

На правах рукописи



ТИМОФЕЕВА НАТАЛЬЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**ДИФФУЗИОННОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CVD-ZnSe ИОНАМИ Fe²⁺**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых» Российской академии наук (ИХВВ РАН)

Научный руководитель: **Гавришук Евгений Михайлович**, доктор химических наук, зав. лабораторией ФГБУН Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук (ИХВВ РАН), г. Нижний Новгород

Официальные оппоненты: **Маренкин Сергей Федорович**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), г. Москва

Петьков Владимир Ильич, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии твердого тела Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского", г. Нижний Новгород

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва

Защита состоится «20» _____ мая _____ 2020 г. в 12 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1004> и в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.166.08
кандидат химических наук

Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Кристаллы халькогенидов цинка, легированные переходными 3d металлами (Cr^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}), используют в качестве материалов ИК-лазеров. Особый интерес представляют лазеры на основе $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$, поскольку область их генерации находится в спектральном диапазоне 3,7–5 мкм, востребованном для широкого круга научных и прикладных задач (экологический мониторинг окружающей среды, методы высокочувствительного спектрального анализа, безинвазивная медицинская диагностика и др.). Преимущество $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ лазеров по сравнению с другими источниками ИК-излучения заключается в возможности создания приборов высокоомощного когерентного излучения с высоким КПД и непрерывной перестройкой длины волны, работающих при комнатных температурах.

Оптические элементы для $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ лазеров должны обладать следующим набором свойств: прозрачны в среднем ИК-диапазоне; иметь общее содержание ионов Fe^{2+} на уровне 10^{18} – 10^{19} ат/см³, количество фоновых примесей – не более 10^{-4} ат.%; обладать высокими лучевой стойкостью и термооптическими характеристиками. Влияние на выходные параметры работы лазера оказывает также профиль распределения концентрации ионов Fe^{2+} по толщине образца. Таким образом, генерационные характеристики $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ лазера во многом определяются на стадии процесса изготовления активной среды.

Введение примеси Fe^{2+} в селенид цинка возможно различными методами. Наиболее часто применяется высокотемпературное (900–1300 °С) диффузионное легирование из тонкопленочного металлического источника железа, нанесенного на поверхность образца моно- или поликристаллического ZnSe . К его основным преимуществам относится возможность использовать исходный материал высокого оптического качества, а именно, поликристаллический селенид цинка, синтезированный методом химического осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition – CVD), далее в тексте CVD- ZnSe . Варьируя режимы и последовательность операций легирования, можно получать заданный профиль распределения концентрации допанта по толщине образца.

Имеющиеся в литературе сведения о кинетике диффузии ионов Fe^{2+} в ZnSe не дают полного представления о закономерностях процесса, поскольку часть исследований проводилась на монокристаллических образцах ZnSe [1], а данные для поликристаллов имеются лишь для узкого температурного интервала 950–1000 °С [2]. Более того, как показано на кристаллах состава $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, отжиг в парах матричных компонентов оказывает значимое влияние на профиль распределения вводимого элемента [3]. Подобные

данные для $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ к настоящему времени в опубликованной литературе не были обнаружены.

Воздействие высоких температур диффузионного отжига приводит к изменению микроструктуры поликристаллов ZnSe , которая в свою очередь может влиять на формирование концентрационного профиля железа. Данные о рекристаллизации $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ в процессе отжига, а также при обработке в парах матричных компонентов в литературе отсутствуют.

Механизмы диффузии и рекристаллизации определяются образованием и динамикой собственных точечных дефектов (СТД) матрицы ZnSe . Одним из наиболее эффективных методов выявления природы СТД в объемных образцах ZnSe является конфокальная микроскопия с двухфотонным возбуждением фотолюминесценции (ФЛ). Однако, информации, касающейся изучения природы и характера распределения таких дефектов в объемных образцах $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ к началу наших исследований в литературе мы не обнаружили.

Резюмируя выше изложенное, можно констатировать, что в литературе отсутствует информация о закономерностях процесса высокотемпературного диффузионного легирования $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$, протекающего в условиях интенсивной рекристаллизации. Имеющихся литературных данных недостаточно для определения оптимальных режимов диффузионного отжига при создании высокоэффективных активных сред $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. В связи с этим были определены цель и задачи диссертационной работы.

Цель диссертационной работы: исследовать и установить физико-химические закономерности и особенности высокотемпературного (900–1150 °C) диффузионного легирования CVD- ZnSe ионами Fe^{2+} , разработать на их основе методику создания активных сред для лазеров среднего ИК-диапазона.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

- 1) Исследовать влияние температуры и атмосферы (Ar , Zn , Se) диффузионного отжига на профиль распределения концентрации ионов Fe^{2+} в CVD- ZnSe , определить основные параметры диффузии;
- 2) Изучить влияние легирующей примеси железа на рекристаллизацию CVD- ZnSe в процессе высокотемпературной обработки;
- 3) Установить закономерности распределения оптически активных центров в объеме и по границам зерен $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ вдоль направления диффузионного потока. Использовать полученные данные для выявления механизмов диффузии ионов Fe^{2+} и рекристаллизации CVD- ZnSe .

- 4) Разработать методику изготовления лазерных элементов на основе легированного ионами железа селенида цинка и исследовать генерационные характеристики $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ лазеров.

Объекты и методики исследований. Объектами исследований являлись поликристаллы CVD-ZnSe, легированные ионами Fe^{2+} в процессе высокотемпературной твердофазной диффузии. Оптические характеристики экспериментальных образцов исследовали методами ИК-Фурье микроскопии (ИК-микроскоп HYPERION 2000), ИК-Фурье спектроскопии (Tensor 27, Bruker), двухфотонной конфокальной микроскопии (конфокальный микроскоп фирмы LSM 710 NLO, Carl Zeiss). Изучение микроструктуры поликристаллов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ осуществляли при помощи оптической микроскопии (оптический микроскоп Axioplan-2 Imaging, Carl Zeiss).

Научная новизна. Впервые получены данные о влиянии атмосферы диффузионного отжига (Ar, Zn, Se) на кинетические закономерности диффузии ионов Fe^{2+} в CVD-ZnSe в широком интервале температур (900–1100 °C).

Выявлено, что отжиг в парах Zn увеличивает коэффициент диффузии железа в селениде цинка на порядок. Предложены механизмы влияния избыточного Zn на скорость диффузии атомов Fe.

Методом двухфотонной конфокальной микроскопии установлено влияние параметров диффузионного легирования поликристаллов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ на закономерности формирования центров дефектно-примесной ФЛ вдоль концентрационного профиля ионов Fe^{2+} , а также характер их распределения по границам и в объеме зерен.

Определены кинетические характеристики рекристаллизации CVD-ZnSe при диффузионном легировании. Установлено взаимное влияние одновременно протекающих процессов диффузии Fe^{2+} и рекристаллизации CVD-ZnSe при высокотемпературном отжиге.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработана и реализована методика получения диффузионно легированных образцов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ с заданным распределением концентрации активных ионов.

Полученные в работе значения основных параметров диффузии Fe^{2+} в условиях твердофазной рекристаллизации CVD-ZnSe использованы для оптимизации режимов легирования на разных стадиях получения оптических элементов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ с внутренним и многослойным легированием, а также, при разработке сред, допированных несколькими примесями одновременно.

