Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук

На правах рукописи

ТИМОФЕЕВА НАТАЛЬЯ АЛЕКСАНДРОВНА

Диффузионное легирование поликристаллического CVD-ZnSe ионами Fe²⁺

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н. Гаврищук Е.М.

Нижний Новгород – 2020 год

оглавление

	ВВЕДЕНИЕ	5	
ГЛАВА 1:	Получение и свойства ZnSe, легированного ионами Fe ²⁺ , как активной среды ИК-лазеров (литературный обзор)		
1.1	Селенид цинка, легированный ионами Fe ²⁺ : основные свойства и особенности использования в качестве активных сред ИК- лазеров	12	
	1.1.1 Физико-химические свойства ZnSe	12	
	1.1.2 Оптические характеристики кристаллов Fe ²⁺ :ZnSe	13	
	1.1.3 Требования, предъявляемые к активным элементам Fe ²⁺ :ZnSe лазеров	16	
1.2	Способы получения кристаллов ZnSe, легированных ионами Fe ²⁺	19	
	1.2.1 Выращивание из расплава	19	
	1.2.2 Кристаллизация из паровой фазы	20	
	1.2.3 Диффузионное легирование	22	
	1.2.4 Керамический синтез	24	
1.3	Диффузия железа в матрице ZnSe	26	
	1.3.1Твердотельная диффузия в моно- и поликристаллических материалах	26	
	1.3.2 Диффузия ионов Fe ²⁺ в ZnSe	32	
	1.3.3 Ускорение диффузии ионов переходных металлов в ZnSe	34	
1.4	Процессы рекристаллизации поликристаллического ZnSe	36	
1.5	Литературные данные о люминесценции кристаллов ZnSe в в видимой области оптического спектра	39	
1.6	Выводы по Главе 1	44	

ГЛАВА 2: Исследование высокотемпературного диффузионного						
	легирования CVD-ZnSe ионами Fe ²⁺ и сопутствующих					
	процессов					
2.1	Исследование процессов диффузии ионов Fe ²⁺ в CVD-ZnSe					
	2.1.1 Методика получения образцов Fe ²⁺ :ZnSe	46				
	2.1.2 ИК-Фурье спектроскопия	49				
	2.1.3 Диффузионные профили	53				
2.2	Рекристаллизация поликристаллического CVD-ZnSe при высокотемпературном отжиге в присутствии допанта	61				
	2.2.1 Методика исследования микроструктуры поликристаллических образцов Fe ²⁺ :ZnSe	61				
2.2.2 Влияние условий отжига (температуры, атмосферы) процессы рекристаллизации поликристаллического Fe ²⁺ :ZnS						
2.2.3 Кинетика роста зерен в Fe ²⁺ :ZnSe						
2.3	Исследование закономерностей формирования центров дефектно-примесной фотолюминесценции в Fe ²⁺ :ZnSe с помощью метода двухфотонной конфокальной микроскопии	68				
	2.3.1 Метод двухфотонной конфокальной микроскопии	68				
	2.3.2 Закономерности формирования центров дефектно- примесной ФЛ в поликристаллах Fe ²⁺ :ZnSe, легированных в разных условиях	74				
	2.3.3 Влияние поликристаллической структуры Fe ²⁺ :ZnSe на характер распределения центров ФЛ	81				
2.4	Выводы по Главе 2	84				
ГЛАВА 3:	Обсуждение результатов	85				
3.1	Механизмы диффузии Fe ²⁺ в CVD-ZnSe при легировании в разных атмосферах (Ar, Zn, Se)	85				
3.2	Твердофазная рекристаллизация поликристаллического Fe ²⁺ :ZnSe	88				

3.3	Фотолюминесценция Fe ²⁺ :ZnSe					
3.4	4 Выводы по Главе 3					
ГЛАВА 4:	. 4: Создание оптических элементов Fe ²⁺ :ZnSe для активных сред ИК-лазеров					
4.1	Исследование энергетических характеристик Fe ²⁺ :ZnSe лазера	92				
4.2	Методика диффузионного легирования в условиях HIP- обработки					
4.3	4.3 Генерационные характеристики Fe ²⁺ :ZnSe лазера на основе оптического элемента с увеличенным диаметром					
4.4	Выводы по Главе 4	99				
	ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	101				
	Список сокращений и условных обозначений	103				
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	104				
	Список работ, опубликованных автором по теме диссертации	120				
	БЛАГОДАРНОСТИ	124				
	ПРИЛОЖЕНИЕ	125				

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы халькогенидов цинка, легированные переходными 3d металлами (Cr²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Co²⁺), используют в качестве материалов ИК-лазеров [1-10]. Особый интерес представляют лазеры на основе Fe²⁺:ZnSe, поскольку область их генерации (3,7-5 мкм) расположена в окне прозрачности атмосферы. В связи с этим они находят широкое применение для решения различных научных и практических задач. В среднем ИК-диапазоне расположены интенсивные полосы колебательного поглощения молекул многих газов и жидкостей. Так, Fe²⁺:ZnSe лазеры могут использоваться для решения задач экологического мониторинга, безинвазивной медицинской диагностики, в методах высокочувствительного спектрального анализа. Еще одним важным применением является использование Fe²⁺:ZnSe-лазера в лидарных установках, (дистанционное системах локации зондирование, оптическая связь) И дальнометрии, технике специального назначения. Преимущество Fe²⁺:ZnSe лазеров по сравнению с другими источниками ИК-излучения заключается в возможности создания приборов высокомощного когерентного излучения с высоким КПД и непрерывной перестройкой длины волны, работающих при комнатных температурах.

Оптические элементы для Fe^{2+} :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 термооптичекими характеристиками. Согласно последним исследованиям, влияние на выходные параметры работы лазера оказывает также профиль распределения концентрации ионов Fe^{2+} по толщине оптического элемента [11,12]. Таким образом, генерационные характеристики Fe^{2+} :ZnSe лазера во многом определяются на стадии процесса изготовления оптического элемента.

Введение легирующей примеси железа в селенид цинка возможно различными методами. Наиболее часто применяется высокотемпературное (900–

1300 °C) диффузионное легирование из тонкопленочного металлического нанесенного поверхность образца источника железа, на моноили 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. Также, варьируя режимы и последовательность операций процесса легирования, можно получать заданный профиль распределения концентрации допанта по толщине образца.

Имеющиеся в литературе сведения о кинетике диффузии ионов Fe²⁺ в ZnSe не дают полного представления о закономерностях процесса, поскольку часть исследований проводилась на монокристаллических образцах ZnSe [13-15], а данные для поликристаллов имеются лишь для узкого температурного интервала 950–1000 °C [16-18]. Более того, как показано на кристаллах состава Cr²⁺:ZnSe, отжиг в парах матричных компонентов оказывает значимое влияние на профиль распределения вводимого элемента [19,20]. Подобные данные для Fe²⁺:ZnSe к настоящему времени в опубликованной литературе не были обнаружены.

Воздействие высоких температур диффузионного отжига приводит к изменению микроструктуры поликристаллов ZnSe, от которой зависят важные эксплуатационные свойства материалов. В свою очередь, рост зерен может влиять на формирование концентрационного профиля железа, поскольку границы зерен являются каналами ускоренной диффузии примеси. Изменение суммарной площади границ поликристалла способно изменить скорость диффузионного потока. Данные о процессах рекристаллизации в системе Fe²⁺:ZnSe при высокотемпературном диффузионном отжиге, а также при обработке в парах матричных компонентов в литературе отсутствуют.

Необходимо отметить, что в процессе длительной высокотемпературной обработки в матрице селенида цинка могут образовываться собственные точечные дефекты (СТД), концентрация и динамика которых будут влиять на

6

механизм диффузии железа. 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 матрице ZnSe, представляющейся весьма важной для выявления взаимного влияния одновременно протекающих при отжиге процессов диффузии железа и рекристаллизации CVD-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 Fe²⁺:ZnSe, протекающего в условиях интенсивной рекристаллизации. Имеющихся литературных данных недостаточно для определения оптимальных режимов диффузионного отжига при создании высокоэффективных активных сред Fe²⁺:ZnSe. С учетом этого были определены цель и задачи диссертационной работы.

