннего легирования CVD-ZnSe.

Атмосфера отжига	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч.}$
аргон	1050	240
пары цинка	1050	48

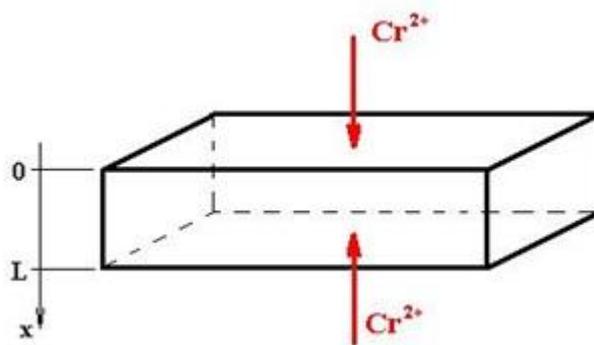


**Рис. 57.** Профили концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в образцах, легированных с двух сторон в атмосфере аргона и парах цинка при  $1050^\circ\text{C}$ .

Для аппроксимации концентрационных профилей была использована модель встречной диффузии из двух постоянных источников в ограниченное пространство (рис. 58), с соответствующими начальными и граничными условиями:

$$\begin{cases} C(0, \tau) = C_0 \\ C(L, \tau) = C_0 \end{cases} \quad C(x, 0) = \begin{cases} C_0; & x = 0 \\ 0; & 0 < x < L \\ C_0; & x = L \end{cases}$$

где:  $C(0, \tau)$  и  $C(L, \tau)$  – концентрации диффундирующего компонента в момент времени  $\tau$  в точках с координатой  $x = 0$  и  $x = L$  соответственно,  $C(x, 0)$  – концентрация диффундирующего компонента в точке с координатой  $x$  в начальный момент времени;  $L$  – толщина образца.



**Рис. 58.** Схема встречной диффузии из двух бесконечных источников в ограниченное пространство.

В соответствии с выбранными условиями диффузионное уравнение Фика может быть выражено следующим образом [140]:

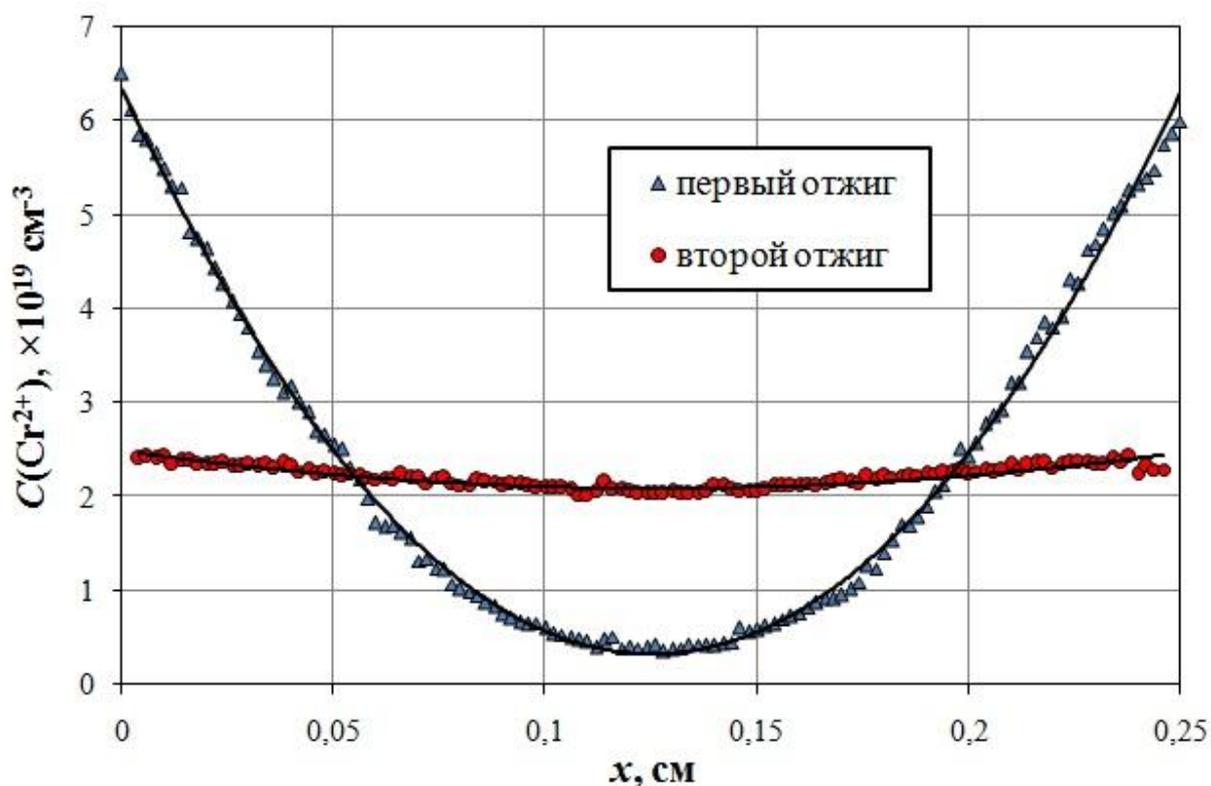
$$C(x, \tau) = C_0 \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cos\left(\frac{\pi(2n+1)(x - \frac{L}{2})}{L}\right) \exp\left(-\left(\frac{\pi(2n+1)}{L}\right)^2 D_{\text{eff}}\tau\right) \right]$$

где:  $C(x, \tau)$  – концентрация диффундирующего компонента в точке с координатой  $x$  в момент времени  $\tau$ ;  $C_0$  – концентрация диффундирующего компонента в приповерхностном слое;  $L$  – толщина образца;  $D_{\text{eff}}$  – эффективный коэффициент диффузии.

Как видно из рис. 55 и рис. 57 экспериментальные данные хорошо описываются теоретическими кривыми, полученными с использованием найденных значений эффективного коэффициента диффузии.

### **3.3.3. Изменение концентрационных профилей после повторного отжига.**

На рис. 59 представлены профили распределения ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в образце после первого и второго отжига. Видно, что после повторной высокотемпературной обработки разница концентрации в центре образца и на поверхности не превышала 20 %. Условия диффузионного легирования представлены в табл. 12.



**Рис. 59.** Профили концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в образце после первого и после второго отжига.

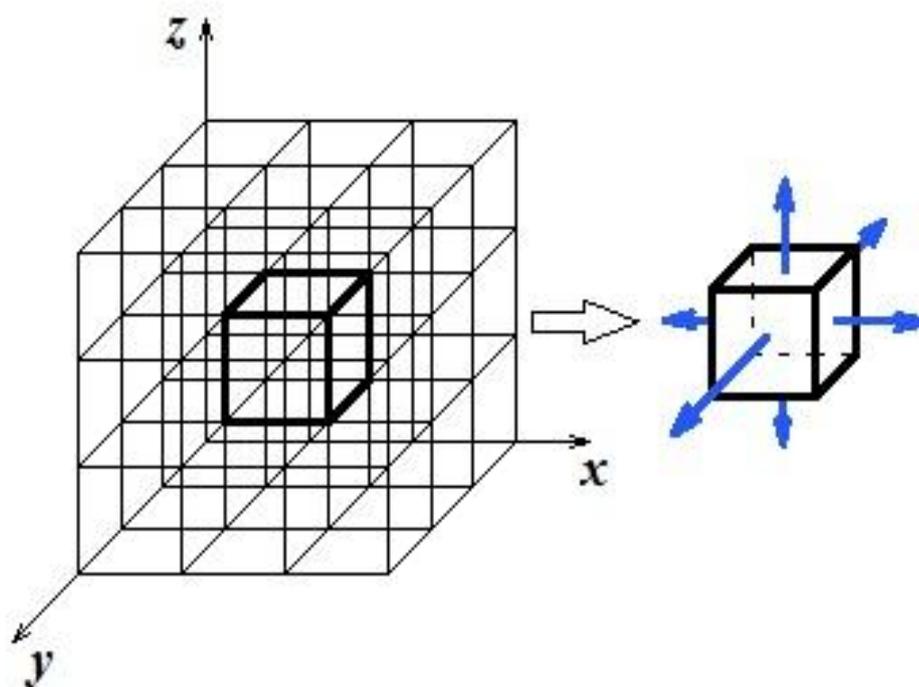
**Табл. 12.** Температурно-временные условия первого и второго отжига образца  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ .

	Атмосфера отжига	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч.}$
первый отжиг	аргон	1050	96
второй отжиг	аргон	1050	240

После первого отжига с поверхности образца удалялась пленка хрома и слой селенида цинка толщиной 40 мкм. Для описания диффузионного профиля, полученного после второго отжига, необходимо решать закон Фика в трехмерной ограниченной изотропной среде в частных производных [99]:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C}{\partial z} \right)$$

Аналитическое решение такого уравнения для случая отсутствия сферической симметрии представляется крайне трудной задачей. В таких случаях, применяют численные методы решения диффузионного уравнения. Для этого среда, в которой происходит диффузия, разбивалась на кубические ячейки с ребром  $\Delta x$  (рис. 60).



**Рис. 60.** Модель трехмерного диффузионного пространства.

Поток диффундирующих ионов  $\text{Cr}^{2+}$  осуществляется в соседние ячейки и определяется разностью концентраций в них:

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

Знак минус показывает, что поток диффундирующих частиц направлен в ячейку с меньшей концентрацией ионов  $\text{Cr}^{2+}$ . В качестве граничных условий принимается, что поток ионов хрома из граничных ячеек в окружающую среду отсутствует.

Начальные условия распределения хрома по ячейкам могут варьироваться в зависимости от поставленной задачи. Если задать постоянную концентрацию в приповерхностных ячейках, то можно моделировать процесс диффузии из постоянного источника. Если не задавать

условие постоянства концентрации, то получается модель диффузии из тонкопленочного источника.