Изготовлены образцы $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ с увеличенными поперечными размерами (диаметром 63 мм, толщиной 4 мм), на которых достигнуты рекордные лазерные характеристики: энергия в импульсе составила 1,43 Дж

при дифференциальном КПД $\eta_{slope}=52\%$ и полном КПД по поглощенной энергии $\eta_{abs}\approx 48\%$.

Основные положения, выносимые на защиту. Методики высокотемпературного диффузионного легирования ZnSe ионами железа и регистрации концентрационных профилей Fe^{2+} в объемных образцах $Fe^{2+}:ZnSe$.

Влияние температуры и атмосферы (Ar, Zn, Se) диффузионного отжига на профиль распределения концентрации ионов железа в $Fe^{2+}:ZnSe$, механизмы диффузии Fe^{2+} в CVD-ZnSe и значения основных параметров диффузии в зависимости от условий легирования.

Результаты исследования влияния легирующей примеси железа на формирование микроструктуры поликристаллического CVD-ZnSe в процессе высокотемпературной обработки в различных условиях.

Закономерности образования центров дефектно-примесной ФЛ и влияния атмосферы отжига на характер распределения интенсивности полос ФЛ, выявленные с использованием метода двухфотонной конфокальной микроскопии.

Надежность и достоверность результатов. Надежность и достоверность результатов работы подтверждается большим количеством исследований, выполненных на синтезированных образцах с помощью современных общепризнанных методов (оптической микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, двухфотонной конфокальной микроскопии).

Все экспериментальные результаты, расчеты и выводы хорошо согласуются между собой, а также с имеющимися теоретическими моделями и литературными сведениями. Достигнута хорошая воспроизводимость повторных экспериментов.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы были доложены на: XV Всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (26-29 мая 2015 г., Нижний Новгород, Россия), 5th World Congress Materials Science & Engineering (June 13-15, 2016, Alicante, Spain), XX International Symposium on non-oxide and new optical glasses (August 21-26, 2016, Nizhny Novgorod, Russia), XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (17-20 октября 2017, Москва, Россия), XVI Всероссийской конференции, посвященной 100-летию академика Г.Г. Девярых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (28-31 мая 2018 года, Нижний Новгород, Россия).

Публикации. Результаты исследования опубликованы в 25 научных работах, в том числе в 9 статьях в ведущих рецензируемых международных журналах, рекомендованных ВАК, и в 16 тезисах докладов конференций.

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».

Личный вклад автора. Автор работы принимала непосредственное участие в постановке задач исследований и определении способов их решения, в проведении экспериментов по получению легированных образцов, исследовании их свойств (оптических, структурных), в подборе теоретических моделей диффузионных процессов, обработке численных данных, анализе и интерпретации результатов исследований, полученных методом двухфотонной конфокальной микроскопии, а также в обсуждении и обобщении итоговых результатов, подготовке их к публикации и формулировании выводов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 125 страницах печатного текста и состоит из введения, 4 глав, основных выводов, списка цитируемой литературы, авторского перечня публикаций, 1 приложения. Работа содержит 48 рисунков, 11 таблиц. Список цитируемой литературы включает 148 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приводится описание проблематики темы диссертационной работы с обоснованием актуальности. Отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе дана характеристика оптических свойств кристаллов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ и особенности их использования в качестве активных сред ИК-лазеров, отмечены направления развития в области создания элементов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. Приводятся способы получения легированного переходными металлами селенида цинка, сопоставляются их технологические возможности. Введение ионов Fe^{2+} в матрицу ZnSe чаще всего проводят путем твердофазной диффузии. Максимальные характеристики $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ лазера достигнуты на поликристаллических элементах, легированных таким способом. Рассматриваются механизмы твердотельной диффузии, проведен анализ опубликованных исследований по диффузии Fe^{2+} в ZnSe . Основной

сложностью при создании элементов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ является низкий коэффициент диффузии Fe^{2+} . В обзоре также приводятся сведения о рекристаллизации CVD-ZnSe в области температур, в которой проводят легирование железом. Для $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ подобных данных в литературе не обнаружено. В конце главы рассматриваются полосы ФЛ селенида цинка в видимом диапазоне оптического спектра, обязанные присутствию дефектно-примесных центров в кристаллической решетке ZnSe. На основании проведенного литературного обзора сформулирована цель диссертационной работы, определены задачи, решение которых необходимо для достижения поставленной цели.

Во второй главе описывается методика легирования образцов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ и методы, с использованием которых изучались свойства полученных материалов. Приводятся экспериментальные данные по диффузии Fe^{2+} и рекристаллизации $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ при отжигах в атмосферах Ar, Zn и Se, а также результаты исследования характера распределения центров дефектно-примесной ФЛ вдоль направления диффузионного потока железа.

Методика получения $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. В качестве исходного материала во всех экспериментах использовался высокочистый поликристаллический CVD-ZnSe. Оптическое пропускание материала в диапазоне 2–14 мкм составляло ~70 %. Образцы вырезали из части пластины с однородной микроструктурой, которая характеризовалась средним размером зерна (d_0) 37 ± 3 мкм и имела одномодальное распределение зерен по размерам, Рисунок 1. Заготовки имели форму параллелепипедов размером $10 \times 15 \times 3$ мм. Процесс получения легированного $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ состоял из нескольких стадий. Вначале противоположные плоскости образцов ZnSe, через которые предполагалось осуществляться диффузия Fe, подвергались механическому шлифованию и полированию алмазными синтетическими порошками. Затем поверхности очищали в ультразвуковой ванне, промывали в ацетоне и гексане, протирали спиртом.

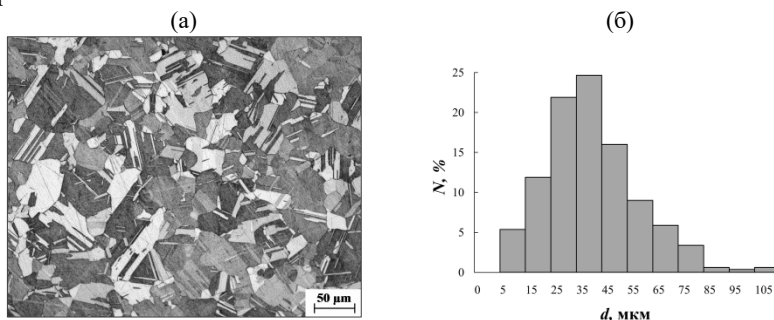


Рисунок 1. Исходная микроструктура CVD-ZnSe: (а) – фотография; (б) – гистограмма распределения зерен по размерам.

Далее на одну из полированных плоскостей в вакуумной установке ВУ-2М путем электронно-лучевого испарения наносили металлическую пленку железа (~1 мкм). Образцы с пленками помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до остаточного давления ~0,1 Па и пятикратно промывали Ag квалификации «ос.ч.», затем ампулы запаивали. Перед отпайкой давление Ag составляло 0,21 – 0,26 атм, при нагреве до температур отжига это значение повышалось до 1 атм. Для проведения эксперимента в парах матричных компонентов использовались ампулы с перетяжкой. В одной части находились образцы, а в другой – навески Zn или Se. Путем расчёта побиравлась такая масса навески, чтобы при температуре отжига давление паров матричного компонента составляло ~1 атм. Диффузионные отжиги проводили в лабораторной электропечи сопротивления СНОЛ 6/12 в интервале температур 900–1150 °С, время выдержки варьировали от 8 до 240 часов. Охлаждение ампул с образцами проходило в режиме выключенной печи. Затем ампулы вскрывали, образцы извлекали и подвергали механическому полированию. Анализ на присутствие фоновых примесей в Fe²⁺:ZnSe проводился методом АЭС-ИСП (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой). Содержание примесей было на уровне 10⁻⁴–10⁻⁵ масс.%, это не должно отражаться на оптическом качестве Fe²⁺:ZnSe.