<u>Цель диссертационной работы</u>: исследовать и установить физикохимические закономерности и особенности высокотемпературного (900–1150 °C) диффузионного легирования CVD-ZnSe ионами Fe²⁺, 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 Fe²⁺ 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 Fe²⁺:ZnSe вдоль направления

7

диффузионного потока. Использовать полученные данные для выявления механизмов диффузии ионов Fe²⁺ и рекристаллизации CVD-ZnSe.

4) Разработать методику изготовления лазерных элементов на основе легированного ионами железа селенида цинка и исследовать генерационные характеристики Fe²⁺:ZnSe лазеров.

<u>Объекты и методики исследований</u>. 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 Fe^{2+} :ZnSe осуществляли при помощи оптической микроскопии (оптический микроскоп Axioplan-2 Imaging, Carl Zeiss).

<u>Научная новизна</u>. Впервые получены данные о влиянии атмосферы диффузионного отжига (Ar, Zn, Se) на кинетические закономерности диффузии ионов Fe²⁺ 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 Fe^{2+} :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 Fe²⁺ и рекристаллизации CVD-ZnSe при высокотемпературном отжиге.

<u>Теоретическая и практическая значимость работы</u>. Разработана и реализована методика получения диффузионно легированных образцов Fe²⁺: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 Fe^{2+} :ZnSe с внутренним и многослойным легированием, а также, при разработке сред, допированных несколькими примесями одновременно.

Изготовлены образцы Fe²⁺: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 η_{slope} =52% и полном КПД по поглощенной энергии η_{abs} ≈48%.

Основные положения, выносимые на защиту.

Методики высокотемпературного диффузионного легирования ZnSe ионами железа и регистрации концентрационных профилей Fe²⁺ в объемных образцах Fe²⁺:ZnSe.

Влияние температуры и атмосферы (Ar, Zn, Se) диффузионного отжига на профиль распределения концентрации ионов железа в Fe²⁺:ZnSe, механизмы диффузии Fe²⁺ 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,

9

выявленные с использованием метода двухфотонной конфокальной микроскопии.

<u>Надежность и достоверность результатов</u>. 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.

<u>Апробация работы</u>. 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 "Физикохимия и технология неорганических материалов" (17-20 октября 2017, Москва, Россия), XVI Всероссийской конференции, посвященной 100-летию академика Г.Г. Девятых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (28-31 мая 2018 года, Нижний Новгород, Россия).

<u>Публикации</u>. 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.

<u>Соответствие содержания диссертации паспорту специальности</u>. 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».

<u>Личный вклад автора</u>. 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.

<u>Структура и объем диссертации</u>. 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.

ГЛАВА 1: Получение и свойства ZnSe, легированного ионами Fe²⁺, как активной среды ИК-лазеров (литературный обзор)

1.1 Селенид цинка, легированный ионами Fe²⁺: основные свойства и особенности использования в качестве активных сред ИК-лазеров

1.1.1 Физико-химические свойства ZnSe

Селенид цинка относится к классу сложных полупроводников A^2B^6 , представляет собой твердое кристаллическое вещество лимонно-желтого цвета с температурой плавления T_{nn} =(1520±15) °C. ZnSe может кристаллизоваться в структуре сфалерита (цинковая обманка) и вюрцита. Структура сфалерита – плотнейшая кубическая упаковка Se, в тетраэдрических пустотах которой находятся атомы Zn. Вюрцит – гексагональная модификация ZnSe, стабильна при высоких температурах. При более низких значениях температуры стабильной модификацией является сфалерит. Переход вюрцит-сфалерит в массивных образцах селенида цинка происходит при температуре T=1425 °C. Химическая связь в кристаллах ZnSe имеет смешанный ионно-ковалентный характер с преобладающей ковалентной составляющей [21].

Ширина запрещенной зоны ZnSe сфалеритной модификации при комнатных температурах составляет $\Delta E_g=2,67$ эВ. Селенид цинка прозрачен в широком спектральном диапазоне, начиная с 0,47 мкм вплоть до 22 мкм, что является необходимым условием для создания активных сред ИК-лазеров на основе этого материала. Коротковолновый край прозрачности обусловлен величиной ширины запрещенной зоны. Длинноволновая область пропускания определяется фононным поглощением кристаллической решетки.

1.1.2 Оптические характеристики кристаллов Fe²⁺:ZnSe

Цвет легированных железом кристаллов ZnSe приобретает коричневатый оттенок, материал при этом остается прозрачным в видимой области спектра. В кристаллической решетке ZnSe легирующие атомы железа замещают позиции ионов Zn^{2+} , принимая степень окисления 2+. В таком расположении каждый ион Fe²⁺ окружен четырьмя ионами Se²⁻, Рисунок 1.1.



Рисунок 1.1. Кристаллическая решетка сфалерита Fe²⁺:ZnSe.

Под действием тетраэдрического кристаллического поля решетки происходит снятие вырождения терма ⁵D основного состояния свободного иона Fe^{2+} (3d⁶), Рисунок 1.2. Появляется два уровня с разными энергиями: дуплет ⁵E (основное состояние) и триплет ⁵T₂ (возбужденное состояние). Разность энергий между ними составляет ~3000 см⁻¹. За счет спин-орбитального взаимодействия первого порядка уровень ⁵T₂ расщепляется на три подуровня. Под влиянием спин-орбитального взаимодействия второго порядка снимается вырождение с ⁵E и трех подуровней ⁵T₂. Дальнейшее расщепление уровней происходит за счет электронно-колебательного взаимодействия (эффект Яна-Теллера). Влияние



Рисунок 1.2. Структура переходов Fe^{2+} в ZnSe [25].

За счет дополнительного уширения уровней реализуемая схема генерации кристалла Fe²⁺:ZnSe близка к четырехуровневой на электронно-колебательных переходах [22]. Лазерные переходы основаны на внутрицентровом поглощении (2,5–4 мкм) и излучательной релаксации (3,5–5 мкм) между этими уровнями (⁵E \leftrightarrow ⁵T₂). Перестройка излучения Fe²⁺:ZnSe лазера в спектральной области 3,77–5,05 мкм была продемонстрирована в [10,28-34].

Особенностью получения генерации ИК-лазеров на основе Fe^{2^+} :ZnSe является необходимость охлаждения активного элемента, что обусловлено очень малым временем жизни возбужденного состояния при комнатной температуре. С повышением температуры кристалла от 120 до 220 К из-за увеличения скорости многофононной безызлучательной релаксации время затухания падает от 105 мкс до 5 мкс, а при температуре 292 К составляет всего 360 нс. Показано, что наклонная эффективность (по поглощенной энергии) Fe^{2^+} :ZnSe-лазера снижается с 43 до 9% при повышении температуры от 85 до 220 К, соответственно [25]. Подобный эффект наблюдался и в других работах [7,33,35-37]. Таким образом, для эффективного функционирования Fe^{2^+} :ZnSe лазера необходимо либо наличие охлаждающего элемента активной среды (что вносит значительные неудобства в лазерную конструкцию), либо использование лазера накачки, длительность импульса которого существенно меньше времени жизни частиц в возбужденном состоянии. Повышение концентрации Fe²⁺ (свыше 5×10¹⁹ ат/см³) также способствует снижению времени жизни в возбужденном состоянии [38].

В матрице ZnSe железо может принимать степень окисления F^{3+} [25-27,39-42]. Методом ЭПР была измерена концентрация ионов Fe³⁺ в образцах ZnSe, подвергнутых обработке при различных режимах [42]. В результате легирования из металлической пленки железа при 900–1000 °C в течение 7 суток ее значение составило 0,018×10¹⁶ at/cm³, а после отжига в атмосфере Zn уменьшилось до 0,008×10¹⁶ at/cm³.

В [40,43] установлено, что фотоиндуцированный переход $Fe^{2+} \rightarrow F^{3+} + h_{VB}$ соответствует донорному уровню, находящемуся выше потолка валентной зоны на +1,1 эВ, Рисунок 1.3. Присутствие мелкого донорного уровня предполагает возможность внутрицентрового ${}^{3}T_{1} \rightarrow {}^{5}E$ перехода $Fe^{2+}/F^{3+}({}^{3}T) \rightarrow F^{2+}({}^{5}E) + hv$ (980 нм) [26].



Рисунок 1.3. Структура переходов Fe^{2+}/Fe^{3+} в ZnSe [27].