Разбивая время отжига на малые промежутки  $\Delta\tau$  можно получать значение концентрации в каждой ячейке, которое меняется за этот промежуток времени под действием потока диффузии. Для предотвращения перескакивания через ячейки, малые промежутки времени выбирались таким образом, чтобы размер ячеек был сопоставим с диффузионной длиной:

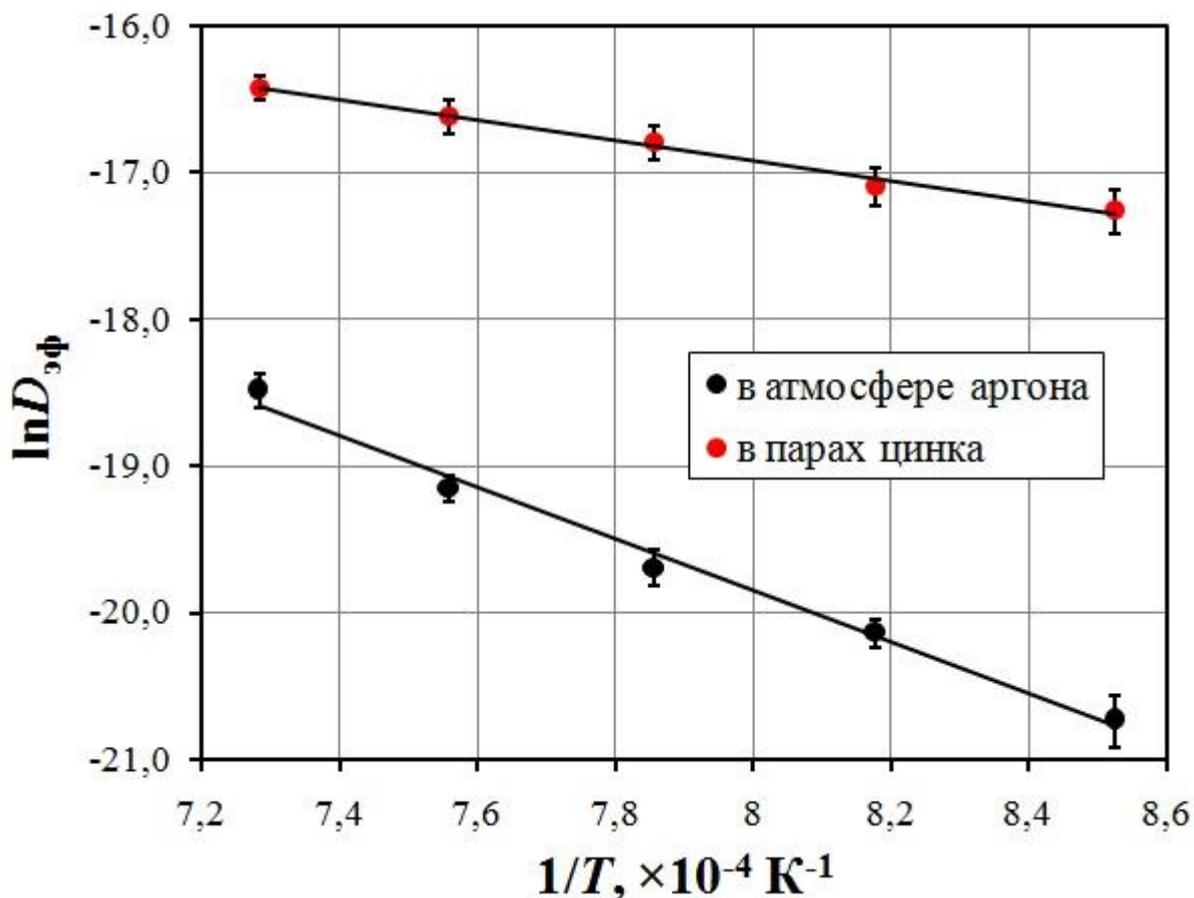
$$\sqrt{D\Delta\tau} \approx \Delta x$$

Таким образом, задавая начальные и граничные условия можно моделировать процесс диффузии в трехмерной ограниченной среде. Одной из важных особенностей данной модели является задание исходного распределения примеси в трехмерной среде и исследование эволюции распределения с течением времени [141]. На основании модели была написана программа в среде программирования MathLab. Проверка правильности работы программы проводилась на диффузионных профилях одномерной диффузии в ограниченное пространство и встречной диффузии в ограниченное пространство. Как видно из рис. 59 теоретические кривые достаточно хорошо описывают концентрационные профили как после первого, так и после второго отжига. Значения эффективного коэффициента диффузии, используемые для аппроксимации экспериментальных результатов, составили  $4.8 \times 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с и  $4.6 \times 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с для первого и второго отжига соответственно. Различие в приведенных значениях не превышает погрешности определения значений коэффициента диффузии.

### **3.3.4. Механизмы диффузии хрома в CVD-ZnSe.**

На рис. 61 представлены температурные зависимости коэффициентов диффузии ионов хрома при легировании в атмосфере аргона и парах цинка [134]. По тангенсу угла наклона прямых были определены значения энергии активации процесса диффузии. При легировании в аргоне и парах цинка энергия активации ( $E_A$ ) диффузии составила  $146 \pm 22$  кДж/моль и  $59 \pm 15$

кДж/моль, соответственно. Полученное значение энергии активации при легировании в аргоне согласуется с ранее полученным значением для CVD-ZnSe, легированного в вакууме в порошке хрома ( $E_A = 138$  кДж/моль) [10].



**Рис. 61.** Температурные зависимости коэффициента диффузии ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в CVD-ZnSe при отжиге в атмосфере аргона и парах цинка.

Увеличение коэффициента диффузии хрома на порядок при легировании в парах цинка, а также более низкую энергию активации, чем при легировании в атмосфере аргона, можно объяснить влиянием межузельного цинка на диффузию хрома. Для выбранного интервала температур наиболее вероятно два механизма диффузии ионов хрома в селениде цинка. В первом (рис. 62), вакансионном, механизме ион хрома, находящийся в узловой позиции цинка, перемещается в возникшую поблизости вакансию в катионной подрешетке [142]. Второй механизм

диффузии представляет собой совокупность нескольких процессов (рис. 63), включающих вытеснение иона хрома из узельной позиции в междуузлие собственным междузельным атомом цинка, диффузию хрома по междуузлиям, характеризующуюся более низкими значениями энергии активации, и процесс ассоциации междузельного хрома с вакансией в катионной подрешетке. Вероятность механизма с участием междузельного цинка определяется концентрацией цинка, находящегося в междуузлиях. Отжиг в парах цинка уменьшает концентрацию вакансий в катионной подрешетке, при этом возрастает концентрация цинка, расположенного в междуузлиях. Это увеличивает вероятность диффузии хрома по междуузлиям и понижает энергию активации процесса.

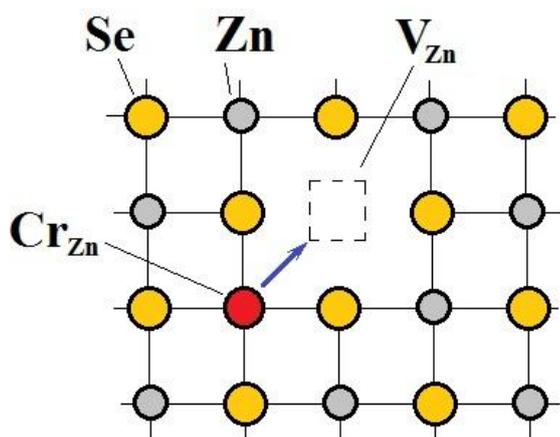


Рис. 62. Схема вакансионного механизма диффузии.

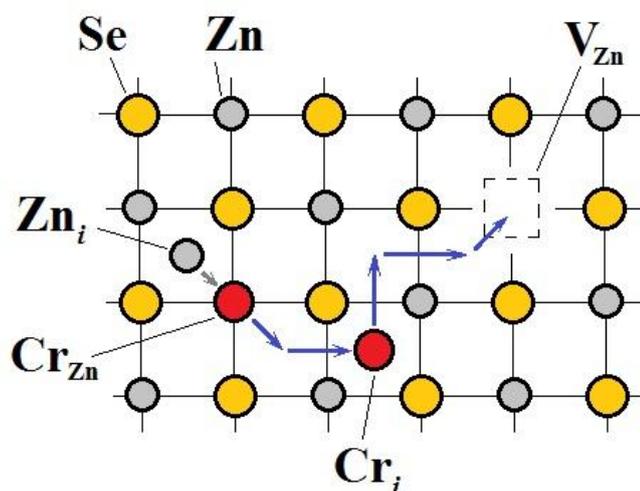


Рис. 63. Схема механизма диффузии с участием междузельного атома цинка.

На основании предложенного механизма диффузии можно объяснить высокое значение энергии активации диффузии хрома в монокристаллический селенид цинка в работе [11]. Методика диффузионного легирования в данной работе предполагала отжиг в насыщенных парах цинка. При повышении температуры отжига растет давление паров цинка и как следствие вероятность межузельной диффузии хрома с участием межузельного цинка. Это отражается в более сильной зависимости значений коэффициента диффузии от температуры и, как следствие, высоким значением энергии активации.

### 3.4. Выводы к главе.

Проведено исследование влияния температуры и атмосферы отжига на оптические свойства селенида цинка, легированного ионами  $\text{Cr}^{2+}$ , в видимой и ИК-области спектра. Найдено значение сечения поглощения ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в селениде цинка на длине волны 6.5 мкм, которое составило  $(0.4 \pm 0.1) \times 10^{-19} \text{ см}^2$ . Данное значение может быть использовано для определения больших концентраций ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в селениде цинка. Определено значение сечения поглощения ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в ZnSe на длине волны 1.908 мкм, которое составило  $(3.2 \pm 0.2) \times 10^{-19} \text{ см}^2$ , позволяющее использовать излучение YLF:Tm<sup>3+</sup>-лазера для нахождения концентрации хрома в селениде цинка.

Сравнением концентрационных профилей хрома, полученных оптическим методом и методом вторично-ионной масс-спектрометрии, показано, что весь хром, в пределах погрешности определения, в легированных кристаллах CVD-ZnSe:Cr<sup>2+</sup> в области исследуемых температур отжига 900 – 1100°C находится в степени окисления 2+.

Проведено исследование процесса твердофазной рекристаллизации CVD-ZnSe при диффузионном легировании ионами  $\text{Cr}^{2+}$  в атмосфере аргона и парах матричных компонентов. Установлен степенной характер зависимости среднего размера зерна от времени высокотемпературного отжига. Уменьшение значений показателя  $m$  в степенной зависимости

скорости роста зерен для легированного селенида цинка, по сравнению с нелегированным, свидетельствует о влиянии хрома на процесс собирательной рекристаллизации. Показано, что наиболее сильно легирующий компонент замедляет рост зерен на начальных этапах диффузионного отжига.

Определены температурные зависимости скорости твердофазной рекристаллизации при различных атмосферах отжига. Энергия активации для ZnSe составила  $307 \pm 36$  кДж/моль,  $352 \pm 41$  кДж/моль и  $260 \pm 31$  кДж/моль при отжиге в аргоне, цинке и селене, соответственно. Для легированных хромом образцов ZnSe энергия активации составила  $373 \pm 44$  кДж/моль и  $391 \pm 48$  кДж/моль при отжиге в аргоне и парах цинка соответственно.

Проведено исследование влияния атмосферы отжига на диффузию хрома в CVD-ZnSe в интервале температур  $900 - 1100^\circ\text{C}$ . Диффузионные профили, полученные по различным методикам легирования, хорошо описываются теоретическими кривыми на основании выбранных моделей диффузии. Определены значения коэффициента диффузии хрома в CVD-ZnSe в интервале температур  $900 - 1100^\circ\text{C}$  при отжиге в аргоне и парах цинка. Коэффициенты диффузии хрома для образцов, легированных в парах цинка на порядок выше значений, полученных для образцов, легированных в аргоне. На основании температурной зависимости коэффициента диффузии хрома в CVD-ZnSe определены энергии активации процесса диффузии, которые составили  $146 \pm 22$  кДж/моль и  $59 \pm 15$  кДж/моль при отжиге в аргоне и парах цинка, соответственно. Предложен механизм диффузии с участием межузельных атомов цинка, хорошо объясняющий экспериментальные данные.