Полученные образцы исследовали методом ИК-Фурье спектроскопии (спектрометр «Tensor 27» фирмы Bruker), который позволяет оценить оптическое качество материала после длительной высокотемпературной обработки, а также определить уровень легирования. На рисунке 2 приведены спектры пропускания образцов Fe²⁺:ZnSe, легированных в разных атмосферах (Ar, Zn, Se). Широкая полоса поглощения с максимумом интенсивности в области 3 мкм связана с присутствием ионов Fe²⁺ в матрице ZnSe. Выявлено, что отжиг в парах Zn приводит к снижению количества оптически активного железа при температурах отжига до 1000 °С, Таблица 1. При одинаковых параметрах отжига интенсивность полосы поглощения Fe²⁺ в образцах Fe²⁺:ZnSe, отожжённых в парах Zn, была значительно меньше, чем у легированных в атмосферах Se и Ar. С повышением температуры максимальное значение эффективной концентрации Fe²⁺ достигалось при проведении диффузионного отжига в парах Zn.

Таблица 1. Рассчитанные значения $C_{эфф}[Fe^{2+}] \times 10^{18}$ в образцах Fe²⁺:ZnSe, легированных в разных атмосферах, ат/см³.

Режимы отжига	Ar	Zn	Se
950 °С, 262 ч	4,2±0,5	1,6±0,2	3,1±0,4
1050 °С, 240 ч	5,1±0,6	5,5±0,7	2,8±0,3

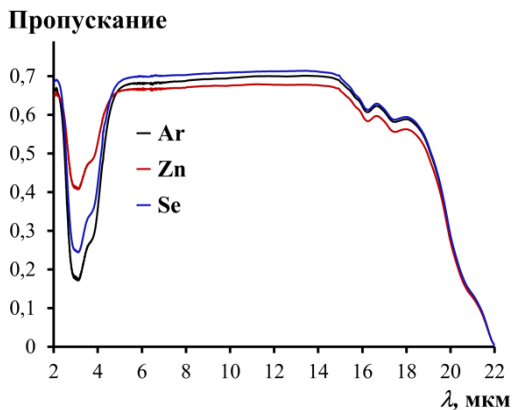


Рисунок 2. Спектры пропускания образцов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$, легированных в атмосферах Ar, Zn, Se (950°C , 262 ч).

Определение основных параметров диффузии Fe^{2+} в CVD-ZnSe.

Изучение процессов диффузии проводилось на основании концентрационных профилей Fe^{2+} , которые были построены с использованием данных об изменении оптического поглощения ионов Fe^{2+} в направлении диффузионного потока. Для этого из образцов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ изготавливались пластинки размером 10×3 мм и толщиной ~ 2 мм в плоскости, продольной направлению диффузионного потока. Сканирование осуществлялось с помощью $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ лазера, работающего на длине волны 2620 нм. Диаметр сканирующего пучка и величина шага составляли 40 и 50 мкм, соответственно. Средняя мощность зондирующего пучка излучения была $100 \pm 0,5$ мВт. На рисунке 3 приведены профили распределения концентрации ионов Fe^{2+} по толщине образцов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. После легирования при температуре 1000°C в парах Zn глубина диффузии была максимальной (более 1 мм) по сравнению с атмосферами Ar (650 мкм) и Se (380 мкм). Такая тенденция наблюдалась на всем исследованном интервале температур. На отожженном в парах Se образце получен двухсторонний профиль. По всей видимости, в результате гетерогенной реакции $\text{Fe}_{\text{тв}} + 1/2\text{Se}_{2\text{г}} \rightarrow \text{FeSe}_{\text{тв}}$ образуется селенид железа, обладающий значительным давлением насыщенного пара, и происходит дополнительное легирование открытых поверхностей через газовую фазу.

Выявлено, вид диффузионного профиля, формирующегося при обработке в парах Zn, определяется температурой и временем выдержки. Форма диффузионных профилей Fe^{2+} в образцах $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$, легированных в атмосфере Zn при малом времени отжига (72 ч, 975°C), характерна для

диффузии, протекающей преимущественно по границам зерен, – наблюдается так называемый зернограничный «хвост», Рисунок 4.

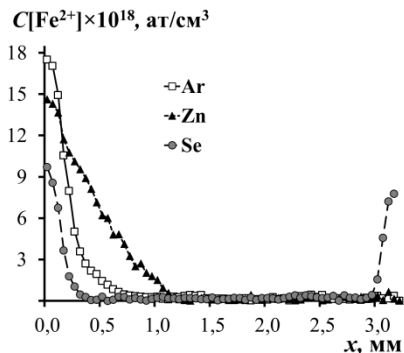


Рисунок 3. Диффузионные профили образцов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$, легированных в разных атмосферах (1000°C , 240 ч).

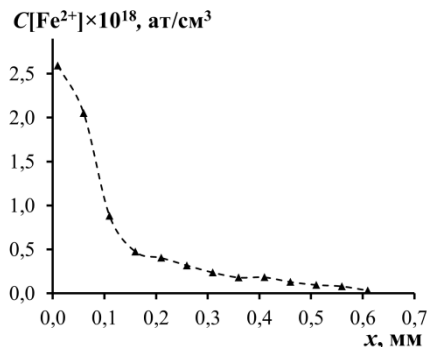


Рисунок 4. Диффузионный профиль образца $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$, отжиг в парах Zn (975°C , 72 ч).

Аппроксимацию экспериментальных зависимостей проводили с помощью уравнений, представляющих собой решение второго закона Фика для разных граничных условий. В одном случае использовали *модель диффузии из постоянного источника в полубесконечное пространство*:

$$C(x, \tau) = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right) \quad (1),$$

где $C(x, \tau)$ – концентрация диффузанта на глубине x в момент времени τ , C_0 – концентрация диффузанта в приповерхностном слое; D – коэффициент диффузии, Рисунок 5а.

С ростом значений температур до 1050 – 1100°C при отжиге в парах Zn характер распределения Fe^{2+} менялся, Рисунок 5б. В этом случае использовалась *модель диффузии из тонкой пленки в неограниченное пространство*:

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

где M – число диффундирующих частиц на единицу площади. Следует отметить, что найденные значения $D_{\text{Fe}^{2+}}$ представляют собой эффективные коэффициенты диффузии железа, поскольку исследования проводились на поликристаллических образцах ZnSe.

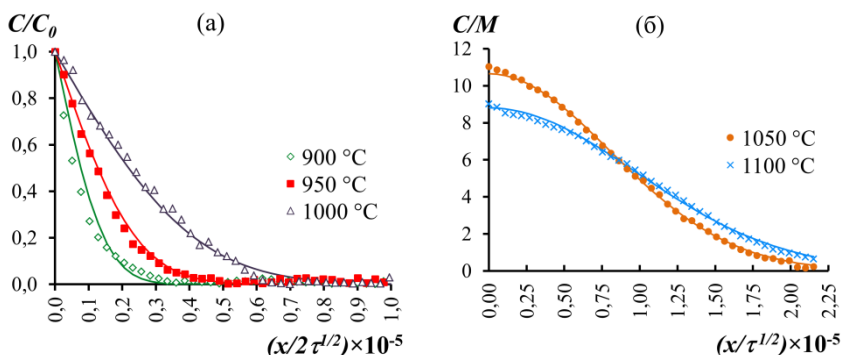


Рисунок 5. Диффузионные профили ионов Fe^{2+} в образцах $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$: (а) – Zn, 900–1000 °C; (б) – Zn, 1050–1100 °C.