1.1.3 Требования, предъявляемые к активным элементам Fe²⁺:ZnSe лазеров

Как было отмечено, для достижения эффективной работы Fe²⁺:ZnSe лазера необходимо либо наличие системы охлаждения [29,30,44], либо использование источников накачки с малой длительностью светового импульса. В качестве эффективного оптического источника накачки Fe²⁺:ZnSe лазера, работающего при комнатной температуре, было предложено использовать высокомощный нецепной электроразрядный HF-лазер [45]. Спектр его излучения находится в диапазоне 2,6-3,1 мкм, а длительность светового импульса составляет 150 нс, Рисунок 1.4. Активная среда при ЭТОМ была изготовлена ИЗ монокристаллического ZnSe, легированного железом с двух сторон в процессе диффузии. Концентрация ионов Fe²⁺ в приповерхностных слоях (~100 мкм) была на уровне ~10²⁰ ат/см³. Оптический элемент Fe²⁺:ZnSe имел форму пластины размером 25×11 мм, толщиной 1 мм. В результате, была получена энергия генерации 30,6 мДж при эффективности по поглощенной энергии 3,1%.



Рисунок 1.4. Спектр поглощения кристалла Fe²⁺:ZnSe при комнатной температуре, линия излучения Er:YAG-лазера, полоса излучения HF-лазера [37].

При аналогичном способе накачки исследовались генерационные характеристики лазера на основе диффузионно легированных поликристаллов Fe²⁺:ZnSe [46,47]. Активные элементы имели форму диска диаметром 20 мм,

толщиной 4 мм. Концентрация ионов активатора была ниже (~10¹⁸). Достигнутая энергия генерации составила 192 мДж с эффективностью 29% (при пятне накачки 6,8×7,5 мм). Увеличение энергетических характеристик Fe²⁺:ZnSe лазера ограничивалось порогом разрушения на поверхности активного элемента. Для диффузионно легированных железом поликристаллов CVD-ZnSe порог разрушения составляет 3 Дж/см² [47]. В этом случае повышение выходных характеристик можно было реализовать за счет увеличения площади пятна накачки. Однако при таком подходе возрастали излучательные потери в поперечном к оптической оси направлении, связанные с возникновением паразитной генерации на образцах Fe²⁺:ZnSe, легированных с поверхности. Показано, что наклонная эффективность при увеличении пятна накачки с 2,8×3,2 мм до 6,8×7,5 мм падает с 34% до 29%, соответственно. Эта проблема возникает достаточно высокой концентрации из-за легирующего компонента, сосредоточенной в тонком приповерхностном слое диффузионно легированных элементов Fe²⁺:ZnSe. В результате, повышение выходных характеристик Fe²⁺:ZnSe представляется возможным за счет либо повышения толщины образца с одновременным разнесением концентрации ионов активатора по длине усиливающей среды, либо увеличения поперечных размеров активного элемента, что позволит увеличивать размер пятна накачки без развития паразитной генерации [48].

Реализация первого подхода была осуществлена на монокристаллических образцах Fe²⁺:ZnSe, легирование которых проводилось во время роста по методу PVD. В [9] использовался активный элемент диаметром 27 мм, толщиной 15мм. Концентрация ионов Fe²⁺ составляла $2,6 \times 10^{18}$ ат/см³ и была распределена относительно равномерно по длине активной среды. Размер пятна накачки HF-лазера был увеличен до 17 мм. В результате энергия генерации составила 1,2 Дж при небольшом КПД (по падающей энергии – 25%).

Необходимость увеличения длины усиливающей среды была продемонстрирована также на лазерах, работающих при охлаждении

монокристаллического активного элемента до температур жидкого азота. В [37] использовали оптический элемент Fe^{2+} :ZnSe длиной 7,7 мм (9,7×10 мм – поперечные размеры) с концентрацией ионов Fe^{2+} равной 2,5×10¹⁸ ат/см³. Размер пятна накачки Er:YAG лазера составлял 6 мм. Полученное значение выходной энергии было низким (4,9 мДж) при эффективности 47%. В следующей работе этих же авторов использовался кристалл размером 25 мм в диаметре и длиной 17 мм [49]. Концентрация была снижена до 0,9×10¹⁸ ат/см³, а размер пятна накачки увеличен до 14 мм. В результате энергия импульса Fe^{2+} :ZnSe лазера достигла 10,6 Дж при эффективности 44%.

Другое решение в рамках первого подхода было предложено и успешно реализовано в работе [50]. Для повышения КПД и устойчивости поверхности активного элемента к высокой плотности мощности падающего излучения накачки изготавливались образцы с нулевой концентрацией ионов активатора на поверхности, через которую осуществляется ввод и вывод лазерного излучения, и максимальной в объеме – оптические элементы с внутренним легированием. При такой геометрии распределения допанта лучевая стойкость оптического элемента на основе Cr^{2+} :ZnSe увеличилась более, чем в 2 раза (с ~2,5 до ~5,6 Дж/см²). Дальнейшие исследования характеристик Cr^{2+} :ZnSe лазера показали, что на эффективность генерации влияет форма профиля активных ионов: при внутреннем легировании эффективность была выше, чем при внешнем [11].

Так, с целью повышения выходной мощности и эффективности Fe^{2+} :ZnSe лазеров создание активных сред с одним или несколькими слоями легирования представляется весьма перспективным, Рисунок 1.5 [12]. При многослойном исполнении слои Fe^{2+} :ZnSe чередуются со слоями ZnSe, максимальная концентрация Fe^{2+} в каждом из легированных слоев должна уменьшаться обратно пропорционально их количеству, чтобы пропускание многослойного образца на длинах волн накачки оставалось постоянным (близким к пропусканию образцов с двусторонним легированием).



Рисунок 1.5. Схематическое изображение внутреннего легирования: (а) – многослойное легирование; (б) – распределения концентрации Fe²⁺ в легированном слое толщиной h.

1.2 Способы получения кристаллов ZnSe, легированных ионами Fe²⁺

Введение легирующих примесей можно проводить как во время роста кристалла, так и путем диффузионного легирования образцов моно- и поликристаллического ZnSe.

1.2.1 Выращивание из расплава

Выращивание кристаллов из расплава чаще всего осуществляют по методу Бриджмена – Стокбаргера. Предварительно очищенный порошок селенида цинка помещают в тигель, расплавляют при температуре 1550–1600 °C под давлением инертного газа 20–100 атм. Затем контейнер с расплавом проходит через зону с температурным градиентом. В результате происходит кристаллизация всего вещества, помещенного в тигель [51]. С целью исключения образования большого числа зародышей используется тигель с заостренным концом, Рисунок 1.6 [52]. Чтобы получить легированный материал в исходную шихту загружают легирующий металл или его халькогенидные соединения [53,54].



Рисунок 1.6. Схема вертикальной установки для выращивания кристаллов A²B⁶ по методу Бриджмена [52].

На выращенных методом Бриджмена монокристаллах Fe^{2+} :ZnSe была впервые получена лазерная генерация [2]. Для получения легированного переходными металлами селенида цинка данный подход применяется и в настоящее время, см. Приложение [7,8,32,55-57]. Однако выращивание кристаллов из расплава происходит при высоких температурах. Это может приводить к загрязнению материалами аппаратуры, что значительно ухудшит оптическое качество активных сред. Также отмечались сложности, связанные с равномерностью распределения концентрации допанта по образцу [58,59].

1.2.2 Кристаллизация из паровой фазы

Описание методики получения кристаллов Cr²⁺:ZnSe методом физического осаждения из газовой фазы (PVD-метод – Physical vapor deposition или метод вакуумной сублимации) приводится в [60]. Синтез осуществляли в кварцевых ампулах, изготовленных из спаянных трубок разного диаметра (15/18 мм). Исходные компоненты CrSe и ZnSe предварительно подвергали очистке. Ампулы С навесками вакуумировали И помещали В печь С тремя температурными зонами. Температура в зоне испарения составляла 1140-1150

20

°C, в центральной зоне – на 10 °C ниже, в зоне осаждения кристалла – на 120 °C ниже. Синтез проводили в печах горизонтальной и вертикальной конфигураций. В горизонтально выращенном кристалле наблюдалось неоднородное распределение допанта, что авторы связывали с различной скоростью переноса CrSe и ZnSe. Концентрация активных ионов в синтезированных образцах Cr^{2+} :ZnSe составляла (1,8–8,3)×10¹⁹ ат/см³.