## **Глава 4. Лазерная генерация на поликристаллах CVD-ZnSe:Cr<sup>2+</sup>, полученных методом высокотемпературного диффузионного легирования.**

### **4.1. Влияние средней концентрации ионов Cr<sup>2+</sup> на лазерные характеристики поликристаллов ZnSe:Cr<sup>2+</sup>.**

#### **4.1.1. Методика эксперимента.**

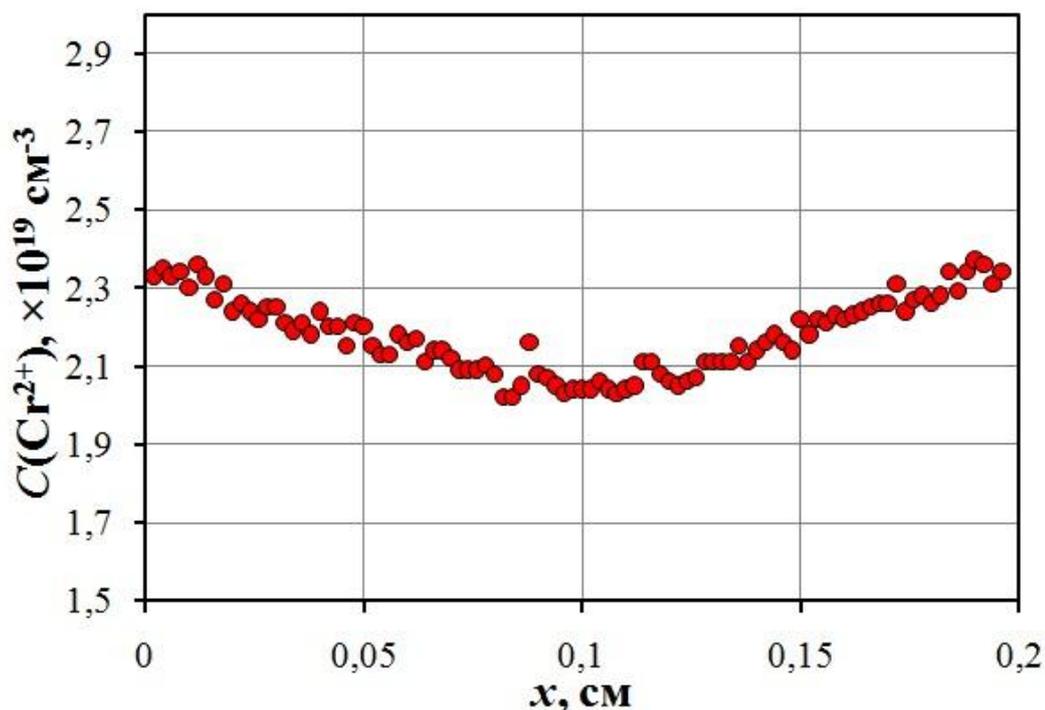
Для исследования влияния концентрации хрома на эффективность лазерной генерации необходимо было изготовить образцы ZnSe:Cr<sup>2+</sup> одинаковой геометрии, легированные в одних и тех же условиях, имеющие равномерный концентрационный профиль ионов Cr<sup>2+</sup>, при этом имеющие различное содержание ионов хрома.

Методика получения таких образцов состояла в следующем. На обе стороны образцов CVD-ZnSe в форме дисков диаметром 12 мм и толщиной 2.5 мм наносились пленки металлического хрома толщиной ~1 мкм методом электронно-лучевого испарения, образцы помещались в кварцевые ампулы, которые затем заполнялись аргоном и запаивались. Отжиг образцов проводился при температуре 1050°C и давлении инертного газа 1 атм. в течение 96 ч., после чего образцы извлекались из ампул, механически шлифовались и полировались. В результате проведенного высокотемпературного отжига концентрация ионов Cr<sup>2+</sup> в образцах была одинаковой и составляла  $2.3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при расчете на толщину образца. Для получения образцов с заданным содержанием хрома с поверхностей, на которые была нанесена пленка металла, механически удалялись слои материала, при этом концентрация хрома контролировалась по поглощению излучения образцов на длине волны 1.78 мкм. Для создания однородного распределения хрома по толщине, образцы повторно запаивались в кварцевых ампулах и отжигались при температуре 1050°C в течение 240 ч. После отжига образцы приводились к одной толщине, которая составляла 2 мм, и тщательно полировались с обеих сторон. Средняя концентрация хрома

в образцах после отжига (табл. 13) определялась по интенсивности линии поглощения 1.78 мкм, измеренной с помощью ИК-Фурье спектрометра, и литературному значению величины сечения поглощения [10]. На рис. 64 представлен концентрационный профиль образца №1, полученного по данной методике. Как видно из рисунка, концентрация ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в центре образца и на краях отличаются не более чем на 15%.

**Табл. 13.** Концентрация хрома в образцах после отжига, рассчитанная в предположении однородности распределения по образцу.

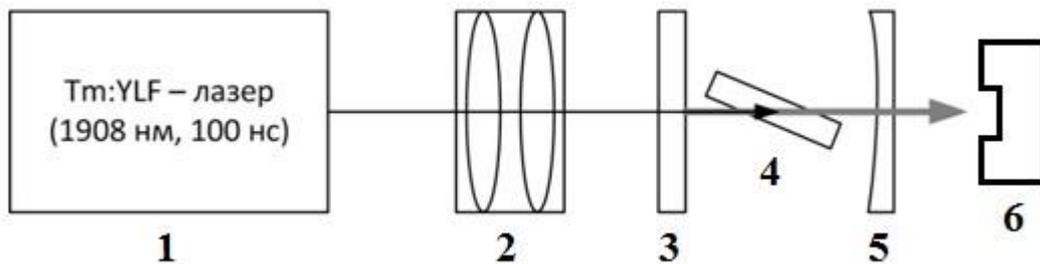
Образец	1	2	3	4	5
$C(\text{Cr}^{2+}), \text{см}^{-3}$	$2.2 \times 10^{19}$	$2.0 \times 10^{19}$	$1.9 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.1 \times 10^{19}$



**Рис. 64.** Профиль концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$ , полученный для образца №1 по методике лазерного сканирования.

Характеристики лазерной генерации на образцах  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  исследовались в коротком двухзеркальном резонаторе, при ориентации активного элемента под углом Брюстера к оптической оси для минимизирования потерь на отражение. Такая конфигурация, при

использовании выходного сферического зеркала, обеспечивала хорошую устойчивость резонатора при высоких значениях мощности накачки даже при отсутствии активного охлаждения активного элемента. В качестве лазера накачки применялся YLF:Tm<sup>3+</sup>-лазер с акустооптическим модулятором добротности, генерирующий излучение на длине волны 1908 нм в импульсно-периодическом режиме с частотой 3 кГц и длительностью импульсов около 100 нс.



**Рис. 65.** Схема экспериментальной установки: 1 – YLF:Tm<sup>3+</sup>-лазер накачки, 2 – фокусирующая оптика, 3 – глухое зеркало резонатора ZnSe:Cr<sup>2+</sup>-лазера, 4 – активный элемент ZnSe:Cr<sup>2+</sup>, 5 – выходное зеркало резонатора ZnSe:Cr<sup>2+</sup>-лазера, 6 – измеритель мощности Thorlabs S314C.

Излучение YLF:Tm<sup>3+</sup>-лазера (1) с помощью системы линз (2) фокусировалось внутрь образца ZnSe:Cr<sup>2+</sup> (4) в пятно диаметром около 600 мкм (рис. 65). Оптический резонатор был образован плоским дихроичным зеркалом (3) и сферическим зеркалом (5) с радиусом кривизны  $R = 300$  мм и коэффициентом пропускания в полосе генерации около 20%. Полная длина резонатора составляла 30 мм. Контроль средней мощности генерации осуществлялся с помощью теплового измерителя мощности Thorlabs S314C. Измерение спектров генерации проводилось с помощью автоматизированного стенда на базе двухпроходного монохроматора Solar M833 и системы сбора и обработки данных National Instruments + LabView.

#### 4.1.2. Влияние концентрации хрома на эффективность лазерной генерации.

На рис. 66 представлены графики зависимости мощности генерации от мощности накачки. Как видно из рисунка выходная мощность излучения линейно зависит от мощности накачки, таким образом, эффект образования тепловой линзы в активной среде в условиях нашего эксперимента не наблюдался. На рис. 67 показана зависимость эффективности генерации от средней концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$  [143]. Как видно из рисунка, зависимость носит экстремальный характер и имеет максимум при концентрации ионов хрома  $1.9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

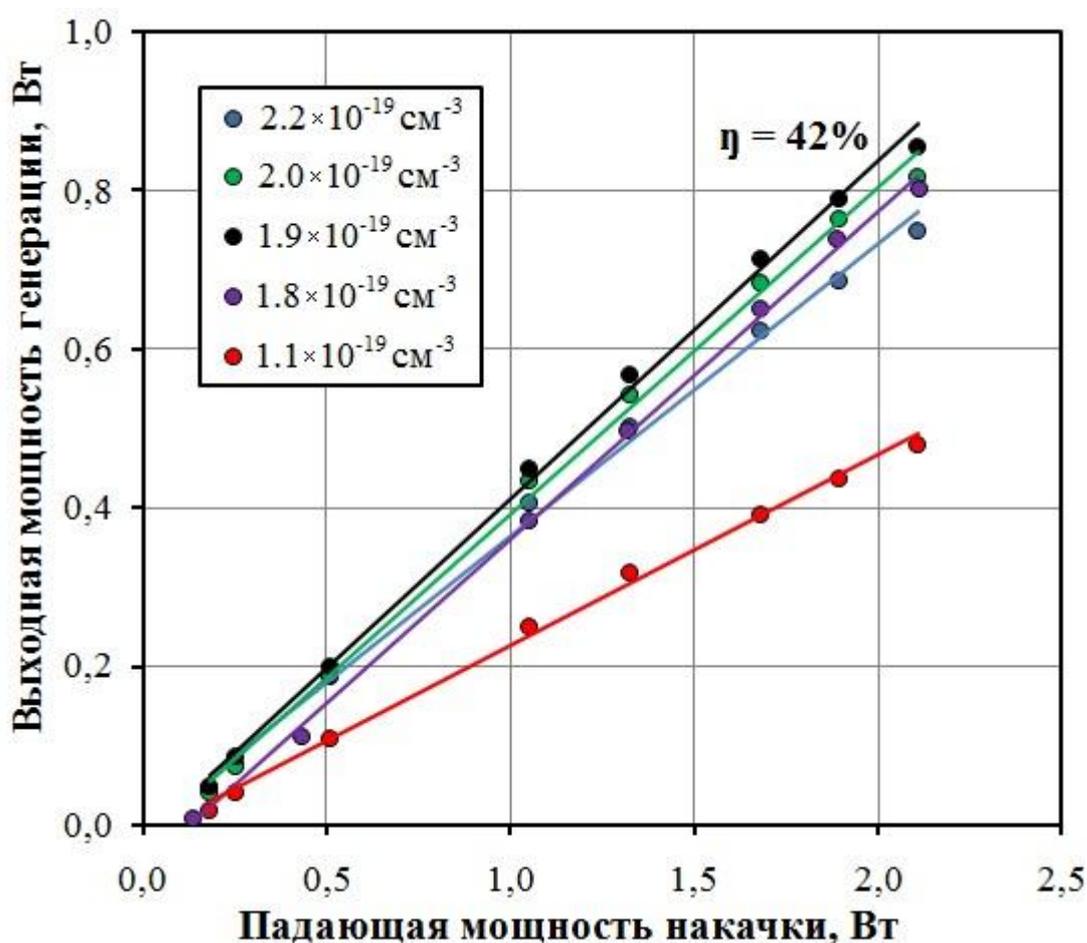
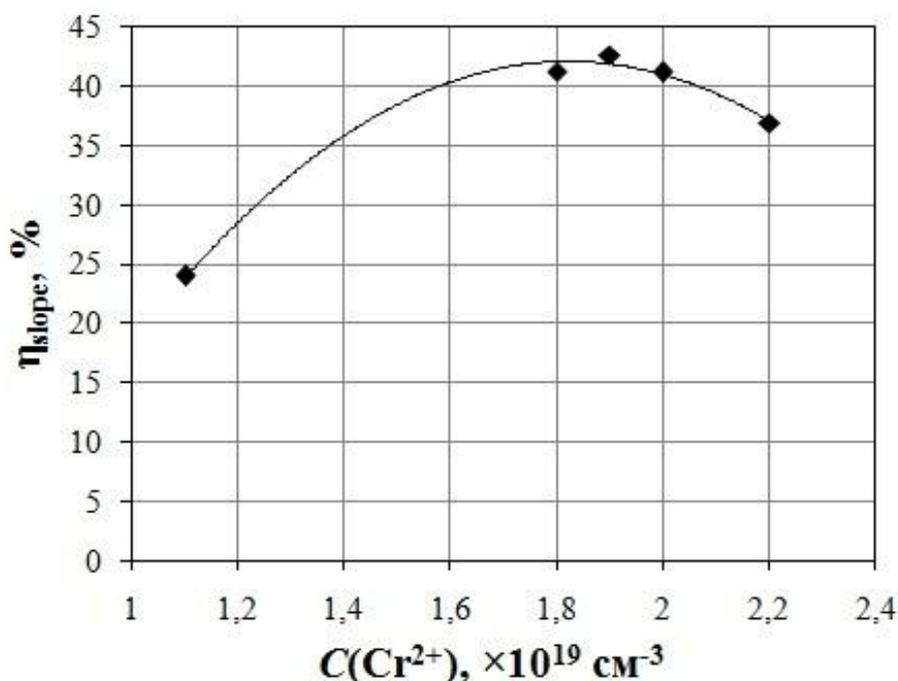