Выявлено, что скорость диффузии ионов Fe^{2+} в ZnSe при легировании в парах Zn оказалась на порядок выше, чем в Ar и Se, Таблица 2. Из температурных зависимостей коэффициентов диффузии, Рисунок 6, рассчитаны основные параметры диффузии (E_a и D_0) и составлены уравнения Аррениуса для диффузии Fe^{2+} в CVD-ZnSe в разных атмосферах.

Таблица 2. Рассчитанные значения $D_{\text{Fe}^{2+}} \times 10^{-10}$, см²/с.

T, °C	Ar	Zn	Se
950	2,8±0,3	17±2	0,6±0,1
1000	4,4±0,5	25±3	1,0±0,1

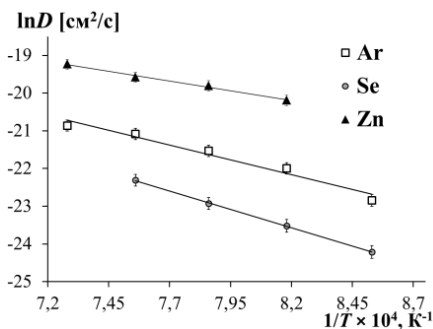


Рисунок 6. Температурные зависимости $D_{\text{Fe}^{2+}}$ для разных атмосфер отжига.

Уравнения Аррениуса.

Ar (900–1100 °C):

$$D(T) = 9,6 \times 10^{-5} \exp \left(\frac{-1,3 \text{ эВ}}{RT} \right)$$

Zn (950–1100 °C):

$$D(T) = 7,5 \times 10^{-6} \exp \left(\frac{-0,9 \text{ эВ}}{RT} \right)$$

Se (900–1050 °C):

$$D(T) = 5,2 \times 10^{-4} \exp \left(\frac{-1,6 \text{ эВ}}{RT} \right)$$

Рекристаллизация $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. При высокотемпературной обработке одновременно с диффузией железа за счет собирательной и вторичной рекристаллизации происходит изменение микроструктуры $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. Подтверждением вторичной рекристаллизации является появление второго максимума на гистограмме распределения зерен по размерам, Рисунок 7. Выявлено, присутствие допанта расширяет температурный интервал преобладания вторичной рекристаллизации $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ (920–1050 °C) по сравнению с CVD-ZnSe (950–1000 °C) при отжиге в Ar. Легирование в парах матричных компонентов показало, что обработка в атмосфере Zn способствует проявлению вторичной рекристаллизации как в легированном, так и нелегированном ZnSe. Отжиг в атмосфере Se, напротив, приводит к интенсивному росту зерен, вторичная рекристаллизация $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ при 1000 °C уже не наблюдалась, границы зерен имели равновесные стыки.

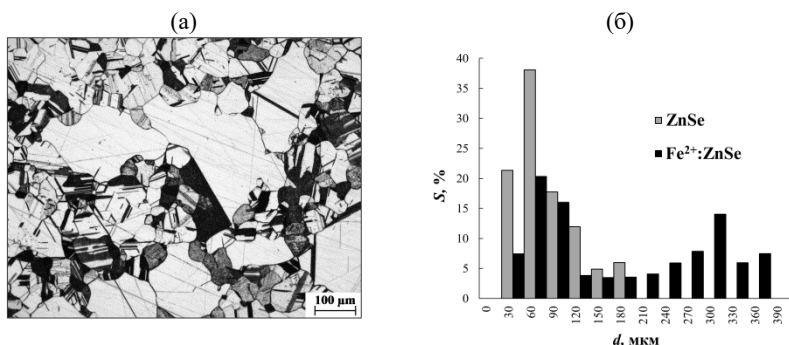


Рисунок 7. Вторичная рекристаллизация $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ (920 °C, Ar, 20 ч): (а) – микроструктура; (б) – гистограмма, построенная для относительных площадей (S), занимаемых зернами разного размера (d).

Построены экспериментальные зависимости логарифма среднего размера зерна от обратной температуры, на основании которых рассчитаны энергии активации E_a , Рисунок 8. Для $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ получены два значения E_a : 270 ± 30 кДж/моль (900–1000) °C и 470 ± 50 кДж/моль (1050–1150 °C), что свидетельствует о смене механизма рекристаллизации $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. Исследована кинетика роста зерен $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. Экспериментальные точки описывались степенной зависимостью $d(\tau) = K\tau^n$, рисунок 9. Полученные значения показателя степени n для нелегированного и легированного железом ZnSe составили 0.43 и 0.32, соответственно. Уменьшение этой величины в $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ связано с наличием факторов, тормозящих рост зерен.

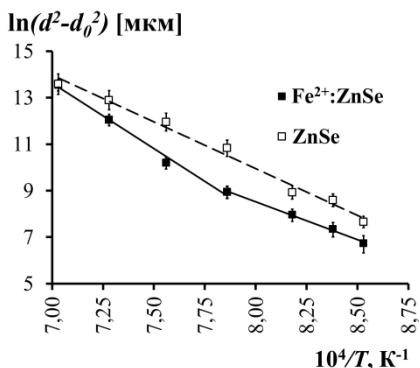


Рисунок 8. Температурные зависимости среднего размера зерна Fe^{2+} :ZnSe и ZnSe (атмосфера Ar, 20ч).

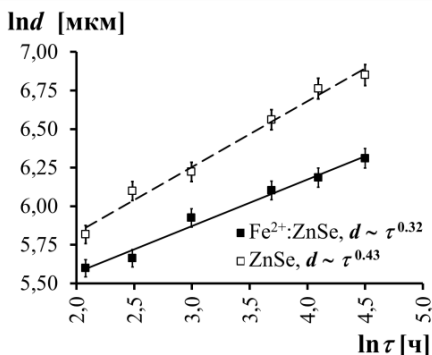


Рисунок 9. Зависимости среднего размера зерна Fe^{2+} :ZnSe и ZnSe от времени отжига.

Исследование закономерностей формирования центров дефектно-примесной ФЛ в объеме образцов Fe^{2+} :ZnSe с помощью метода двухфотонной конфокальной микроскопии. Метод двухфотонной конфокальной микроскопии позволяет получать информацию о распределении центров ФЛ, присутствующих в объеме образца. Таким образом, изменение дефектно-примесного состава Fe^{2+} :ZnSe можно наблюдать не только в плоскости зерно-граница, но также при движении вдоль концентрационного профиля Fe^{2+} . Исследование ФЛ поликристаллов Fe^{2+} :ZnSe проводилось на конфокальном микроскопе Carl Zeiss LSM 710 NLO, оснащенный $Ti:Al_2O_3$ лазером. Для двухфотонного возбуждения ФЛ была выбрана длина волны 800 нм, что соответствует однофотонному возбуждению 400 нм. Излучение возбуждающего пучка лазера фокусировалось на определенной глубине Z ,

после чего в плоскости XY проходило сканирование ФЛ (425–725 нм) исследуемой области с разложением по спектру λ , рисунок 10. В результате получался набор «плоских» карт ФЛ (далее карта ФЛ) с определенной длиной волны области кристалла, имеющего форму близкую к прямоугольному параллелепипеду с квадратным основанием со стороной $\approx 0,85$ мкм и высотой несколько микрометров.