Трудности, возникающие при использовании PVD-метода, обусловлены разными значениями давлений насыщенных паров соединений переходных металлов и соединений группы A²B⁶, что может повлиять на однородность легирования кристаллов. В [61] приводится описание усовершенствованной сублимационной технологии выращивания легированных халькогенидов цинка, Рисунок 1.7. Легированные кристаллы выращивали из паровой фазы методом свободного роста на монокристаллическую затравку с использованием физического газового транспорта в гелии или химического транспорта в водороде. С целью контроля скорости переноса массы исходных компонентов использовали раздельные источники, содержащие поликристаллические А²В⁶ и халькогениды переходных металлов. Уровень соединения группы легирования контролировали изменением температуры пьедестала в пределах 1100-1250 °С и/или регулированием подачи потоков соединений группы А²В⁶ и паров легирующего вещества в зону осаждения.

Начиная с 2000-х и по настоящее время, исследования в области модернизации сублимационной технологии ведутся в Физическом институте имени П. Н. Лебедева РАН (Москва, Россия) [29-31,33,61-66]. Эффективность Fe²⁺:ZnSe лазеров на основе кристаллов, выращенных таким способом, достигает 47% [33,49]. Несмотря на преимущества PVD-метода (более низкие температуры процесса, меньшее содержание фоновых примесей и дефектов в готовом материале) по отношению к расплавной технологии, получение оптических элементов с заданным распределением концентрации активной примеси по объему образца представляет значительные сложности.



Рисунок 1.7. Схема выращивания кристаллов Cr²⁺:ZnSe методом вакуумной сублимации [61].

1.2.3 Диффузионное легирование

При этом подходе введение легирующего компонента осуществляется через поверхности образца селенида цинка путем высокотемпературной (900–1350 °C) твердофазной диффузии [13,14,18,67-69]. В качестве матрицы основы используется ZnSe, синтезированный различными способами: выращиванием из расплава, кристаллизацией из паровой фазы, химическим осаждением из газовой фазы. Таким образом, исходным материалом является либо моно-, либо поликристаллический ZnSe. Функциональные характеристики активного элемента лазера будут также определяться качеством материала матрицы основы ZnSe.

Методика легирования достаточно проста и заключается в следующем. Из ZnSe вырезают заготовки, плоскопараллельные поверхности которых шлифуют, затем полируют и очищают специальным образом. На подготовленную поверхность осаждают металлическую пленку железа толщиной 0,5–1,5 мкм, образцы размещают в эвакуированных кварцевых ампулах и подвергают отжигу (900–1050 °C) в течение 1–15 суток, Рисунок 1.8а.



Рисунок 1.8. Диффузионное легирование ZnSe: (a) – из тонкой пленки; (б) – через газовую фазу (1,5 – навески легирующих металлов, 2 – нагрев, 3 – кварцевая ампула, 4 – исходный образец A^2B^6 , 6,7 – тонкие пленки легирующих металлов) [70].

К основным преимуществами диффузионного легирования из металлической пленки допанта можно отнести:

• разделение технологического процесса на относительно независимые стадии, что позволяет осуществить раздельную, и вследствие этого более эффективную оптимизацию кристаллической структуры и оптических свойств получаемых материалов;

• меняя толщину металлической пленки и подбирая условия проведения отжига (температура, атмосфера, время), можно регулировать распределение концентрации допанта по толщине оптического элемента [71,72];

• возможность создания оптических элементов увеличенных размеров.

Перспективность диффузионного легирования подтверждается также тем, что метод широко применяется [4-6,70-74]. Наилучшие выходные характеристики Fe²⁺:ZnSe лазера удалось получить на образцах, легированных методом диффузии (см. Приложение). При этом предпочтительнее использовать поликристаллический ZnSe, его оптические свойства не хуже, чем у монокристалла [21], одновременно с этим поликристаллы ZnSe обладают более высокими термомеханическими характеристиками, что является важным, поскольку в процессе получения лазерной генерации материал подвергается высоким термомеханическим нагрузкам [21,75].

Известны другие варианты осуществления диффузионного легирования, когда источник примеси находится в газовой (Рисунок 1.8б) или жидкой фазе. В [16,17] процесс диффузии осуществляли через газовую фазу при отжиге в парах металла допанта или его соединениях. Для этого использовали ампулы с перетяжкой, в одной части которых находился образец поликристаллического ZnSe, а в другой – навеска легирующего вещества (либо Fe, либо FeSe). Ампула вакуумировалась, затем проводился отжиг (1000 °C, выдержка от 1 до 43 дней). В результате легирования концентрация ионов Fe²⁺ достигала 7,7×10¹⁹ ат/см³. В [26] проводили отжиг кристаллов ZnSe в расплавах Zn+Fe (концентрация Fe в расплаве 5,10 и 20 ат. %) и Bi+Fe (концентрация Fe в расплаве 0,1–0,9 ат. %) при температуре 950 °C. Исследования полученных образцов Fe²⁺:ZnSe показали, что легирование неоднородное, наблюдается формирование кластеров. Также, в процессе отжига в расплаве допанта стехиометрический состав матрицы основы ZnSe может неконтролируемо меняться, снижая оптическое качество материала.

Основной сложностью, возникающей при диффузионном легировании селенида цинка железом, является низкая скорость диффузии ионов Fe²⁺ в матрице ZnSe по сравнению с примесями других переходных металлов [14,16,71,72]. Для повышения коэффициента диффузии железа в матрице ZnSe легирование проводят в специальных условиях, которые будут рассмотрены ниже.

1.2.4 Керамический синтез

Метод керамического синтеза весьма перспективен. При таком подходе появляется возможность создания крупногабаритных оптических элементов с заданным распределением концентрации активных ионов допанта. Метод позволяет сократить временные затраты и является более экономичным по сравнению с другими способами получения легированного ZnSe. Этот подход

24

успешно применяется для получения лазерной керамики на основе алюмоиттриевого граната, легированного неодимом Nd³⁺:YAG [76,77].

Впервые горячее прессование ZnSe, легированного ионами Cr²⁺, проведено в [78-80]. Для этого использовали смесь порошков ZnSe и ZnSe-CrSe (1мол.%) с диаметром частиц <10 мкм. Предварительное компактирование осуществляли при комнатной температуре под давлением 60 МПа. Нагрев проводили в 2 ступени: до 900 К, затем до 1400–1500 К (при давлении от 30 до 35 МПа). Образцы Cr²⁺:ZnSe обладали низким оптическим пропусканием, энергетический выход лазера на керамике Cr²⁺:ZnSe составил всего 2 мДж при эффективности 5%.

В [81] предложено оптимизировать способ путем предварительного совместного отжига (950 °C) порошков CrSe и ZnSe (размер зерен был на уровне 10 мкм). Горячее прессование осуществляли в схожих условиях (1100 °C, 150 МПа, 2 часа). Однако синтезированные образцы Cr²⁺:ZnSe (размер зерна 50 мкм) обладали значительным количеством пор и включений.

Позднее появились публикации по созданию керамики на основе Cr^{2+} :ZnS [82,83]. В [83] была достигнута концентрация Cr^{2+} на уровне $1,8 \times 10^{18}$ ат/см³, но оптическое качество не соответствовало уровню лазерных элементов. Информация о синтезе керамики Fe^{2+:}ZnSe(S) в литературе не обнаружена.

Процесс получения керамик на основе халькогенидов цинка, легированных переходными металлами, изучен недостаточно, достигнуть необходимого оптического качества синтезируемых элементов пока не удается.

1.3 Диффузия железа в матрице ZnSe

1.3.1 Твердотельная диффузия в моно- и поликристаллических материалах

Под диффузией понимают процесс направленного переноса частиц (атомов, ионов или молекул) в газах, жидкостях и твердых телах, связанный с тепловым движением этих частиц. Элементарный акт диффузии состоит в «скачке» одиночных атомов или небольших атомных групп на расстояния порядка межатомного. Наличие градиента химического потенциала в многокомпонентной системе, обусловленного неоднородным распределением атомов компонентов в объеме, приводит к направленному перемещению атомов определенного сорта, т.е. к гетеродиффузии [84,85].

Движение легирующих атомов в кристаллической решетке осуществляется с участием имеющихся в ней структурных дефектов. Для соединений группы A^2B^6 наиболее распространённым является *вакансионный* механизм диффузии, Рисунок 1.9а. В этом случае диффундирующий атом перемещается по кристаллу путем последовательности обменов с вакансиями, которые время от времени появляются в его окружении [86]. Атом встраивается в решетку кристалла по схеме замещения. Наличие вакансий, а также совокупности дефектов внутри кристалла, облегчающих образование вакансий (дислокаций, микропор и др.), способствует уменьшению энергии активации диффузии по вакансиям и ускорению последней.