Рис. 66. Зависимость мощности генерации от падающей на кристалл мощности накачки.



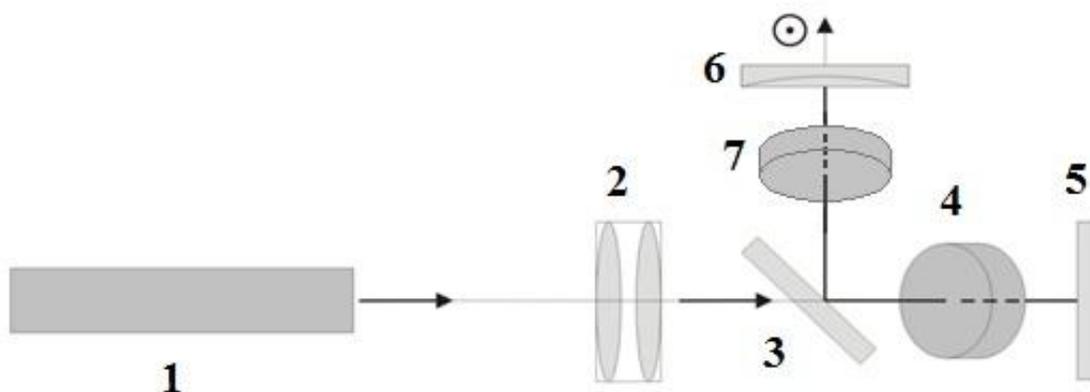
**Рис. 67.** Зависимость эффективности генерации по падающей мощности накачки от концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в образцах.

#### 4.2. Полученные результаты по лазерной генерации на CVD-ZnSe:Cr<sup>2+</sup>.

Проведенные исследования влияния концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$  на эффективность лазерной генерации позволили определить оптимальное содержание ионов хрома в CVD-ZnSe. Эта информация была необходима для оптимизации условий диффузионного легирования CVD-ZnSe, ионами  $\text{Cr}^{2+}$  и разработки высокоэффективных ZnSe:Cr<sup>2+</sup>-лазеров.

Была изготовлена опытная партия образцов CVD-ZnSe:Cr<sup>2+</sup> и исследованы генерационные характеристики ZnSe:Cr<sup>2+</sup>-лазеров в импульсно-периодическом режиме генерации. Использование Г-образного резонатора (рис. 68) обеспечило хорошее согласование области накачки с основной модой резонатора (диаметр  $\sim 500\div 600$  мкм) в возможном диапазоне значений тепловой линзы (с фокусным расстоянием от 30 до 300 см), наводимой в активном элементе [144]. Образец CVD-ZnSe, с содержанием ионов хрома  $C(\text{Cr}^{2+})=1,9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , был закреплен в медной оправке без дополнительного охлаждения и ориентирован в схеме резонатора под углом Брюстера. Резонатор формировался зеркалами 3, 5 и 6. Плоское зеркало 5 имело

высокий коэффициент отражения на длинах волн 1.9–2.5 мкм (не менее 99.5%), что позволяло увеличить долю поглощенной мощности накачки за счет двойного прохода пучка накачки через активный элемент. Дихроичное зеркало 3 имело высокое отражение в диапазоне 2.1-2.5 мкм ( $\approx 99\%$  для вертикальной поляризации) и высокий коэффициент пропускания на длине волны накачки ( $\approx 90\%$ ). Перестройка спектра генерации осуществлялась с помощью дисперсионного фильтра Лию, помещенного между зеркалами 3 и 6 [144].

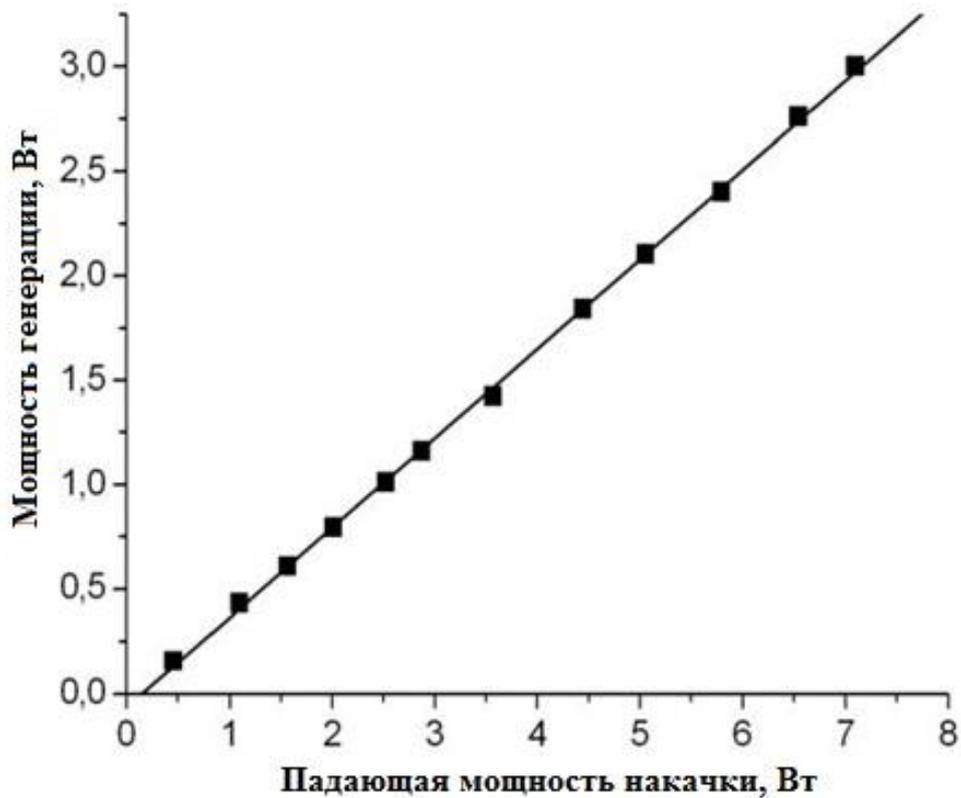


**Рис. 68.** Схема экспериментальной установки: 1 – YLF:Tm<sup>3+</sup>-лазер (1908 нм), 2 – система линз, 3 – дихроичное зеркало, 4 – активный элемент из ZnSe:Cr<sup>2+</sup>, 5 – «глухое» зеркало, 6 – выходное зеркало, 7 – фильтр Лию.

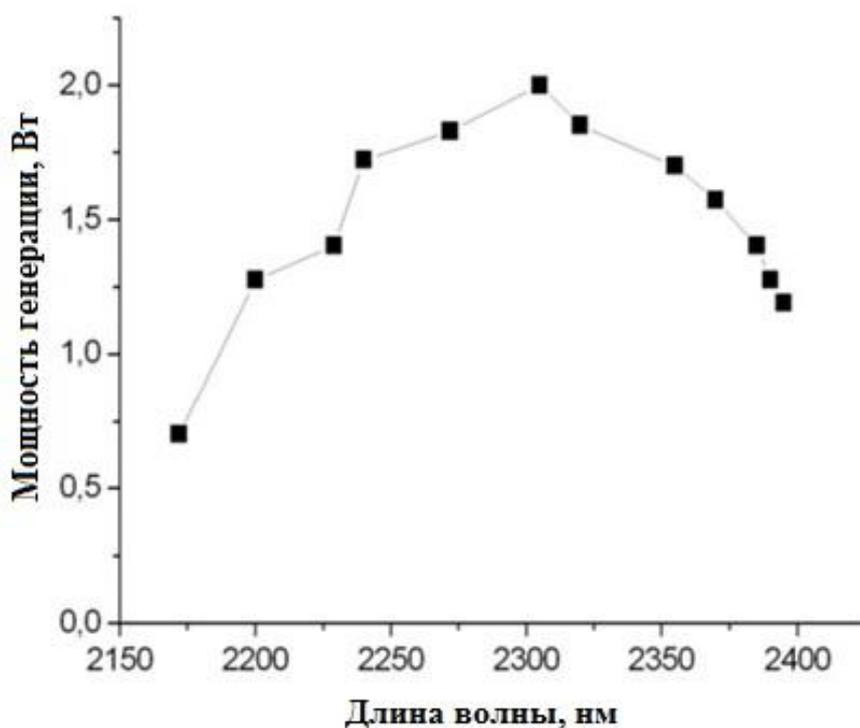
На рис. 69 представлена зависимость мощности генерации от падающей на кристалл мощности накачки, полученная на образце CVD-ZnSe:Cr<sup>2+</sup>. Порог генерации составлял  $\sim 0.2$  Вт. При мощности накачки  $P_{\text{pump}} \approx 7.9$  Вт (с учетом потерь на дихроичном зеркале) средняя мощность генерации имела величину  $P_{\text{gen}} \approx 3$  Вт [144].