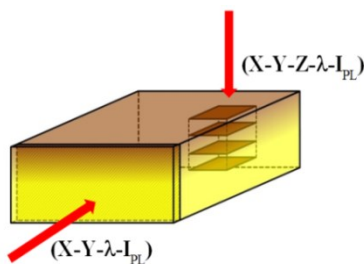


Рисунок 10. Схема исследования образцов Fe^{2+} :ZnSe.

Затем проводилась перефокусировка излучения лазера на другую глубину Z , процедура повторялась. Исследования проводились при комнатной температуре с двух перпендикулярных плоскостей образца: с поверхности, через которую осуществлялась диффузия железа, и с боковой стороны.

В составе спектра ФЛ $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ (Рисунок 11) присутствуют следующие группы полос: интенсивная полоса в области **460–480 нм** (синяя полоса), обусловленная связанными на различных дефектах экситонами; широкая зеленая полоса **500–530 нм** с максимумом 521 нм, связанная с формированием комплексных дефектов при участии V_{Zn} с фоновыми примесями (O_{Se} и Cu); слабая по интенсивности красная полоса в области **640–720 нм**.

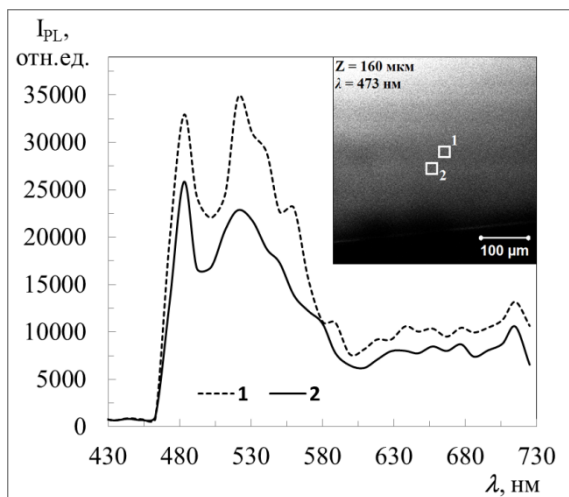


Рисунок 11. Карта ФЛ образца $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ ($Z=160$ мкм, $\lambda=473$ нм). Спектры ФЛ, зарегистрированные из выделенных квадратом областей.

Контраст ФЛ позволяет визуализировать микроструктуру селенида цинка. Выявлено, что в приповерхностных слоях $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ на границах зерен происходит подавление излучения всех полос ФЛ, Рисунок 12а. Это связано с высокой концентрацией растворенного допанта в этой области. При движении вглубь, с падением $C_{\text{Fe}^{2+}}$, контраст ФЛ приобретает такой же вид, как в нелегированном ZnSe , Рисунок 12б.

Обнаружены особенности в распределении интенсивности излучения I_{PL} зеленой полосы вдоль диффузионного профиля железа. После легирования в Ag и Se оно было схожим: вблизи поверхности легирования

при $C_{Fe2+} \approx 8 \times 10^{18}$ ат/см³ наблюдается разгорание этой полосы. Отжиг в парах Zn привел к обратному результату, в части образца с высокой концентрацией допанта I_{PL} зеленой полосы падает и начинает возрастать при движении вглубь образца.

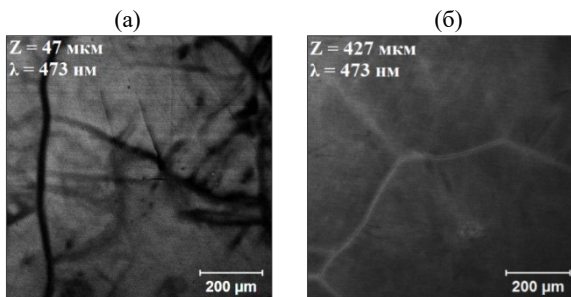


Рисунок 12. Карты ФЛ образца $Fe^{2+}:ZnSe$ (Ar, 1000 °C), полученные при $\lambda=473$ нм на разной глубине от поверхности легирования: (а) – $Z = 47$ мкм; (б) – $Z = 427$ мкм.

Третья глава посвящена обсуждению результатов исследований. Рассмотрение полученных данных в совокупности позволяет понять природу и механизмы одновременно протекающих процессов, их взаимное влияние друг на друга.

Механизмы диффузии Fe^{2+} . На скорость диффузии вместе с температурой оказывает влияние значение парциального давления компонентов матрицы ZnSe, от которого будет зависеть то, в какую сторону сместится равновесие концентрации СТД. В инертной атмосфере при выбранных температурах отжига парциальное давление цинка всегда превышает парциальное давление селена. Это способствует преобладанию вакансионного механизма диффузии. При обработке в парах Zn концентрация вакансий в катионной подрешетке снижается, в результате может преобладать другой механизм, например, с участием междоузельных атомов. Смена механизмов диффузии Fe^{2+} при обработке в разных атмосферах подтверждается полученными значениями E_a . При отжиге в аргоне $E_a = 131 \pm 16$ кДж/моль (900–1100 °C), что близко к литературными данными для поликристаллического ZnSe ($E_a = 121$ кДж/моль) [3]. В монокристаллах ZnSe диффузия железа характеризуется более высоким значением $E_a = 288$ кДж/моль [1]. Это свидетельствует о вкладе зернограничного потока допанта в общий фронт диффузии при легировании CVD-ZnSe. Проведение отжига в парах Se подразумевает повышение доли вакансионного механизма, значение E_a увеличилось до 162 ± 19 кДж/моль (900–1050 °C). При легировании в парах Zn за счет преобладания диффузии

междоузельных атомов Fe скорость диффузии заметно растет, а энергия активации снижается – 85 ± 10 кДж/моль ($950\text{--}1100$ °C).

Результаты, полученные методом двухфотонной конфокальной микроскопии, свидетельствуют о происходящих изменениях в природе образующихся дефектов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ в процессе высокотемпературных отжига, проводимых в разных атмосферах. Так, полоса зеленой ФЛ присутствовала во всех образцах, а характер распределения ее I_{PL} отличался. После отжига в Ar и Se закономерность формирования зеленых центров ФЛ оказалась схожей, вблизи поверхности легирования наблюдалось разгорание этой полосы. Это свидетельствует о наличии дефектов с участием вакансий Zn, следовательно, и о преобладании механизма диффузии по вакансиям. После отжига в парах Zn интенсивность зеленой полосы в области высокой концентрации Fe^{2+} была значительно ниже. В этом случае происходит «залечивание» вакансий Zn, приводящее к смене механизма диффузии на диффузию с участием междоузельных атомов.

Повышение скорости диффузии Fe^{2+} при легировании в атмосфере Zn может быть также связано с увеличением вклада диффузионного потока по границам зерен вследствие снижения скорости рекристаллизации CVD-ZnSe в присутствии избыточного Zn. Показано, что обработка в парах Zn подавляет рост кристаллитов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ ($950\text{--}1000$ °C), формируется более развитая сетка границ зерен (каналов ускоренной диффузии) по сравнению с легированием в Ar и Se.