В случае, когда растворенный элемент перемещается путем перескока из одного междоузлия в соседнее, диффузия осуществляется по прямому *междоузельному* механизму, Рисунок 1.96. Для прямых междоузельных перескоков не требуется стимулирования с помощью каких-либо дефектов, энергия дефектообразования не вносит вклад в энергию активации диффузии. Следовательно, энергия активации атомов, мигрирующих по междоузлиям,

заметно меньше энергии активации диффузии по вакансиям ($E=(0,5-0,7)E_v$) [84,86,87].



Рисунок 1.9. Механизмы диффузии: (а) – вакансионный; (б) – междоузельный [86].

Некоторые атомы растворенного вещества (В) могут занимать как междоузельные позиции (Ві), так и позиции замещения (Вѕ) в кристаллах растворителя (А). При таких условиях проникновение атомов В может происходить путем быстрой диффузии Ві и их последующего перехода в Вѕ позиции. Если обмен будет происходить с участием вакансии (V) согласно реакции Ві+V⇔Вѕ, то будет реализовываться *диссоциативный* механизм диффузии, Рисунок 1.10а. Таким образом, часть атомов примеси диффундирует по междоузельному, а часть по вакансионному механизму. Если обмен происходит с участием собственных междоузлий Аі, согласно реакции Ві⇔Вѕ+Аі, то такой механизм называют *механизмом с вытеснением*, Рисунок 1.10б [86,88].

Очевидно, что механизм решеточной диффузии определяется степенью дефектности кристаллической структуры соединения и отклонением от стехиометрии, а скорость диффузии атомов внедряемого элемента зависит от равновесных концентраций вакансий и междоузельных атомов.



Рисунок 1.10. Междоузельно-узельные механизмы диффузии: (а) – диссоциативный; (б) – механизм с вытеснением [86].

Исследуя диффузию в поликристалле, следует брать во внимание, что помимо точечных дефектов структуры в таких материалах присутствуют двумерные дефекты внутренних поверхностей раздела – межкристаллитные границы. Решетки смежных зерен развернуты на некоторый угол. Если этот угол мал (<10–15°), то границу называют малоугловой, если угол больше указанного значения – большеугловой. Большеугловые границы отличаются от объема зерна тем, что в них часть атомных связей оборвана. Это определяет меньшую плотность упаковки в этих областях поликристалла, Рисунок 1.11. В результате границы зерен становятся каналами ускоренной диффузии [85,87].



Рисунок 1.11. Схематическое изображение строения поликристалла.

Диффузия вдоль границ зерен или узкой приграничной области протекает со скоростью на несколько порядков большей, чем по объему. Энергия активации граничной диффузии составляет 0,3–0,7 объемной, а температурная зависимость выражена гораздо слабее. В результате, чем ниже температура диффузии, тем больше превышение скорости граничной диффузии над объемной [84].

Во время легирования поликристалла одновременно осуществляется несколько диффузионных потоков: диффузия в объем зерна с поверхности, диффузия по границам зерен и отток атомов с границы в объем зерна, Рисунок 1.12. При разных температурах процесса скорость движения этих потоков может сильно отличаться [86,89]. В зависимости от вклада того или иного потока в поликристаллах различают 3 кинетических режима диффузии.



Рисунок 1.12. Различные типы кинетики диффузии в поликристалле: (а) – режим А; (б) – режим В; (в) – режим С.

Протекание *режима А* характеризуется формированием плоского диффузионного фронта, путь объемной диффузии (диффузия внутри зерна или решеточная диффузия) много больше размера зерна, так что диффузионные потоки от соседних границ встречаются, Рисунок 1.12а. В случае *режима В* диффузионные потоки от соседних границ не встречаются, границы зерен изолированы друг от друга. Этот режим реализуется при более низких температурах (0,4–0,7 T_{пл}) и малых временах диффузионного отжига в материалах с достаточно большим размером зерен, Рисунок 1.12б. На Рисунке

1.12в показан случай, когда объемная диффузия фактически отсутствует – *режим С.* Такой режим протекает при температурах ниже 0,4 Т_{пл} [85,86,89].

Таким образом, распределение допанта в поликристаллической матрице может быть неоднородным. Характер распределения будет определяться условиями процесса, размером зерна, состоянием границ зерен и другими факторами.

диффузии Для установления основных параметров примеси В полупроводниковых материалах применяют те же подходы и законы, что в металлах и сплавах. Вначале определяют экспериментальный диффузионный по глубине образца. Затем проводят профиль легирующего элемента математическую обработку концентрационного профиля с помощью 2-го закона Фика, устанавливающего связь между концентрацией C, расстоянием x и временем τ :

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad , \tag{1.1}$$

где \boldsymbol{D} – коэффициент диффузии, [см²/c].

Частные решения этого уравнения будут зависеть от начальных и граничных условий, которые определяются особенностями проведения эксперимента. Результатом обработки является вычисленное значение коэффициента диффузии при данной температуре [84,86].

Общим для всех случаев диффузии является параболический характер зависимости между временем диффузии и расстоянием, пройденным за это время диффузантом. Для твердых тел в одномерном приближении справедливо соотношение:

$$x = 2\sqrt{D\tau} \tag{1.2}$$

С ростом температуры в твердых телах коэффициент диффузии обычно резко возрастает, изменяясь по экспоненциальному закону вида:

$$D = D_0 \cdot exp(-E_a/RT) \tag{1.3}$$

(1.3) – основное уравнение диффузии (Уравнение Аррениуса), где D_0 – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры, [см²/с]; E_a – энергия активации диффузии, [кДж/моль]; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, [K].

Величины *D*₀ и *E*_a являются основными параметрами диффузии. Они связаны с физико-химическими свойствами вещества, в котором происходит диффузия, а также с физико-химическими свойствами диффундирующих частиц [88,90].

Построение концентрационных профилей допанта в диффузионно легированных образцах селенида цинка проводят с помощью оптических методов [13,19,91-93]. Такой подход позволяет определить количественное распределение ионов (Fe^{2+} , Cr^{2+}) по толщине образца. Для этого из образцов вырезаются либо тонкие пластинки толщиной 2–3 мм вдоль направления диффузионного потока [19,91,92], либо изготавливается клин [93]. Затем производится пошаговое (30–100 мкм) сканирование, Рисунок 1.13.



Рисунок 1.13. Изготовление клина для получения диффузионного профиля.

С целью более точных измерений желательно использовать лазеры, рабочая длина волны которых находится в области максимума поглощения оптически активных ионов. Для Fe²⁺:ZnSe в настоящее время используются YSGG:Cr³⁺,Yb³⁺,Ho³⁺ (2,99 мкм) [13] и Cr:Er:YSGG (2,78 мкм) [71,94] лазеры.

Построение концентрационных профилей возможно также посредством измерения относительного изменения оптической плотности легированного

образца при последовательном снятии слоев со стороны диффузионного потока, Рисунок 1.14 [14,95-97].

Показано, что распределение концентрации ионов со степенью окисления 2+ по глубине образцов ZnSe соответствует аналогичному распределению, полученному неоптическими методами (вторичной ионной масс-спектрометрией, лазерной масс-спектрометрией) [92,95].



Рисунок 1.14. Схема последовательного снятия легированных слоев Cr²⁺:ZnSe.

1.3.2 Диффузия ионов Fe²⁺ в ZnSe

Установление основных параметров диффузии ионов переходных металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) в ZnSe к настоящему времени проведено в большом количестве работ [13-20,67-71,96-99]. Известно, что скорость диффузии железа в селениде цинка самая низкая среди других металлов. Так, например, коэффициент диффузии Co в селениде цинка при температуре 970 °C составляет $4,5\times10^{-9}$ см²/с [96,98], у Ni при 900 °C – $4,5\times10^{-8}$ см²/с [99]. Коэффициент диффузии Cr²⁺ в монокристаллическом ZnSe (1000 °C) равен $8,3\times10^{-9}$ см²/с [97], для ионов Fe²⁺ эта величина при той же температуре на порядок ниже – $3,1\times10^{-10}$ см²/с [14]. При этом их атомные и ионные радиусы отличаются незначительно: 127 пм у атома хрома и 125 пм у атома железа (по Полингу), 84 пм и 82 пм у Cr²⁺ и Fe²⁺, соответственно. Большая разница в значениях коэффициентов диффузии

этих примесей может быть связана, например, с различной растворимостью элементов в матрице ZnSe. Чем выше растворимость (больше энергия связи с вакантными узлами), тем ниже будет скорость диффузии. Значение предельной растворимости Cr в ZnSe при температуре 850 °C составляет 2×10^{-4} мол.% [100], для Fe – 2,1×10⁻⁴ мол.% при температуре 800 °C [101].