Помимо потерь на дихроичном зеркале значительная часть мощности накачки ( $\sim 25\%$ ) терялась при отражении излучения от входного торца активного элемента. При этом поглощение мощности накачки в образце ZnSe:Cr<sup>2+</sup>, составляло  $\sim 70\%$ . Полный КПД лазера при коэффициенте

пропускания выходного зеркала  $\sim 20\%$  составил  $\eta \sim 38\%$ , что соответствовало дифференциальной эффективности по поглощенной мощности  $\eta_{\text{abs}} \sim 75\%$ . При средней мощности  $P_{\text{gen}} \approx 3$  Вт длительность импульса генерации ZnSe:Cr<sup>2+</sup> лазера равнялась  $\Delta t_{\text{gen}} \approx 40$  нс, что соответствует импульсной мощности генерации  $P_{\text{puls}} \approx 25$  кВт с энергией в импульсе  $E \approx 1$  мДж. Использование фильтра Лию, обеспечило перестройку длины волны генерации в диапазоне  $\Delta \lambda \approx 2170 \div 2400$  нм с шириной линии  $\delta \lambda \approx 10 \div 15$  нм (рис. 70) [144-146].



**Рис. 69.** Зависимость средней мощности генерации лазера на ZnSe:Cr<sup>2+</sup> от падающей мощности YLF:Tm<sup>3+</sup>-лазера накачки.



**Рис. 70.** Перестроечная кривая лазерной генерации на ZnSe:Cr<sup>2+</sup>.

#### 4.3. Выводы к главе.

На основании разработанной методики легирования изготовлены оптические элементы, которые были использованы в качестве активной среды для ZnSe:Cr<sup>2+</sup>-лазеров. Показано, что зависимость эффективности генерации по поглощенной мощности от средней концентрации ионов хрома носит экстремальный характер с максимальным значением ~75% при концентрации ионов хрома  $1.9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Продемонстрирована перестройка длины волны генерации в диапазоне 2170–2400 нм с шириной линии 10–15 нм.

## Выводы

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

аргона и парах матричных компонентов. Установлен степенной характер зависимости среднего размера зерна от времени высокотемпературного отжига. Уменьшение показателя  $n$  в степенной зависимости скорости роста зерен для легированного селенида цинка, по сравнению с нелегированным, свидетельствует о влиянии хрома на процесс собирательной рекристаллизации. Показано, что наиболее сильно легирующий компонент замедляет рост зерен на начальных этапах диффузионного отжига.

6. Определены температурные зависимости скорости твердофазной рекристаллизации при различных атмосферах отжига. Энергия активации для ZnSe составила  $307 \pm 36$  кДж/моль,  $352 \pm 41$  кДж/моль и  $260 \pm 31$  кДж/моль при отжиге в аргоне, цинке и селене, соответственно. Для легированных хромом образцов ZnSe энергия активации составила  $373 \pm 44$  кДж/моль и  $391 \pm 48$  кДж/моль при отжиге в аргоне и парах цинка соответственно.
7. На основании разработанной методики легирования изготовлены оптические элементы, которые были использованы в качестве активной среды для ZnSe:Cr<sup>2+</sup>-лазеров. Показано, что зависимость эффективности генерации по поглощенной мощности от средней концентрации ионов хрома носит экстремальный характер с максимальным значением  $\sim 75\%$  при концентрации ионов хрома  $1.9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

## Список литературы.

1. Sorokina, I. T. Cr<sup>2+</sup>-doped II–VI materials for lasers and nonlinear optics / I. T. Sorokina // *Optical Materials*. – 2004. – Vol. 26. – P. 395–412.
2. Demianiuk, M. Growth of Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se and Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se mixed crystals / M. Demianiuk // *Mat. Res. Bull.* – 1990. – Vol. 25. – P. 337–342.
3. Mierczyk, Z. ZnSe:Co<sup>2+</sup> crystals as saturable absorbers for laser applications / Z. Mierczyk, A. Majchrowski, I. V. Kityk // *Solid State Crystals 2002: Crystalline Materials for Optoelectronics. Proceedings of SPIE*. – 2003. – Vol. 5136. – P 31–35.
4. Komar, V. K. ZnSe:Cr<sup>2+</sup> laser crystals grown by Bridgman method / V. K. Komar // *Functional materials*. – 2009. – Vol. 16, № 2. – P. 192–196.
5. Ching-Hua Su. Vapor growth and characterization of Cr-doped ZnSe crystals / Ching-Hua Su // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – Vol. 207. – P. 35–42.
6. Vapour growth and doping of ZnSe single crystals / Yu. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, A. S. Nasibov, P. V. Shapkin // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – Vol. 197. – P. 449–454.
7. Vapour growth of II-VI single crystals doped by transition metals for mid-infrared lasers / V. A. Akimov, M. P. Frolov, Yu. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, A. I. Landman, Yu. P. Podmar'kov, A. A. Voronov // *Phys. Status Solidi (c)*. – 2006. – Vol. 3, № 4. – P. 1213–1216.
8. CW single-frequency tunable, CW multi-watt polycrystalline, and CW hot-pressed-ceramic Cr<sup>2+</sup>:ZnSe lasers / I. S. Moskalev, V. V. Fedorov, S. B. Mirov // *Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) OSA, Baltimore, Maryland, United States, 6 – 11 may, 2007*. – P. CTuN6.
9. Cr:ZnS/Se ceramics and laser properties: for Mid-Infrared lasers / B. Jiang, Y. Peng, M. Chen, L. Zhang, Y. Dai, Y. Leng, Y. Pan, B. Yao // *9<sup>th</sup> Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications, Daejeon, Korea, 2 – 6 Dec. 2013*.

10. Thermal diffusion of  $\text{Cr}^{2+}$  in bulk ZnSe / J-O. Ndap, K. Chattopadhyay, O. O. Adetunji, D. E. Zelmon, A. Burger // *Journal of Crystal Growth*. – 2002. – Vol. 240. – P. 176–184.
11. Оптическое поглощение и диффузия хрома в монокристаллах ZnSe / Ю. Ф. Ваксман, В. В. Павлов, Ю. А. Ницук, Ю. Н. Пуртов, А. С. Насибов, П. В. Шапкин // *Физика и техника полупроводников*. – 2005. – Т. 39, № 4. – С. 401–404.
12. Demirbas, U. Synthesis and characterization of diffusion-doped  $\text{Cr}^{2+}$ :ZnSe and  $\text{Fe}^{2+}$ :ZnSe / U. Demirbas, A. Sennaroglu, M. Somer // *Optical Materials*. – 2006. – Vol. 28. – P. 231–240.
13. Progress in Cr and Fe doped ZnS/Se mid-IR CW and femtosecond lasers / S. Vasilyev, I. Moskalev, M. Mirov, V. Smolski, D. Martyshkin, V. Fedorov, S. Mirov, V. Gapontsev // *Proc. SPIE 10193, Ultrafast Bandgap Photonics II*, 8 May 2017. – P. 101930U.
14.  $\text{Cr}^{2+}$ -doped II-VI crystals: new widely tunable, room-temperature mid-IR lasers / R. H. Page, L. D. DeLoach, G. D. Wilke, S. A. Payne, R. J. Beach, W. F. Krupke // *8<sup>th</sup> Annual Meeting Conference Proceedings (LEOS)*, San Francisco, Calif., Oct. 30 – Nov. 2, 1995. – IEEE. 1995. – Vol. 1. – P. 449–450.
15. *OSA Trends in Optics and Photonics* / R. H. Page, L. D. DeLoach, K. I. Schaffers, F. D. Patel, R. L. Beach, S. A. Payne, W. F. Krupke, edited by S. A. Payne, C. R. Pollock. – Optical Society of America. Washington, DC. – 1996. – Vol. 1. – P. 130.
16. Пат. 5541948 США, МКИ H01S 3/16. Transition-metal doped sulphide, selenide, and telluride laser crystal and lasers / W. F. Krupke, R. H. Page, L. D. DeLoach, S. A. Payne. – №346457; заявлено 28.11.1994; опубл. 30.07.1996. – 7 с.
17. Transition metal-doped zinc chalcogenides: spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media / L. D. DeLoach, R. H. Page, G.

- D. Wilke, S. A. Payne, W. P. Krupke // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1996. – Vol. 32, № 6. – P. 885–895.
18. Cr<sup>2+</sup>-doped zinc chalcogenides as efficient, widely tunable mid-infrared lasers / R. H. Page, K. I. Schaffers, L. D. DeLoach, G. D. Wilke, F. D. Patel, J. B. Tassano, S. A. Payne, W. F. Krupke, K.-T. Chen, A. Burger // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1997. – Vol. 33, № 4. – P. 609–619.
  19. Continuous-wave broadly tunable Cr<sup>2+</sup>:ZnSe laser / G. J. Wagner, T. J. Carrig, R. H. Page, K. I. Schaffers, J. Ndap, X. Ma, A. Burger // Optics Letters. – 1999. – Vol. 24, № 1. – P. 19–21.
  20. Efficient laser operation and continuous-wave diode pumping of Cr<sup>2+</sup>:ZnSe single crystals / A. V. Podlipensky, V. G. Shcherbitsky, N. V. Kuleshov, V. I. Levchenko, V. N. Yakimovich, M. Mond, E. Heumann, G. Huber, H. Kretschmann, S. Kück // Appl. Phys. B. – 2001. – Vol. 72. – P. 253–255.
  21. OSA Trends in Optics and Photonics / M. Mond, E. Heumann, G. Huber, H. Kretschmann, S. Kuck, A. V. Podlipensky, V. G. Shcherbitsky, N. V. Kuleshov, V. I. Levchenko, V. N. Yakimovich, edited by S. Payne and C. Marshall. – OSA Advances in Solid State Lasers. – 2001. – Vol. 46. – P. 162–165.
  22. Kück, S. Spectroscopy and laser characteristics of Cr-doped chalcogenide crystals — overview and recent results / S. Kück // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 341. – P. 28–33.
  23. Эффективная лазерная генерация на кристалле Cr<sup>2+</sup>:ZnSe, выращенном из паровой фазы / В. И. Козловский, Ю. В. Коростелин, Ю. П. Ландман, А. И. Подмарьков, М. П. Фролов // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33, № 5. – С. 408–410.
  24. Moskalev, I. S. Multiwavelength mid-IR spatially-dispersive CW laser based on polycrystalline Cr<sup>2+</sup>:ZnSe / I. S. Moskalev, S. B. Mirov, V. V. Fedorov // Optics Express. – 2004. – Vol. 12, № 20. – P. 4986–4992.