Твердофазная рекристаллизация $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. Выявлено, что присутствие ионов Fe^{2+} расширяет температурный интервал ($920\text{--}1050$ °C) проявления вторичной рекристаллизации по сравнению с нелегированным CVD-ZnSe. Появление аномально крупных зерен в ZnSe можно объяснить разноразмерностью исходного материала (см. Рисунок 1), а также наличием в нем зерен с различной кристаллографической ориентацией. Вторичная рекристаллизация в микроструктуре легированного материала, кроме этого, обусловлена низкой подвижностью границ большинства зерен из-за скоплений в них растворенного допанта. Это подтверждается рассчитанными значениями показателя степени n . Результаты исследований, полученные методом двухфотонной конфокальной микроскопии, также свидетельствуют о диффузии примеси по границам зерен, Рисунок 12.

Выявлено, что в $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ процесс рекристаллизации характеризуется двумя значениями энергии активации: 270 ± 30 кДж/моль ($900\text{--}1000$ °C) и более высоким 470 ± 50 кДж/моль ($1050\text{--}1150$ °C). Подобный результат был получен ранее для нелегированного CVD-ZnSe, но при более низких значениях температур: 85 ± 20 кДж/моль ($600\text{--}830$ °C) и 320 ± 40 кДж/моль ($830\text{--}1100$ °C) [4]. Изменение наклона температурной зависимости среднего размера зерна объясняется изменением соотношения вкладов зернограницной

и объемной самодиффузии атомов в ZnSe. При низких температурах рекристаллизация преимущественно осуществляется за счет пограничной самодиффузии (энергия активации меньше), а с ростом температур преобладает объемная диффузия (энергия активации больше). В $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ точка смены механизма находится в области более высоких температур по сравнению с CVD-ZnSe, поскольку железо оказывает сдерживающее действие на рост зерен.

В низкотемпературной области (900–1000 °C) полученная величина E_a близка к энергии активации диффузии железа в монокристаллическом ZnSe и существенно выше значений этого параметра в поликристаллическом ZnSe. Это свидетельствует о том, что рост зерен $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ при температурах 900–1000 °C лимитируется объемной диффузией ионов железа. С ростом температуры соотношение вкладов диффузии железа по границам и в объеме зерен изменяется, и влияние допанта на рост зерен становится менее заметным.

В четвертой главе проводится исследование генерационных характеристик $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ лазера, работающего при комнатной температуре. Поликристаллический оптический элемент $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ диаметром 20 мм был легирован путем диффузии с обеих сторон в процессе отжига в кварцевой ампуле. Источником накачки служил высокоомощный электроразрядный химический HF лазер, который функционировал в моноимпульсном ($\tau \approx 140$ нс) режиме, $\lambda \sim 3$ мкм. Достигнутая энергия генерации составила 253 мДж при дифференциальном КПД $\eta_{\text{slope}} = 33\%$ и эффективности по поглощенной энергии $\eta_{\text{abs}} = 28\%$, что близко, а в ряде случаев превышает результаты, полученные на монокристаллических элементах сравнимого размера [5]. Размер пятна накачки при этом был $a \times b = 6,8 \times 7,5$ мм (a и b – оси эллипса). При значении $b > 8$ мм эффективность генерации снижалась из-за развития паразитной генерации в поперечном к оптической оси направлении. Улучшить генерационные характеристики $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ лазера можно либо повышая глубину диффузионных слоев, либо увеличивая поперечные размеры образца.

Получение оптического элемента с указанными параметрами (рисунок 13) осуществлялось в процессе высокотемпературной обработки (1250 °C, 151 ч) в условиях высокого изостатического давления (110 МПа), создаваемого с помощью газовой среды (Ar), так называемой HIP-обработки. Большой диаметр активного элемента (63 мм) позволил увеличить размер пятна накачки до 14,5 мм. Энергия в импульсе составила 1,43 Дж при $\eta_{\text{slope}} = 52\%$ и $\eta_{\text{abs}} = 48\%$. Энергия генерации превышает значение 253 мДж, полученное на поликристаллическом образце диаметром 20 мм, и больше величины 1,2 Дж, достигнутой при использовании в качестве активного элемента монокристалла $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ [5].

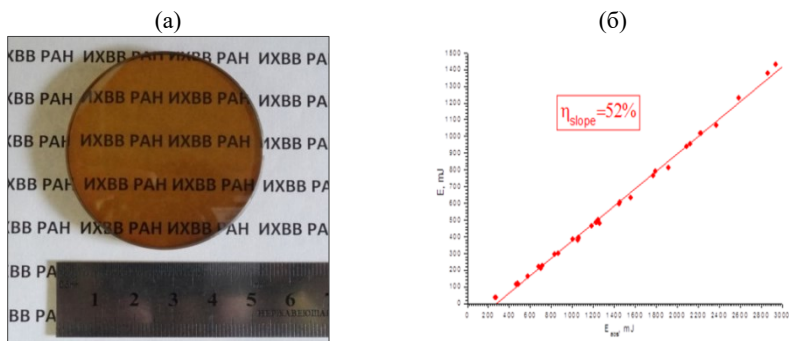


Рисунок 13. (а) – фотография оптического элемента $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$; (б) – зависимость энергии генерации $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ лазера от поглощенной кристаллом энергии накачки.

Направление дальнейших исследований в области разработки высокоэффективных лазерных сред на основе $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ будет связано с изучением процессов легирования в условиях НР-обработки, а также с созданием элементов с заданным профилем распределения допанта в объеме. Результаты, полученные в настоящей работе, будут использованы для проведения таких исследований.

ВЫВОДЫ

1. Изучены физико-химические закономерности процессов, протекающих при высокотемпературной твердофазной диффузии железа в поликристаллическом селениде цинка. Разработана методика получения высокоэффективных лазерных сред $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ с контролируемым профилем распределения концентрации допанта по толщине образца.

2. Исследован процесс диффузии железа в CVD-ZnSe в условиях твердофазной рекристаллизации при отжиге в разных атмосферах (Ar, Zn, Se). Выявлено, что отжиг в атмосфере Zn ускоряет диффузию Fe^{2+} во всем исследованном интервале температур. Это связано со сменой объемного механизма диффузии по вакансиям на диффузию междоузельных атомов и с увеличением вклада диффузионного потока по границам зерен вследствие снижения скорости рекристаллизации CVD-ZnSe в присутствии избыточного Zn.

3. Определены основные параметры в уравнениях, описывающих диффузию ионов Fe^{2+} в CVD-ZnSe при высокотемпературном отжиге в различных атмосферах: в аргоне $D_0 = 9,6 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $E_a = 131 \pm 16 \text{ кДж/моль}$ (900–1100 °C); в цинке $D_0 = 7,5 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, $E_a = 85 \pm 10 \text{ кДж/моль}$ (950–1100 °C); в селене $D_0 = 5,2 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, $E_a = 162 \pm 19 \text{ кДж/моль}$ (900–1050 °C). На основании

полученных результатов предложены механизмы влияния атмосферы отжига на диффузию железа.