Следует отметить, что для разных кристаллографических ориентаций скорость диффузии одной и той же примеси может незначительно отличаться [13]. В рамках данной работы не будем на этом останавливаться, так как предметом исследования является диффузия железа в поликристаллическом ZnSe.

В Таблицу 1.1 сведены литературные данные о коэффициентах диффузии железа (D_{Fe2+}) в моно- и поликристаллическом ZnSe. Видно, что в поликристаллическом ZnSe диффузия Fe протекает с большей скоростью, чем в монокристаллах и характеризуется более низким значением энергии активации.

Таблица 1.1 Значения $D_{Fe2+} \times 10^{-10}$ в ZnSe, полученные при разных условиях проведения эксперимента, $[cm^2/c]$

ZnSe	<i>Т</i> , °С	Источник допанта	D _{Fe2+}	Уравнение диффузии	Ссылка
Моно	997	Порошки Fe+ZnSe (1:1)	3	$D(T) = 3.3 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-2.86 \text{ sB}}{RT}\right)$	[14,15]
Моно	995	Порошок Fe, контакт с обр.	4,7	$D(T) = 90 \exp\left(\frac{-2.9 \mathrm{sB}}{RT}\right)$	[13]
Поли	1000	Порошок FeSe, без конт. с обр.	8	_	[16,17]
Поли	1000	Металлич. пленка	21	$D(T) = 13,5 \exp\left(\frac{-1,39\mathrm{sB}}{RT}\right)$	[18,94]
Поли	950	Металлич. пленка	3,7		[68,69]

Значительная разница коэффициентов диффузии Fe²⁺ (в 2,6 раза), рассчитанных для поликристаллических образцов, может быть связана с различными условиями легирования (например: размер зерна в исходном материале ZnSe; предварительная очистка поверхности, через которую осуществлялась диффузия; источник допанта – разная концентрация Fe²⁺ в приповерхностном слое). При температуре 1000 °C значение $D_{\text{Fe2+}}$ в поликристаллическом ZnSe составляет $2,1 \times 10^{-9}$ см²/с, что также меньше соответствующего значения для примеси Cr²⁺ (8,3×10⁻⁹ см²/с [97]). Это обстоятельство является основной сложностью, возникающей при получении активных элементов Fe²⁺:ZnSe путем легирования. Для достижения диффузионного относительно пологого концентрационного профиля Fe²⁺ необходимо проводить отжиги длительностью более двух месяцев. В связи с этим, ведутся поиски возможных путей повышения скорости диффузии Fe²⁺ в ZnSe.

1.3.3 Ускорение диффузии ионов переходных металлов в ZnSe

Для увеличения скорости диффузии самым очевидным решением является повышение температуры отжига. Однако уже при 1100 °С происходит значительная сублимация образца ZnSe, на поверхности образца образуется деградированный слой, снижающий его оптическое качество. В [102-104] легирования предложено осуществлять В процесс условиях горячего изостатического прессования (hot isostatic pressing), далее HIP-обработка. Высокое давление (>90 МПа) уменьшает испарение образцов ZnSe при повышении температур отжига до 1100-1350 °С. В [19] полученное значение $D_{\text{Fe2+}}$ при 1300 °C составило 4,9×10⁻⁹ см²/с. Также было показано, что давление не оказывает заметного влияния на скорость диффузии железа.

Другой путь ускорения диффузии железа связан с идеей изменения концентрации СТД матрицы ZnSe, вследствие чего механизм диффузии железа может меняться на иной, с более низкой энергетикой [19,68,69,105-107]. С этой целью, например, диффузионный отжиг Cr²⁺:ZnSe проводили в парах Zn, что

привело к увеличению скорости диффузии хрома в 2,2 раза по сравнению с легированием в инертной атмосфере [19,108]. В [20] скорость диффузии при таких условиях увеличилась на порядок, рассчитанная энергия активации диффузии Cr^{2+} при отжиге в парах Zn (59 кДж/моль) была значительно ниже, чем для диффузии в Ar (146 кДж/моль). Считается, что присутствие междоузельных катионов цинка может повысить скорость диффузии за счет смены механизма переноса атомов. Междоузельный катион Zn²⁺, обладающий колебательной энергией, вытесняется катион (Zn²⁺/Cr²⁺) из узла решетки ZnSe в междоузельное пространство и занимает его место, вытесненный атом проходит подобный цикл [19].

Также было показано, что обработка в парах Zn оказывает влияние на оптические характеристики образцов Zn:Fe:ZnSe, а именно – способствует снижению концентрации Fe²⁺ [42]. Авторы [42] предполагают возможность получения образцов Fe²⁺:ZnSe со сниженной концентрацией активных ионов в приповерхностных слоях за счет температурной обработки легированных образцов в парах Zn.

Еще одним способом изменения дефектного состава матрицы ZnSe в процессе легирования является диффузионный отжиг, проводимый под воздействием γ -облучения, в результате чего в кристаллической решетке создаются дополнительные концентрации вакансий [68,69,108]. Использование этого подхода привело лишь к незначительному увеличению скорости диффузии Fe²⁺ в поликристаллическом ZnSe. При температуре отжига 950 °C под действием γ -облучения коэффициент диффузии D_{Fe2+} составил 5,8×10⁻¹⁰ см²/с, а без дополнительного воздействия – 3,7×10⁻¹⁰ см²/с. Более того, после такой обработки оптические свойства ZnSe могут изменяться, что отразится на рабочих характеристиках лазера [109].

1.4 Процессы рекристаллизации поликристаллического ZnSe

При высокотемпературной обработке в поликристаллическом ZnSe протекают процессы твердофазной рекристаллизации. Воздействие высоких температур приводит к увеличению среднего размера зерна, от этого параметра зависят важные эксплуатационные свойства материала. Кроме этого, два одновременно протекающих процесса (рост зерен и диффузия легирующих атомов) могут оказывать взаимное влияние друг на друга. Границы зерен являются каналами ускоренной диффузии и изменение суммарной площади границ может сказаться на скорости диффузионного потока, повлиять на характер распределения активных ионов в объеме образца. В свою очередь, диффузия инородных атомов в межзеренном пространстве может менять ход рекристаллизации, оказывая сдерживающее действие на движение мигрирующей границы, что достоверно изучено в металлах [110], а также наблюдалось в поликристаллах ZnSe в присутствии примесей Al, Cl, In [111] и Cr [112].

Ранее в ИХВВ РАН проводились исследования процессов рекристаллизации нелегированных халькогенидов цинка ZnSe, ZnS, ZnSSe, синтезированных CVD-методом [113,114]. Высокотемпературные (810–1200 С°) отжиги осуществляли в инертной атмосфере Ar в процессе HIP-обработки. Показано, что при газостатической обработке халькогенидов цинка имеет место собирательная, а также вторичная рекристаллизация.

Собирательная рекристаллизация – твердофазный рост одних зерен за счет других путем миграции большеугловых границ. При этом все границы мигрируют приблизительно с одинаковой скоростью. Это проявляется в том, что средний размер зерен рекристаллизованной структуры в любой момент на разных участках образца в пределах ошибки измерений одинаковый. Миграция межзеренных границ развивается в направлении установления равновесия на этих границах между двумя соседними зернами и в тройных стыках. Условием
протяженность такой границы, чему соответствует ее прямолинейность. Поэтому миграция криволинейной границы будет проходить в сторону центра радиуса ее кривизны, Рисунок 1.15. Условием равновесия в *тройном стыке* является равенство углов (120°) между границами трех зерен, что соответствует минимуму сил поверхностного натяжения в рассматриваемой точке. Отсюда, равновесными при прямых границах могут быть только зерна с числом сторон в сечении равным шести. У зерен с числом сторон в сечении меньше шести границы для образования угла в тройном стыке, равного 120°, должны быть выпуклыми (миграция границы внутрь зерна), а у зерна с числом сторон больше шести – вогнутыми (миграция границы от зерна) [115,116].