25. Sorokina, I. T. Crystalline lasers, solid state mid-infrared laser sources / I. T. Sorokina, edited by I. T. Sorokina and K. L. Vodopyanov. – Springer Topics in Applied Physics. – 2004. – Vol. 89. – P. 255–349.
26. Single-frequency Cr:ZnSe laser / G. J. Wagner, B. G. Tiemann, W. J. Alford, T. J. Carrig // OSA Advanced Solid-State Photonics, Santa Fe, New Mexico, US, 1 – 4 Feb. 2004. – P. WB12.
27. Chromium-doped chalcogenide lasers / T. J. Carrig, G. J. Wagner, W. J. Alford, A. Zakel, edited by A. Sennaroglu, J. Fujimoto, and A. R. Pollock – SPIE Solid State lasers and Amplifiers. – 2004. – Vol. 5460. – P. 74–82.
28. Spectral kinetic properties and lasing characteristics of diode-pumped Cr<sup>2+</sup>:ZnSe single crystals / V. É. Kisel', V. G. Shcherbitsky, N. V. Kuleshov, V. I. Konstantinov, V. I. Levchenko, E. Sorokin, I. Sorokina // Optics and Spectroscopy. – 2005. – Vol. 99, № 4. – P. 663–667.
29. Laser oscillation at 2.4 μm from Cr<sup>2+</sup> in ZnSe optically pumped over Cr ionization transitions / A. Gallian, V. V. Fedorov, J. Kernal, S. B. Mirov // Advanced Solid-State Photonics OSA (ASSP), Vienna, Austria, 6 – 9 Feb. 2005. – P. MB12.
30. Hot-pressed ceramic Cr<sup>2+</sup>:ZnSe gain-switched laser / A. Gallian, V. V. Fedorov, S. B. Mirov, V. V. Badikov, S. N. Galkin, E. F. Voronkin, A. I. Lalayants // Optics Express. – 2006. – Vol. 14, № 24. – P. 11694–11701.
31. Demirbas, U. Intracavity-pumped Cr<sup>2+</sup>:ZnSe laser with ultrabroad tuning range between 1880 and 3100 nm / U. Demirbas, A. Sennaroglu // Optics Letters. – 2006. – Vol. 31, № 15. – P. 2293–2295.
32. ZnSe:Cr<sup>2+</sup> coherently pumped laser / P. Koranda, H. Jel'ínkova, J. Sulc, M. Nemeč, M. E. Doroshenko, T. T. Basiev, V. K. Komar, M. B. Kosmyna // Optical Materials. – 2007. – Vol. 30, № 1. – P. 149–151.
33. Recent progress in transition-metal-doped II–VI mid-IR lasers / S. Mirov, V. Fedorov, I. Moskalev, D. Martyshkin // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. – 2007. – Vol. 13, № 3. – P. 810–822.

34. Cr:ZnSe laser crystal grown by Bridgeman technique: characteristics and laser performance / P. Koranda, H. Jelínková, J. Šulc, M. Němec, M. E. Doroshenko, T. T. Basiev, V. K. Komar, A. S. Gerasimenko, V. M. Puzikov // Proc. SPIE, Solid State Lasers XVI: Technology and Devices, –2007. – Vol. 6451. –P. 64510M.
35. Sorokina, I. Chirped-mirror dispersion controlled femtosecond Cr:ZnSe laser / I. Sorokina, E. Sorokin // OSA Advanced Solid-State Photonics (ASSP), Vancouver, Canada, 28 – 31 Jan. 2007. – P. WA7.
36. Moskalev, I. S. Tunable, single-frequency, and multi-watt continuous-wave Cr<sup>2+</sup>:ZnSe lasers / I. S. Moskalev, V. V. Fedorov, S. B. Mirov // Optics Express. – 2008. – Vol. 16, № 6. –P. 4145–4153.
37. Mid-infrared Cr<sup>2+</sup>:ZnSe random powder lasers / C. Kim, D. V. Martyshkin, V. V. Fedorov, S. B. Mirov // Optics Express. – 2008. – Vol. 16, №7. – P. 4952–4959.
38. Laser action in bulk Cr:ZnSe crystals / P. Koranda, H. Jelínková, M. Němec, J. Šulc, M. E. Doroshenko, T. T. Basiev, V. K. Komar, A. S. Gerasimenko, V. M. Puzikov, V. V. Badikov, D. V. Badikov // Proc. SPIE, Solid State Lasers and Amplifiers III. – 2008. – Vol. 6998. – P. 69980R.
39. Semiconductor disk laser pumped Cr<sup>2+</sup>:Chalcogenide lasers / N. Hempler, J.-M. Hopkins, B. Rösener, N. Schulz, M. Rattunde, J. Wagner, U. N. Roy, A. Burger, D. Burns // OSA Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), San Jose, California, US, 4 – 9 May 2008. – P. CFW2.
40. 12-Watt CW polycrystalline Cr<sup>2+</sup>:ZnSe laser pumped by Tm-fiber laser / I. S. Moskalev, V. V. Fedorov, S. B. Mirov, P. A. Berry, K. L. Schepler // OSA Advanced Solid State Photonics (ASSP), Denver, Colorado, US, 1 – 4 Feb. 2009. – P. WB30.
41. Chromium-doped zinc selenide gain media: From synthesis to pulsed mid-infrared laser operation / A. Sennaroglu, U. Demirbas, H. Cankaya, N. Cizmeciyan, A. Kurt, M. Somer // Proc. SPIE, Optical Components and Materials VII, – 2010. – Vol. 7598. – P. 75981B.

42. Erbium fiber laser-pumped continuous-wave microchip  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$  and  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  lasers / S. B. Mirov, V. V. Fedorov, K. Graham, I. Moskalev, V. Badikov, V. Panyutin // *Optics Letters*. – 2002. – Vol. 27, № 11. – P. 909–911.
43. CW and pulsed  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$  and  $\text{ZnSe}$  microchip lasers / S. B. Mirov, V. V. Fedorov, K. Graham, I. S. Moskalev, V. V. Badikov, V. Panutin. // *OSA Trends in Optics and Photonics, Washington DC*. – 2002. – Vol. 73. – P. 120–121.
44. Импульсные  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ - и  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазеры среднего ИК диапазона с накачкой неодимовыми лазерами с модуляцией добротности и сдвигом частоты излучения с помощью ВКР / К. Грэхэм, В. В. Федоров, С. Б. Милов, М. Е. Дорошенко, Т. Т. Басиев, Ю. В. Орловский, В. В. Осико, В. В. Бадилов, В. Л. Панютин // *Квантовая электроника*. – 2004. – Т. 34, № 1. – С. 8–14.
45. Room-temperature, mid-infrared  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  and  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$  random powder lasers / C. Kim, D. V. Martyshkin, V. V. Fedorov, S. B. Mirov // *SPIE Solid State Lasers XVII: Technology and Devices*. – 2008. – Vol. 6871. – P. 68712R.
46. Chromium doped  $\text{ZnSe}$  and  $\text{ZnS}$  gain media for optically and electrically pumped mid-IR lasers / C. Kim, J. M. Peppers, D. V. Martyshkin, V. V. Fedorov, S. B. Mirov // *SPIE Solid State Lasers XVIII: Technology and Devices*. – 2009. – Vol. 7193. – P. 71932R.
47. Progress in  $\text{Cr}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  doped mid-IR laser materials / S. Mirov, V. Fedorov, I. Moskalev, D. Martyshkin, C. Kim // *Laser & Photon*. – 2010. – Rev. 4, № 1. – P. 21–41.
48. Progress in mid-IR lasers based on Cr and Fe doped II-VI chalcogenides / S. Mirov, V. Fedorov, D. Martyshkin, I. Moskalev, M. Mirov, S. Vasilyev // *IEEE. J. of Selected Topics in QE*. – 2015. – Vol. 21, № 1. – P. 1601719.

49. Zunger, A. Electronic structure of 3d transition-atom impurities in semiconductors / A. Zunger // *Solid State Physics*. – 1986. – Vol. 39. – P. 275–464.
50. Near and far infrared absorption in Cr doped ZnSe / J. T. Vallin, G. A. Slack, S. Roberts, A. E. Hughes // *Solid State Communications*. – 1969. – Vol. 7, № 17. – P. 1211–1214.
51. Vallin, J. T. Infrared absorption in some II-VI compounds doped with Cr / J. T. Vallin, G. A. Slack, S. Roberts // *Physical Review B*. – 1970. – Vol. 2, № 11. – P. 4313–4333.
52. Title, R. S. Electron paramagnetic resonance spectra of  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Mn}^{++}$ , and  $\text{Fe}^{3+}$  in cubic ZnS / R. S. Title // *Phys. Rev.* – 1963. – Vol. 131. – P. 623.
53. Title, R. S. Paramagnetic-resonance spectra of the  $3d^5$  configuration of chromium in ZnSe and ZnTe / R. S. Title // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 133. – P. A1613.
54. Goetz, G. Jahn-Teller interaction at  $\text{Cr}^{2+}$  ( $d^4$ ) centres in tetrahedrally coordinated II-VI lattices studied by optical spectroscopy / G. Goetz, H. Zimmermann, H.-J. Schulz // *Z. Phys. B*. – 1993. – Vol. 91, № 4. – P. 429–436.
55. Absorption and photoluminescence spectroscopy of diffusion-doped ZnSe: $\text{Cr}^{2+}$  / C. I. Rablau, J.-O. Ndap, X. Ma, A. Burger, N. C. Giles // *J. of Electr. Mater.* – 1999. – Vol. 28, № 6. – P. 678–682.
56. Grebe, G.  $\text{Cr}^{2+}$  excitation levels in ZnSe and ZnS / G. Grebe, G. Roussos, H.-J. Schulz // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1976. – Vol. 9, № 24. – P. 4511.
57. Fazzio, A. Many-electron multiplet effects in the spectra of 3d impurities in heteropolar semiconductors / A. Fazzio, M. J. Caldas, A. Zunger // *Phys. Rev. B*. – 1984. – Vol. 30. – P. 3430.
58. Influence of annealing medium on photoluminescence and optical properties of ZnSe:Cr crystals / G. Colibaba, M. Caraman, I. Evtodiev, E. Goncarencu, D. Nedeoglo, N. Nedeoglo // *J. of Luminescence*. – 2014. – Vol. 145. – P. 237–243.

59. Preparation conditions of chromium doped ZnSe and their infrared luminescence properties / A. Burger, K. Chattopadhyay, J.-O. Nday, X. Ma, S. H. Morgan, C. I. Rablau, C.-H. Su, S. Feth, R. H. Page, K. I. Schaffers, S. A. Payne // *J. of Crystal Growth*. – 2001. – Vol. 225, № 2-4. – P. 249–256.
60. Electrical and luminescence properties of (CdZn)Te single crystals prepared by the vertical gradient freezing method / P. Höschl, Yu. M. Ivanov, E. Belas, J. Franc, R. Grill, D. Hlidek, P. Moravec, M. Zvara, H. Sitter, A. Toth // *J. Cryst. Growth*. – 1998. – Vol. 184/185. – P. 1039–1043.
61. Growth and characterization of twin-free ZnSe single crystals by the vertical Bridgman method / T. Fukuda, K. Umetsu, P. Rudolph, H. J. Koh, S. Iida, H. Uchiki, N. Tsuboi // *J. Cryst. Growth*. – 1996. – Vol. 161. – P. 45–50.
62. Omino, A. Bridgman growth of ZnSe crystals with a PBN crucible sealed in a molybdenum capsule / A. Omino, T. Suzuki // *J. Cryst. Growth*. – 1992. – Vol. 117. – P. 80–84.
63. Kikuma, I. Direct observation of the 3C-2H transformation in ZnSe by high-temperature x-ray diffraction / I. Kikuma, M. Furukoshi // *J. Cryst. Growth*. – 1985. – Vol. 71. – P. 136–140.
64. Growth of ZnSe crystals from the melt under Zn partial pressure / I. Kikuma, A. Kikuchi, M. Yageta, M. Sekine, M. Furukoshi // *J. Crystal Growth*. – 1989. – Vol. 98. – P. 302–308.
65. Kikuma, I. Growth and properties of ZnSe crystals by a modified Bridgman method / I. Kikuma, M. Matsuo, T. Komuro // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 30. – P. 2718.
66. Udono, H. Dependence of lattice parameter of melt-grown ZnSe on Zn partial pressure during in situ annealing / H. Udono // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – Vol. 197. – P. 466–470.
67. Wang, J. F. Melt growth of twin-free ZnSe single crystals / J. F. Wang, A. Omino, M. Isshiki // *J. Cryst. Growth*. – 2000. – Vol. 214/215. – P. 875–879.