4. Исследовано влияние легирующей примеси Fe на процессы высокотемпературной рекристаллизации CVD-ZnSe. Установлено, что рост зерен в $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ происходит за счет собирательной и вторичной рекристаллизации, тип которой определяется значением температуры и составом атмосферы при термической обработке. Определены температурные пределы (920–1050 °C) вторичной рекристаллизации в $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ при отжиге в Ar. Выявлено влияние атмосферы отжига на формирование микроструктуры $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. Отжиг в парах Zn уменьшает средний размер зерна по сравнению с отжигом в Ar, а отжиг в парах Se, напротив, способствует росту зерен и приводит к формированию более однородной микрокристаллической структуры.

5. На основании зависимостей среднего размера зерна от температуры отжига, построенных в координатах Аррениуса, рассчитаны энергии активации рекристаллизации ZnSe при диффузионном отжиге в Ar. Для $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ процесс рекристаллизации характеризуется двумя значениями E_a : низким (270 ± 30 кДж/моль) в области температур 900–1000 °C и более высоким (470 ± 50 кДж/моль) в области температур 1050–1150 °C. Показано, что рост зерен ZnSe при легировании лимитируется объемной диффузией ионов Fe^{2+} .

6. С использованием метода двухфотонной конфокальной микроскопии выявлены особенности формирования центров дефектно-примесной ФЛ вдоль направления диффузионного потока и закономерности их распределения в области границ зерен $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. Полученные данные подтверждают предложенные механизмы ускорения диффузии Fe^{2+} при отжиге в парах Zn, а также влияние диффузии железа по границам зерен на рекристаллизацию $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ при легировании в Ar.

7. Изготовлены лазерные элементы с различной геометрией, в том числе в условиях HIP-обработки. Исследованы генерационные характеристики $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ лазеров. Значения, полученные для энергии генерации ($E=1,43$ Дж) и общей эффективности (по отношению к поглощенной энергии $\eta_{abs}=48\%$), являются максимальными в настоящее время для лазеров на основе $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$, работающих при комнатной температуре.

Список цитируемой литературы

1. Ильичев, Н. Н. Определение коэффициента диффузии Fe^{2+} в монокристаллическом ZnSe / Н.Н. Ильичев, П.В. Шапкин, Э.С. Гулямова, Л.А. Кулевский, А.С. Насибов // Неорг. мат. – 2010. – Т.46, № 2. – С. 149–153.
2. Jeong, J. Diffusion coefficient of iron in ZnSe polycrystals from metal phase for mid-IR gain medium / J. Jeong and NS. Myoung // Application Applied Science and Convergence Technology. – 2014. – Vol. 23, № 6. – P. 371–375.
3. Gafarov, O. 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 // Optical Material Express. – 2017. – Vol. 7, № 1. – P.25–31.
4. Гавришук, Е. М. Рекристаллизация халькогенидов цинка при высокотемпературной газостатической обработке / Е. М. Гавришук, В. Б. Иконников, Д. В. Савин // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 244–249.
5. Великанов, С. Д. Лазер на $\text{ZnSe}:\text{Fe}^{2+}$ с энергией излучения 1.2 Дж при комнатной температуре / С. Д. Великанов, Н. А. Зарецкий, Е. А. Зотов, С. Ю. Казанцев, И. Г. Кононов, Ю. В. Коростелин, А. А. Манешкин, К. Н. Фирсов, М. П. Фролов, И. М. Юткин // Квантовая электроника. – 2016. – Т. 46, № 1. – С. 11–12.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю признательность своему научному руководителю д.х.н. *Гавришuku Евгению Михайловичу* за помощь в постановке задач исследований и обсуждении экспериментальных результатов, а также научной группе лаб. ВОМ ИХВВ РАН, в составе которой были выполнены эксперименты по синтезу материалов: *Савину Дмитрию Вячеславовичу, Иконникову Владимиру Борисовичу, Родину Сергею Александровичу*.

Автор благодарит *Курашкина Сергея Владимировича* за помощь в измерениях диффузионных профилей, проводившихся на кафедре квантовой радиофизики и лазерных систем Радиофизического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского; сотрудников Лаборатории кристаллических лазеров среднего ИК-диапазона ИОФ РАН – к.ф.-м.н. *Калинушкина Виктора Петровича, Уварова Олега Венедиктовича, Гладиллина Андрея Александровича*, совместно с которыми осуществлялись исследования образцов методом двухфотонной конфокальной микроскопии; коллектив Лаборатории физики импульсных газоразрядных лазеров ИОФ РАН под руководством д.ф.-м.н. *Фирсова Константина Николаевича* за проведение исследований генерационных характеристик $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ лазера.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Тимофеева, Н. А. Диффузия ионов Fe^{2+} в CVD-ZnSe при отжиге в различных атмосферах (Ar, Zn, Se) / Н. А. Тимофеева, Е. М. Гавришук, Д. В. Савин, С. А. Родин, С. В. Курашкин, В. Б. Иконников, Т. С. Томилова // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55, № 12. – С. 1274–1279.
2. Балабанов, С. С. Пространственное распределение примесно-дефектных центров в легированном железом поликристаллическом селениде цинка / С. С. Балабанов, Е. М. Гавришук, А. В. Гладилин, В. Б. Иконников, Н. И. Ильичев, В. П. Калинушкин, С. А. Миронов, Д. В. Савин, М. И. Студеникин, **Н. А. Тимофеева**, О. В. Уваров, В. А. Чапнин // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55, № 5. – С. 459–468.
3. Gladilin, A. A. The influence of iron doping on recombination characteristics of the grain boundaries of polycrystalline CVD-ZnSe / A. A. Gladilin, V. P. Kalinushkin, O. V. Uvarov, N. N. Il'ichev, E. M. Gavrischuk, **N. A. Timofeeva** // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1199. – P. 012001.
4. Тимофеева, Н. А. Процессы рекристаллизации CVD-ZnSe при диффузионном легировании железом / Н. А. Тимофеева, Д. В. Савин, Е. М. Гавришук, В. Б. Иконников, Т. С. Томилова // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 353–358.
5. Гавришук, Е. М. Исследование распределения центров люминесценции внутри объема исходных и легированных железом и хромом поликристаллов CVD-ZnSe методом двухфотонной конфокальной микроскопии / Е. М. Гавришук, А. А. Гладилин, В. П. Данилов, В. Б. Иконников, Н. И. Ильичев, В. П. Калинушкин, А. В. Рябова, М. И. Студеникин, **Н. А. Тимофеева**, О. В. Уваров, В. А. Чапнин // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52, № 11. – С. 1180–1187.
6. Gladilin, A. A. Photoluminescent tomography of ZnSe bulk crystals / A. A. Gladilin, V. P. Kalinushkin, O. V. Uvarov, E. M. Gavrischuk, **N. A. Timofeeva** // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 690. – P. 012003.
7. Dormidonov, A. E. High-efficiency room-temperature ZnSe: Fe^{2+} laser with a high pulsed radiation energy / A. E. Dormidonov, K. N. Firsov, E. M. Gavrischuk, V. B. Ikonnikov, S. Yu. Kazantsev, I. G. Kononov, T. V. Kotereva, D. V. Savin, **N. A. Timofeeva** // Appl. Phys. B. Lasers and Optics. – 2016. – Vol. 122. – P. 211.
8. Гавришук, Е. М. Масштабирование энергетических характеристик лазера на поликристалле $\text{ZnSe}:\text{Fe}^{2+}$ при комнатной температуре / Е. М. Гавришук, В. Б. Иконников, С. Ю. Казанцев, И. Г. Кононов, С. А. Родин, Д. В. Савин, **Н. А. Тимофеева**, К. Н. Фирсов // Квантовая электроника. – 2015. – Т. 45, № 9. – С. 823–827.