Рисунок 1.15. Схематическое изображение состояния границ зерен в разные моменты собирательной рекристаллизации (о – исходное положение) [136].

Согласно теории Бурке и Тарнбалла [117,118] скорость миграции более искривленной границы (т.е. границы с меньшим радиусом кривизны) будет выше, а скорость роста зерна будет обратно пропорциональна его размеру и прямо пропорциональна поверхностному натяжению. Допуская, что зернограничная энергия изотропна, справедливо следующее выражение:

$$\mathrm{d}d/\mathrm{d}\,\tau = K \cdot 1/d \tag{1.4}$$

где d – размер зерна; τ – время; K – константа скорости роста, которая по

экспоненциальному закону зависит от температуры:

$$K = K_0 \cdot e^{-E/RT} \tag{1.5}$$

Интегрирование выражения позволяет определить текущий размер зерна в момент времени *т*:

$$d^2 - d_0^2 = K \cdot \tau, \tag{1.6}$$

где d_0 – начальный размер зерна, d – размер зерна в момент времени τ . По истечении большого времени с момента начала роста зерен, то есть в момент, когда $d^2 >> d_0^2$ закон (1.6) можно записать как:

$$d = K \cdot \tau^{1/n}$$
, где $n = 2$ (1.7)

Показатель *n* называют экспонентой роста зерен. Отклонение показателя степени *n* от теоретической величины 2 в сторону больших значений, т.е. менее интенсивного роста зерен, вызвано, как правило, взаимодействием границ с примесями, включениями второй фазы, порами [119,120].

Протекание собирательной рекристаллизации халькогенидов цинка достаточно хорошо описывается приведенной здесь степенной зависимостью, что экспериментально продемонстрировано в [113,114].

Однако при определенных условиях нормальный рост зерен нарушается и способностью к росту обладают лишь некоторые кристаллиты. В результате в микроструктуре формируется два типа зерен с резко отличающимися размерами: аномально крупные (центры *вторичной рекристаллизации*) и множество относительно мелких зерен. Протекание вторичной рекристаллизации отражается на гистограмме распределения зерен по размерам, появляется второй максимум. Причин проявления вторичной рекристаллизации может быть несколько: присутствие крупных зерен в исходном материале; наличие

кристаллитов с различной кристаллографической ориентацией, имеющих разные скорости роста; присутствие пор или включений второй фазы/растворенной примеси в области границ зерен [115,121].

В халькогенидах цинка процессы вторичной рекристаллизации наблюдались в ZnS, подвергнутом HIP-прессованию при низком давлении (89 МПа). Проявление этого процесса обусловлено значительным количеством дефектов в виде пор, которые еще присутствуют в ZnS при низких давлениях прессования [114]. Микроструктура с аномально крупными зернами также наблюдалась в CVD-ZnSe во время легирования ионами Cr²⁺ при относительно низкой температуре диффузионного отжига (950C°), когда преимущественный вклад вносит диффузия Cr по границам [112].

На скорость рекристаллизации ZnSe также влияет присутствие паров матричных компонентов (Zn или Se) [111,122-124]. Показано, что после отжига ZnSe в парах Se (1000 °C, 14 суток) зерна выросли с 10 мкм до 10 мм, а в Zn – только до 2 мм [122,123].

В заключении следует отметить, что данные о процессах рекристаллизации в системе Fe^{2+} :ZnSe при высокотемпературном диффузионном отжиге, а также при обработке в парах матричных компонентов в литературе не обнаружены.

1.5 Литературные данные о люминесценции кристаллов ZnSe в видимой области оптического спектра

Длительная обработка селенида цинка при высоких температурах влияет не только на распределение концентрации активных ионов, но также и на формирование СТД, от концентрации и динамики которых в свою очередь может зависеть процесс диффузии допанта. В полупроводниках СТД могут присутствовать как в нейтральной форме, так и находиться в различных зарядовых состояниях, внося дополнительные энергетические уровни в запрещенную зону. В результате, их присутствие может проявляться в спектре люминесценции кристалла. Таким образом, исследование состава спектра люминесценции поликристаллов Fe²⁺:ZnSe и характера распределения оптически активных центров позволяет выявить причины и взаимное влияние одновременно протекающих при отжиге процессов диффузии железа и рекристаллизации CVD-ZnSe.

Спектр люминесценции нелегированного ZnSe изучен подробно. Вблизи края коротковолнового поглощения расположена линия экситонной люминесценции. Интенсивность экситонных линий зависит от концентрации примесей и собственных дефектов: чем выше чистота и совершенство кристалла, тем выше интенсивность экситонной полосы. Энергия испускаемого фотона близка к ширине запрещенной зоны полупроводника. Положение полосы свободного экситона кубического ZnSe при комнатной температуре соответствует длине волны ~460 нм (2,694 эВ) [125]. При температуре 4,7 К излучение свободного экситона ZnSe находится в области края собственного поглощения (440 нм) [126]. Отклонения экситонной полосы в сторону меньших энергий обусловлены связанными экситонами.

Другие полосы, которые могут присутствовать в спектре люминесценции ZnSe, связаны с наличием дефектно-примесных центров, обусловленных СТД, примесями, взаимодействием примесей с СТД [127-132]. Исследование природы таких центров проводилось при использовании спектров катодолюминесценции образцов CVD-ZnSe [131]. Для чистого по иновалентным примесям ZnSe в видимой области спектра характерно присутствие ряда центров, обусловленных наличием примеси кислорода, входящей в состав комплекса СТД [125]. Это полосы самоактивированного свечения селенида цинка, обозначают их как SA(I), SAL(II) и III.

<u>SA(I)</u> – широкая оранжевая полоса в области 605 - 630 нм. Кислород в составе SA-комплекса располагается в узле решетки O_{Se}, из-за чего возможно смещение катионов Zn из узла к O_{Se}, то есть образование Zn_i и V_{Zn}, Рисунок 1.16.

При избытке цинка присутствует $V_{Zn}^{"}$ и междоузельный цинк Zn_i^{\cdot} . В таком же зарядовом состоянии они могут находиться и в составе комплекса: $\{O_{Se} Zn_i^{\cdot} V_{Zn}^{"}\}^{\prime}$. В составе такого комплекса, или его с участием мелкого донора, можно предполагать образование близкой Френкелевской пары, ответственной за излучение. Кислород O_{Se} , обеспечивая объемную компенсацию Zn_i , препятствует аннигиляции ближней Френкелевской пары. Присоединяя собственный донор Zn_i^{\cdot} , комплекс $\{O_{Se} \cdot Zn_i^{\cdot} \cdot V_{Zn}^{"}\}^{\prime}$ дает Д-А пару $\{O_{Se} \cdot Zn_i^{\cdot} \cdot V_{Zn}^{"}\}^{\prime} - Zn_i^{\cdot}$ [125,127,130]. Отмечается, что полоса наблюдается только при избытке Zn в ZnSe и является спектрально термостабильной [125].



Рисунок 1.16. Фрагмент структуры решетки сфалерита: тетраэдрическое окружение катионного узла [133].

<u>SAL(II)</u> – самоактивированное зеленое свечение 477 нм и 490 нм. SAL(II)центр возникает в ZnSe стехиометрического состава (при небольшом избытке Se), когда отсутствует Zn_i^{*}, а типичными дефектами являются $V_{Zn}^{"'}$ и Zn_i^{**}. Интенсивность полос SAL(II) исследовалась в зависимости от стехиометрического состава ZnSe [127]. Преобладающим типом СТД вблизи точки стехиометрии являются заряженные дефекты $V_{Zn}^{"'}$ и Zn_i^{**}, которые должны давать комплексы в силу зарядовой компенсации { $V_{Zn}^{"'} \cdot Zn_i^{"*}$ }. При этом зеленое излучение 477–490 нм обусловлено комплексом, включающим собственные точечные дефекты и кислород { $O_{Se} \cdot Zn_i^{"*} \cdot V_{Zn}^{"}$ }*.