68. Wang, J. F. Growth and conductive type control of ZnSe single crystals by vertical Bridgman method / J. F. Wang, A. Omino, M. Isshiki // *J. Cryst. Growth.* – 2001. – Vol. 229. – P. 69–73.
69. Гаврищук, Е.М. Поликристаллический селенид цинка для инфракрасной оптики / Е. М. Гаврищук // *Неорганические материалы.* – 2003. – Т. 39, № 9. – С. 1–19.
70. Лазерные характеристики кристалла Fe:ZnSe в диапазоне температур 85–250 К / А. А. Воронов, В. И. Козловский, Ю. В. Коростелин, А. И. Ландман, Ю. П. Подмарьков, М. П. Фролов // *Квантовая электроника.* – 2005. – Т. 35, № 9. – С. 809–812.
71. Эффективная лазерная генерация кристалла Fe<sup>2+</sup>:ZnSe при комнатной температуре / В. А. Акимов, А. А. Воронов, В. И. Козловский, Ю. В. Коростелин, А. И. Ландман, Ю. П. Подмарьков, М. П. Фролов // *Квантовая электроника.* – 2006. – Т. 36, № 4. – С. 299–301.
72. Пассивный затвор на основе монокристалла Fe<sup>2+</sup>:ZnSe для модуляции добротности лазеров трехмикронного диапазона / А. А. Воронов, В. И. Козловский, Ю. В. Коростелин, А. И. Ландман, Ю. П. Подмарьков, В. Г. Полушкин, М. П. Фролов // *Квантовая электроника.* – 2006. – Т. 36, № 1. – С. 1–2.
73. Roussos, G. Luminescent Ni<sup>+</sup> centres and changes of the charge state of nickel ions in ZnS and ZnSe / G. Roussos // *Z. Phys. B - Condensed Matter.* – 1983. – Vol. 53. – P. 95–107.
74. Hartmann, H. Studies on the vapour growth of ZnS, ZnSe and ZnTe single crystals / H. Hartmann // *J. Cryst. Growth.* – 1977. – Vol. 42. – P. 144–149.
75. Growth of ZnSe single crystals / C. S. Fang, Q. T. Gu, J. Q. Wei, Q. W. Pan, W. Shi, J. Y. Wang // *Journal of Crystal Growth.* – 2000. – Vol. 209. – P. 542–546.
76. Prior, A. C. Growth from the vapor of large single crystals of lead selenide of controlled composition / A. C. Prior // *J. Electrochem. Soc.* – 1961. – Vol. 108. – P. 82–87.

77. Tamura, H. Se and Zn vapor pressure control in ZnSe single crystal growth by the sublimation method / H. Tamura // *Journal of Crystal Growth*. – 2000. – Vol. 209. – P. 675–682.
78. Korostelin, Yu. V. Vapour growth of II-VI solid solution single crystals by contact-free technique / Yu. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky // *J. Alloys Compd.* – 2004. – Vol. 371. – P. 25–30.
79. Room-temperature tunable mid-infrared lasers on transition-metal doped II-VI compound crystals grown from vapor phase / V. I. Kozlovsky, V. A. Akimov, M. P. Frolov, Yu. V. Korostelin, A. I. Landman, V. P. Martovitsky, V. V. Mislavskii, Yu. P. Podmar'kov, Ya. K. Skasyrsky, A. A. Voronov // *Phys. Status Solidi (b)*. – 2010. – Vol. 247, № 6. – P. 1553–1556.
80. CVD-grown Fe<sup>2+</sup>:ZnSe polycrystals for laser applications / K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk, V. B. Ikonnikov, S. Yu. Kazantsev, I. G. Kononov, S. A. Rodin, D. V. Savin, A. A. Sirotkin, N. A. Timofeeva // *Laser Phys. Lett.* – 2017. – Vol. 14. – P. 055805.
81. Получение керамических материалов спеканием измельчённого базальта / С. В. Фомичев, Н. П. Дергачева, А. В. Стеблевский, В. А. Кренев // *Журнал Химическая технология*. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 106–110.
82. Rappalardo, R. Absorption spectra of transition ions in CdSe crystals / R. Rappalardo, R. D. Dietz // *Phys. Rev.* – 1961. – Vol. 123, № 4. – P. 1188–1203.
83. Получение и оптические свойства монокристаллов ZnSe, легированных кобальтом / Ю. Ф. Ваксман, В. В. Павлов, Ю. А. Ницук, Ю. Н. Пуртов, А. С. Насибов, П. В. Шапкин // *Физика и техника полупроводников*. – 2006. – Т. 40, № 7. – С. 815–818.
84. Diffusion of transition-metal ions (Fe, Ni) in zink chalcogenides / Yu. F. Vaksman, Yu. A. Nitsuk, V. V. Yatsun, Yu. N. Purto // *Photoelectronics*. – 2010. № 19. – P. 42–45.
85. Пат. 2549419 С1 Российская Федерация, МПК С30В 31/02 (2006.01). Способ получения легированных халькогенидов цинка и их твердых

- растворов / Гаврищук Е. М., Иконников В. Б., Балабанов С. С.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых Российской академии наук (ИХВВ РАН). – № 2013158230/05; заявл. 26.12.2013; опубл. 27.04.2015, Бюл. № 12.
86. Enhancement of Cr and Fe diffusion in ZnSe/S laser crystals via annealing in vapors of Zn and hot isostatic pressing / O. Gafarov, A. Martinez, V. Fedorov, S. Mirov // *Opt. Matter. Express.* – 2017. – Vol. 7, № 1. – P. 25–31.
87. Диффузия кобальта при легировании монокристаллов ZnSe / Н. Н. Ильичев, П. В. Шапкин, А. С. Насибов, С. Е. Мосалева // *Неорганические Материалы.* – 2007. – Т. 43, № 10. – С. 1175–1178.
88. Пат. ВУ 10929 С1 Республика Беларусь, МПК С30В 31/00 (2006). Способ легирования хромом кристаллов селенида цинка / Левченко В. И., Постнова Л. И., Кулешов Н. В., Щербитский В. Г., Кисель В. Э., Сорокина И. Т.; заявитель и патентообладатель Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению». – № 20061297; заявл. 18.12.2006; опубл. 30.08.2008.
89. Progress in mid-IR Cr<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> doped II-VI materials and lasers [Invited] / S. B. Mirov, V. V. Fedorov, D. V. Martyshkin, I. S. Moskalev, M. S. Mirov, V. P. Gapontsev // *Optical Materials Express.* – 2011. – Vol. 1, № 5. – P. 898–910.
90. Bracht, H. Diffusion mechanisms and intrinsic point-defect properties in silicon / H. Bracht // *MRS Bulletin.* – 2000. – Vol. 25, № 6. – P. 22–27.
91. Оптическое поглощение и диффузия железа в монокристаллах ZnSe / Ю. Ф. Ваксман, Ю. А. Ницук, В. В. Яцун, А. С. Насибов, П. В. Шапкин // *ФТП.* – 2010. – Т. 44, № 4. – С. 463–466.
92. Nitsuk, Yu. A. Optical absorption and diffusion of cobalt in ZnS single crystals / Yu. A. Nitsuk, Yu. F. Vaksman, Yu. N. Purtov // *Photoelectronics.* – 2012. № 21. – P. 28–34.

93. Nitsuk, Yu. A. Diffusion of chromium and impurity absorption in ZnS crystals / Yu. A. Nitsuk // *Functional Materials*. – 2013. – Vol. 20, № 1. – P. 10–14.
94. Obtaining and optical properties of ZnS:Ti crystals / Yu. F. Vaksman, Yu. A. Nitsuk, Yu. N. Purtov, A. S. Nasibov, P. V. Shapkin // *Photoelectronics*. – 2013. № 22. – P. 78–83.
95. Ницук, Ю. А. Оптическое поглощение ванадия в монокристаллах ZnSe / Ю. А. Ницук // *ФТП*. – 2014. – Т. 48, № 2. – С. 152–157.
96. Барсукова, Е. Л. Диффузия хрома и кобальта в твердом растворе  $ZnSe_{1-x}S_x$  / Е. Л. Барсукова, Л. И. Постнова, В. И. Левченко // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2012. № 5. – С. 72–76.
97. Hot isostatic pressing of transition metal ions into chalcogenide laser host crystals / R. W. Stites, S. A. McDaniel, J. O. Barnes, D. M. Krein, J. H. Goldsmith, S. Guha, G. Cook // *Optical Materials Express*. – 2016. – Vol. 6, № 10. – P. 3339–3353.
98. Влияние степени совершенства кристаллов и отклонения от стехиометрического состава на процессы диффузии в сульфиде самария / В. В. Каминский, А. В. Голубков, В. А. Дидик, М. В. Романова, Е. А. Скорятина, В. П. Усачева, Б. Н. Шалаев, Н. В. Шаренкова // *ФТТ*. – 2009. – Т. 51, № 10. – С. 1900–1904.
99. Мерер, Х. Диффузия в твердых телах / Х. Мерер; пер. с англ. – Интеллект. – 2011. – 536 с.
100. Fisher, J. C. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion / J.C. Fisher // *J. Appl. Phys.* – 1951. – Vol. 22, № 1. – P. 74–77.
101. Harrison, L. G. Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides / L. G. Harrison // *Trans. Faraday Soc.* – 1961. – Vol. 57. – P. 1191–1199.