9. Firsov, K. N. Characteristics of a polycrystalline ZnSe:Fe²⁺ laser at room temperature / K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk, V. B. Ikonnikov, S. Y. Kazantsev, I. G. Kononov, S. A. Rodin, D. V. Savin, **N. A. Timofeeva** // Proc. of SPIE, XII International Conference on Atomic and Molecular Pulsed Lasers. – 2015. – Vol. 9810. – P. 98101R.

Тезисы докладов конференций.

1. **Тимофеева, Н. А.** Влияние условий диффузионного легирования на оптические и структурные характеристики поликристаллов Fe²⁺:ZnSe / Н. А. Тимофеева, В. П. Калинушкин, О. В. Уваров // XVI Всероссийская конференция и IX Школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», посвященные 100-летию академика Г.Г. Девярых. Нижний Новгород, 28–31 мая 2018. – С. 77.

2. Гладили́н, А. А. Пространственное распределение центров люминесценции в видимом диапазоне в легированных железом селенидах и сульфидах цинка / А. А. Гладили́н, Н. Н. Ильичев, В. П. Калинушкин, М. И. Студеникин, О. В. Уваров, В. А. Чапнин, Е. М. Гавришук, **Н. А. Тимофеева** // XVI Всероссийская конференция и IX Школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», посвященные 100-летию академика Г.Г. Девярых. Нижний Новгород, 28–31 мая 2018. – С. 78.

3. Yuryev, V.A. Internal distribution of luminescence centres of ZnSe and ZnS doped with Fe / V. A. Yuryev, A. A. Gladilin, N. N. Il'ichev, V. P. Kalinushkin, M. I. Studenikin, O. V. Uvarov, V. A. Chapnin, E. M. Gavrishchuk, **N. A. Timofeeva** // Proceedings and Abstracts Book of European Advanced Materials Congress. Stockholm. Sweden. 20–23 August 2018.

4. **Тимофеева, Н. А.** Диффузионное легирование поликристаллического CVD-ZnSe ионами Fe²⁺ // XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», с международным участием. Москва. 17–20 октября 2017. – С. 387.

5. **Тимофеева, Н. А.** Исследование дефектно-примесного состава границ зерен диффузионно легированного Fe²⁺:ZnSe методом двухфотонной конфокальной микроскопии / Н. А. Тимофеева, Е. М. Гавришук, А. А. Гладили́н, В. Б. Иконников, В. П. Калинушкин, С. А. Родин, Д. В. Савин, О. В. Уваров // XIII Российская конференция по физике полупроводников. Екатеринбург. 2–6 октября 2017. – С. 324.

6. Калинушкин, В. П. Влияние легирования железом и хромом на примесно-дефектный состав кристаллов ZnSe / В. П. Калинушкин, Е. М. Гавришук, А. А. Гладили́н, Н. Н. Ильичев, **Н. А. Тимофеева**, О. В. Уваров, В.

А. Чапнин // XIII Российская конференция по физике полупроводников. Екатеринбург. 2–6 октября 2017. – С. 47.

7. **Timofeeva, N. A.** Investigation of regularities of photoluminescence centers formation in Fe^{2+} doped CVD-ZnSe by the two-photon confocal microscopy method / **N. A. Timofeeva**, E. M. Gavrishchuk, V. B. Ikonnikov, D. V. Savin, A. A. Gladilin, V. P. Kalinushkin, O. V. Uvarov // 5th World Congress Materials Science& Engineering. Alicante. Spain. 13–15 June 2016. – P. 59.

8. **Timofeeva, N. A.** Fabrication of Fe^{2+} :ZnSe Polycrystalline Samples with Different Geometry of Doping and Investigation of Generation Characteristics of Synthesized Materials / **N. A. Timofeeva**, K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk, V. B. Ikonnikov, S. Y. Kazantsev, I. G. Kononov, S.A. Rodin, D.V. Savin // XX International Symposium on non-oxide and new optical glasses. Nizhny Novgorod. Russia. 21–26 August 2016. – P. 95.

9. Firsov, K. N. Laser on polycrystalline ZnSe:Fe^{2+} with high efficiency and pulse radiation energy at room temperature / K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk, V. B. Ikonnikov, S. Yu. Kazantsev, I. G. Kononov, T. V. Kotereva, D. V. Savin, **N. A. Timofeeva** // 17th International Conference «Laser Optics 2016». Saint Petersburg. Russia. June 27 – July 1, 2016. – P. 50.

10. Gladilin, A. A. Defect vizualization and characterization in ZnSe crystals using two-photon confocal microscopy / A. A. Gladilin, V. P. Kalinushkin, O. V. Uvarov, E. M. Gavrischuk, **N. A. Timofeeva**, V. B. Iconnikov, M. I. Studenikin, V. A. Chapnin, A. V. Ryabova // 17th International Conference «Laser Optics 2016». Saint Petersburg. Russia. June 27 – July 1, 2016.

11. Савин, Д. В. Получение лазерных сред на основе халькогенидов цинка, легированных ионами хрома и железа, с использованием CVD-метода / Д. В. Савин, В. Б. Иконников, С. А. Родин, **Н. А. Тимофеева** // XV Всероссийская конференция и VIII Школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Нижний Новгород, 2015. – С 152.

12. Гавришук, Е. М. Получение и лазерные характеристики поликристаллического ZnSe:Fe^{2+} / Е. М. Гавришук, В. Б. Иконников, С. Ю. Казанцев, И. Г. Кононов, С. А. Родин, Д. В. Савин, **Н. А. Тимофеева**, К. Н. Фирсов // XV Всероссийская конференция и VIII Школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Нижний Новгород, 2015. – С 140.

13. Гавришук, Е. М. Исследования объемных характеристик поликристаллов ZnSe, легированных ионами Fe^{2+} и Cr^{2+} , с помощью двухфотонной конфокальной микроскопии / Е. М. Гавришук, В. Б. Иконников, В. П. Калинушкин, С. А. Родин, Д. В. Савин, М. И. Студеникин, **Н. А. Тимофеева**, О. В. Уваров // XV Всероссийская конференция и VIII

Школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Нижний Новгород, 2015. – С 150.

14. Калинушкин, В. П. Исследование объемных характеристик Zn-Se с помощью двухфотонной конфокальной микроскопии / В. П. Калинушкин, О. В. Уваров, А. А. Гладилин, Н. Н. Ильичев, В. П. Данилов, М. И. Студеникин, Е. М. Гаврищук, В. Б. Иконников, С. А. Родин, Д. В. Савин, **Н. А. Тимофеева** // XII Российская конференция по физике полупроводников. Звенигород, 2015.

15. Gladilin, A. A. Photoluminescent tomography of ZnSe bulk crystals / A. A. Gladilin, V. P. Kalinushkin, O. V. Uvarov, E. M. Gavrischuk, **N. A. Timofeeva** // XVII Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике. Санкт-Петербург, 23–27 ноября 2015.

16. Firsov, K. N. Characteristics of a polycrystalline ZnSe:Fe²⁺ laser at room temperature / K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk, V. B. Ikonnikov, S. Yu. Kazantsev, I. G. Kononov, S. A. Rodin, D. V. Savin, **N. A. Timofeeva** // XII International Conference Atomic and Molecular Pulsed Lasers. Tomsk. Russia. 14–18 September 2015. – P. 119.