102. Исследование диффузии европия в SmS / А. В. Голубков, В. А. Дидик, В. В. Каминский, Е. А. Скорятина, В. П. Усачева, Н. В. Шаренкова // ФТТ. – 2005. – Т. 47, № 7. – С. 1192–1194.
103. Исследование диффузии никеля в сульфиде самария / В. А. Дидик, В. В. Каминский, Е. А. Скорятина, В. П. Усачева, Н. В. Шаренкова, А. В. Голубков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т. 8, № 4. – С. 273–274.
104. Диффузия кобальта в полупроводниковом сульфиде самария / В. А. Дидик, В. В. Каминский, О. Ю. Курапова, Е. А. Скорятина, В. П. Усачева, Н. В. Шаренкова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т. 13, № 1. – С. 38–41.
105. Овидько, И. А. Теории роста зерен и методы его подавления в нанокристаллических и поликристаллических материалах / И. А. Овидько // Физика и механика материалов. – 2009. – Т. 8, № 2. – С. 174–199.
106. Sutton, A. P. Interfaces in crystalline materials / A. P. Sutton, R. W. Balluffi; Monographs on the Physics and Chemistry of Materials. – Clarendon Press, 1996. – 852 p.
107. King, A. H. The geometric and thermodynamic properties of grain boundary junctions / A. H. King // Interface Science. – 1999. – Vol. 7. – P. 251–271.
108. Структура и механические свойства поликристаллического сульфида цинка / А. Ф. Щуров, В. А. Перевошиков, Т. А. Грачева, Н. Д. Малыгин, Д. Н. Шеваренков, Е. М. Гаврищук, В. Б. Иконников, Э. В. Яшина // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 138–143.
109. Лугуева, Н. В. Теплопроводность поликристаллического селенида цинка / Н. В. Лугуева, С. М. Лугуев, А. А. Дунаев // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, № 3. – С. 424–428.
110. Лазерная керамика. 2. Спектроскопические и генерационные свойства / С. Г. Гаранин, А. В. Дмитрюк, А. А. Жилин, М. Д. Михайлов, Н. Н. Рукавишников // Оптический журнал. – 2011. – Т. 78, № 6. – С. 60–70.

111. Бурке, Дж. Е. Рекристаллизация и спекание керамики / Дж. Е. Бурке; Процессы керамического производства под ред. У. Дж. Кингера. – Москва. 1960. С. 150–162.
112. Atkinson, H. V. Theories of normal grain growth in pure single phase systems / H. V. Atkinson // *Acta Metall.* – 1988. – Vol. 36, № 3. – P. 469–491.
113. Budworth, D. W. The selection of grain-growth control additives for the sintering of ceramics / D. W. Budworth // *Mineralogical Magazine.* – 1970. – Vol. 37, № 291. – P. 833–838.
114. Abnormal grain growth in three dimensions / G. S. Grest, M. P. Anderson, D. J. Srolovitz, A. D. Rollett // *Scripta Metallurgica et Materialia.* – 1990. – Vol. 24. – P. 661–665.
115. Горелик, С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик. – Москва, Металлургия, 1978. – 568 с.
116. Elsey, M. Large scale simulation of normal grain growth via diffusion generated motion / M. Elsey, S. Esedoğlu, P. Smereka // *Proc. of the Royal Society A.* – 2011. – Vol. 467, № 2126. – P. 381–401.
117. Караксина, Э. В. Рекристаллизация ZnS при высокотемпературной газостатической обработке / Э. В. Караксина, В. Б. Иконников, Е. М. Гаврищук // *Неорганические материалы.* – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 522–525.
118. Гаврищук, Е. М. Рекристаллизация халькогенидов цинка при высокотемпературной газостатической обработке / Е. М. Гаврищук, В. Б. Иконников, Д. В. Савин // *Неорганические материалы.* – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 244–249.
119. Growth by solid phase recrystallization and assessment of large ZnSe crystals of high purity and structural perfection / R. Triboulet, J.-O. Ndap, A. Tromson-Carli, P. Lemasson, C. Morhain, G. Neu // *J Crystal Growth.* – 1996. – Vol. 159. – P. 156–160.
120. New results on the solid phase recrystallization of ZnSe / S. Fusil, P. Lemasson, J.-O. Ndap, A. Rivière, G. Neu, E. Tournié, G. Geoffroy, A.

- Zozime, R. Triboulet // *J Crystal Growth*. – 1998. – Vol. 184–185. – P. 1021–1025.
121. Lott, K. Solid-phase recrystallization of ZnS ceramics in phase transition region / K. Lott, G. Anan'eva, E. Gorokhova // *J. of Crystal Growth*. – 2000. – Vol. 214/215. – P. 894–898.
122. Ultrafast middle-IR laser and amplifiers based on polycrystalline Cr:ZnS and Cr:ZnSe / S. Vasilyev, I. Moskalev, M. Mirov, V. Smolski, S. Mirov, V. Gapontsev // *Optical Materials Express*. – 2017. – Vol. 7, № 7. – P. 2636–2650.
123. Growth of high optical quality zinc chalcogenides single crystals doped by Fe and Cr by the solid phase recrystallization technique at barothermal treatment / E. Gavrishuk, V. Ikonnikov, T. Kotereva, D. Savin, S. Rodin, E. Mozhevitina, R. Avetisov, M. Zykova, I. Avetissov, K. Firsov, S. Kazantsev, I. Kononov, P. Yunin // *J. Crystal Growth*. – 2017. – Vol. 468. – P. 655–661.
124. Increasing the radiation energy of ZnSe:Fe<sup>2+</sup> laser at room temperature / K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk, S. Y. Kazantsev, I. G. Kononov, S. A. Rodin // *Laser Physics Letters*. – 2014. – Vol. 11, № 8. – P. 085001.
125. Лазер на ZnSe:Fe<sup>2+</sup> с большой энергией излучения, работающий при комнатной температуре / Е. М. Гавришук, С. Ю. Казанцев, И. Г. Кононов, С. А. Родин, К. Н. Фирсов // *Квантовая электроника*. – 2014. – Т. 44, № 6. – С. 505–506.
126. Spectral and temporal characteristics of a ZnSe:Fe<sup>2+</sup> laser pumped by a non-chain HF(DF) laser at room temperature / K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk, S. Y. Kazantsev, I. G. Kononov, A. A. Maneshkin, G. M. Mishchenko, S. M. Nefedov, S. A. Rodin, S. D. Velikanov, I. M. Yutkin, N. A. Zaretsky, E. A. Zotov // *Laser Physics Letters*. – 2014. – Vol. 11, № 12. – P. 125004.
127. Пат. 2636091 С1 Российская Федерация, МПК С30В 31/02 (2006.01). Способ получения легированных халькогенидов цинка / Балабанов С.С., Гавришук Е.М., Иконников В.Б., Родин С.А., Савин Д.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное

учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых Российской академии наук (ИХВВ РАН). – № 2016115960; заявл. 13.08.2014; опубл. 20.11.2017, Бюл. № 32.

128. Doping profile influence on a polycrystalline  $\text{Cr}^{2+}$ :ZnSe laser efficiency / S. V. Kurashkin, O. V. Martynova, D. V. Savin, E. M. Gavrishchuk, S. A Rodin, A. P. Savikin // *Laser Physics Letters*. – 2018. – Vol. 15. – P. 025002.
129. Использование Tm:YLF лазера для определения коэффициента диффузии хрома в ZnSe / С. А. Родин, С. С. Балабанов, Е. М. Гаврищук, О. Н. Еремейкин // *Оптический журнал*. – 2013. – Т. 80, № 5. – С. 89–93.
130. Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. – М.: Металлургия, 1976. – 270 с.
131. Kasap, S. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* / editors S. Kasap, P. Capper. – US, Springer, 2007. – 1407 p.
132. Ницук, Ю. А. Энергетические состояния иона  $\text{Cr}^{2+}$  в кристаллах ZnSe / Ю. А. Ницук // *ФТП*. – 2013. – Т. 47, № 6. – С. 728–731.
133. Влияние атмосферы отжига на диффузию ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в CVD-ZnSe / С. А. Родин, О. Н. Еремейкин, А. В. Егоров, Е. Ю. Вилкова // XV конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Н. Новгород, 26 – 29 мая 2015. – С. 137.
134. Влияние атмосферы отжига на диффузию хрома в ZnSe / С. А. Родин, Е. М. Гаврищук, В. Б. Иконников, Д. В. Савин // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 24–28.
135. Федоренко, О. А. Механические свойства монокристаллов  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  / О. А. Федоренко, Ю. А. Загоруйко, Н. О. Коваленко // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54, № 11. – С. 2118–2120.
136. Рекристаллизация селенида цинка в процессе диффузионного легирования хромом / С. А. Родин, В. Б. Иконников, Д. В. Савин, Е. М. Гаврищук // *Неорганические материалы*. – 2017. – Т. 53, № 11. – С. 1143–1147.

137. Cahn, J. W. The impurity-drag effect in grain boundary motion / J. W. Cahn // *Acta Metall.* – 1962. – Vol. 10. – P. 198–789.
138. Lücke, K. On the theory of impurity controlled grain boundary motion / K. Lücke, H. P. Stüwe // *Acta Metall.* – 1971. – Vol. 19. – P. 1087–1099.
139. Шоу, Д. Атомная диффузия в полупроводниках / Д. Шоу, Р. Сволин, Дж. Брайс и др.; под ред. Д. Шоу; перев. с англ. под ред. Г.Ф. Воронина. – М.: Мир, 1975. – 684 с.
140. Болтакс, Б. И. Диффузия в полупроводниках / Б. И. Болтакс. – Москва, Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 462 с.
141. Влияние формы концентрационного профиля ионов  $\text{Cr}^{2+}$  на лазерные характеристики образцов  $\text{Cr:ZnSe}$  / С. А. Родин, О. Н. Еремейкин, П. С. Горюнов // 2-ая Международная конф. «Высокоочищенные материалы: получение, применение, свойства». Харьков, 17 – 20 сентября 2013. – С. 69.
142. Асабина, Е. А. Дефекты в твердых телах и их влияние на свойства функциональных материалов [Электронный ресурс] / Е. А. Асабина // Электронное учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет. – 2012. – 65 с. – Режим доступа: <http://www.lib.unn.ru/students/src/Asabina.pdf>.
143. Влияние концентрации и профиля распределения ионов  $\text{Cr}^{2+}$  на лазерные характеристики образцов  $\text{Cr:ZnSe}$  / С. А. Родин, Е. М. Гаврищук, О. Н. Еремейкин // 2-ой Симпозиум «Новые высокоочищенные материалы». Н. Новгород, 29 – 30 октября 2013. – С. 105–106.
144. High-efficient tunable lasers based on  $\text{Cr:ZnSe}$  and  $\text{Cr:CdSe}$  crystals with pulse-periodic pumping / O. N. Eremeykin, A. P. Savikin, A. S. Egorov, K. Yu. Pavlenko, E. M. Gavrishchuk, S. S. Balabanov, S. A. Rodin // 15<sup>th</sup> International Conference on Laser Optics. St. Petersburg, Russia, 25 – 29 June 2012. – TuR1-05.

145. Материалы для перестраиваемых ИК – лазеров на основе халькогенидов цинка / Е. М. Гаврищук, О. Н. Еремейкин, С. А. Родин // 2-ой симпозиум «Новые высокочистые материалы». Н. Новгород, 29 – 30 октября 2013. С. 100–101.
146. Высокотпрозрачные лазерные материалы на основе халькогенидов цинка, легированных переходными металлами / Е. М. Гаврищук, О. Н. Еремейкин, С. А. Родин // 2-ая Международная конф. «Высокочистые материалы: получение, применение, свойства». Харьков, 17 – 20 сентября 2013. – С. 21.