(III) – люминесценция в длинноволновой части спектра (730–740 нм) присутствует в конденсатах ZnSe с большим избытком Se. Возникновение этой

полосы связано со значительным избытком металлоида в кристаллах, когда возникают собственные акцепторы V_{Zn}' , комплекс $\{O_{Se} \cdot Zn_i'' \cdot V_{Zn}'\}'$. По литературным данным полоса 730–740 нм термостабильна, сохраняется до 300 К и не смещается с температурой.

На основе представлений о кислородных центрах ZnSe дана классификация медных центров, см. Таблицу 1.2.

Таблица 1.2 Сопоставление полос излучения SA кислородных и медных центров в CVD-ZnSe [133]

Характеристика центра	λ в максимуме полосы излучения, нм (80 К)
SA(I) {O _{Se} ·Zn _i ·V _{Zn} ^{//} } [/] избыток Zn	628
SAL(II) $\{O_{se} \cdot Zn_i^{"} \cdot V_{Zn}^{"}\}^{\times}$ стехиометрия	477
III $\{O_{Se} \cdot Zn_i \cdot V_{Zn}\}$ избыток металлоида	735
$\frac{Cu(I)}{\{O_{Se} \cdot Cu_i \cdot V_{Zn}^{\prime\prime}\}^{\prime}}$	640
$\frac{\mathbf{Cu(II)}}{\{\mathbf{O}_{Se}\cdot\mathbf{Cu_{i}}^{''}\cdot\mathbf{V}_{Zn}^{'''}\}^{\times}}$	508
$\frac{\mathbf{Cu(III)}}{\{\mathbf{O}_{Se} \cdot \mathbf{Cu}_{i} \cdot \mathbf{V}_{Zn}^{\prime}\}}$	740

Показано, что они аналогичны кислородным комплексам и всегда присутствуют в кристаллах совместно. В этом случае атомы Си занимают узловые позиции Zn или междоузлия. К основным полосам излучения медных комплексов в видимой области спектра относят: красная Cu-R (640 нм, сопоставляют с SA) и зеленая Cu-G (508–525 нм, сопоставляют с SAL). Показано, что интенсивность этих полос определяется концентрацией [O].

Таким образом, одно и то же «окружение кислородного центра» О_{Se} в узле решетки ZnSe может отвечать за три полосы самоактивированной люминесценции, которые с перезарядкой дефектного окружения, сопутствующей изменению стехиометрии кристалла в пределах области гомогенности (дефектного окружения), сменяют одна другую: при избытке Zn реализуется SA(I) -полоса, в условиях стехиометрии - полоса SAL(II), и при значительном избытке Se - полоса III.

Исследование монокристаллов ZnSe, легированных железом путем диффузии, показало наличие полос фотопроводимости и люминесценции в видимой области оптического спектра, обусловленных внутрицентровыми переходами ионов железа [74]. При температуре 77К (возбуждение 337 нм) помимо полос наблюдавшихся в чистых кристаллах ZnSe (2,77 эВ (448 нм) – экситонная полоса и 2,54 (488 нм) – кислородные центры) в спектре образцов ZnSe, легированного железом, были выявлены линии 1,74, 1,82, 1,89, 1,97, 2,04, 2,14, 2,20, 2,28, 2,33, 2.38 и 2,44 эВ. С увеличением температуры их интенсивность уменьшалась, но положение максимума оставалось неизменным.

В [26] исследовали спектры фотолюминесценции кристаллов ZnSe:Fe, легированных как в процессе роста, так и диффузионным методом. Регистрация спектров осуществлялась при температурах 4,2 – 300 К в диапазоне 400 – 2500 нм. Независимо от способа получения спектры ФЛ всех образцов (6,5 К) были идентичными и имели в составе экситонную полосу 447 нм и менее интенсивные длинноволновые полосы с максимумами 541, 582 и 608 нм. Последние объясняются наличием дефектов в отожженном материале. Повышение концентрации железа приводило к гашению интенсивности полос В длинноволновой видимой области. К полосам, обязанным присутствию железа в ZnSe, авторы относят ИК полосы 980, 1320 и 1450 нм, наблюдавшиеся при температуре 85 К и концентрации Fe^{2+} 0,03 ат.%.

На основании проведенного литературного обзора и анализа имеющихся данных была сформулирована *цель* диссертационной работы: исследовать и установить физико-химические закономерности и особенности высокотемпературного (900–1150 °C) диффузионного легирования CVD-ZnSe ионами Fe²⁺, 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 Fe²⁺ 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 Fe²⁺:ZnSe вдоль направления диффузионного потока. Использовать полученные данные для выявления механизмов диффузии ионов Fe²⁺ и рекристаллизации CVD-ZnSe.

4) Разработать методику изготовления лазерных элементов на основе легированного ионами железа селенида цинка и исследовать генерационные характеристики Fe²⁺:ZnSe лазеров.

1.6 Выводы по Главе 1

Fe²⁺:ZnSe. Выполнен обзор литературных сведений о кристаллах применяемых в качестве активных сред ИК-лазеров. Рассмотрены особенности и возможности способов получения оптических элементов на основе Fe²⁺:ZnSe. Fe²⁺ матрицу Введение ZnSe ИОНОВ чаще всего проводят В путем диффузии, высокотемпературной твердофазной наилучшие лазерные характеристики были достигнуты на поликристаллических активных элементах, легированных таким способом. Установлено, что опубликованные данные по диффузии Fe²⁺ в ZnSe имеют значительный разброс и не могут быть использованы для оптимизации условий получения оптических элементов с контролируемым распределением концентрации активных ионов. В результате, сформулирована цель диссертационной работы, а также определены задачи, решение которых необходимо для разработки методологии изготовления оптимальных лазерных сред.

ГЛАВА 2: Исследование высокотемпературного диффузионного легирования CVD-ZnSe ионами Fe²⁺ и сопутствующих процессов

2.1 Исследование процессов диффузии ионов Fe²⁺ в CVD-ZnSe

2.1.1 Методика получения образцов Fe²⁺:ZnSe

В качестве исходного материала во всех экспериментах использовался высокочистый поликристаллический CVD-ZnSe. Пропускание материала в спектральном 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 2.1.



Рисунок 2.1. Исходная микроструктура CVD-ZnSe: (а) – фотография; (б) – гистограмма распределения зерен по размерам.

Заготовки имели форму параллелепипедов размером 10×15×3 мм. Процесс получения легированного Fe²⁺: ZnSe состоял из нескольких стадий, Рисунок 2.2. ZnSe. Вначале противоположные плоскости образцов через которые предполагалось осуществляться диффузию железа, подвергались механическому шлифованию И полированию алмазными синтетическими порошками.

Последовательно применялись порошки с размером зерна №60→№20→№5/3. Затем поверхности очищали в ультразвуковой ванне, промывали в ацетоне и гексане, протирали спиртом. Далее на одну из полированных плоскостей в вакуумной установке ВУ-2М путем электронно-лучевого испарения наносили металлическую В пленку железа. качестве источника использовали карбонильное железо ОСЧ. Образцы размещали внутри вакуумной камеры в ячейках турели, которая, вращаясь, обеспечивала равномерное нанесение легирующего элемента. Создание высокого вакуума (1×10⁻³ Па) в камере помощи диффузионного насоса, затем включался осуществлялось при электронно-лучевой испаритель. Процесс напыления длился 20 минут. Толщина нанесенной пленки железа составляла ~1 мкм.



Рисунок 2.2. Получение легированных образцов Fe²⁺:ZnSe.

На следующей стадии образцы с пленками железа помещали в кварцевые ампулы, которые подсоединялись форвакуумному насосу. Затем к осуществлялось пятикратное промывание ампул аргоном квалификации «ос.ч.» (остаточное давление при откачке ~0,1 Па). Эта операция позволяла снизить концентрацию примесей, обусловленных атмосферой (N₂, O₂, CO₂, H₂O). Далее в ампулу напускался Ar таким образом, чтобы его давление при заданной температуре отжига составляло ~1 атм. Расчет показал, что при комнатной температуре давление *P*_{Ar} внутри ампулы должно составлять 0,21 – 0,26 атм. Ампулы запаивали. Для проведения эксперимента в парах матричных компонентов использовали ампулы с перетяжкой. В одной части ампулы находились исследуемые образцы, а в другой – навески Zn или Se. Путем

расчёта побиралась такая масса навески, чтобы при температуре термического отжига давление паров матричного компонента составляло ~1 атм.

Диффузионные проводили В лабораторной электропечи ОТЖИГИ сопротивления СНОЛ 6/12 в интервале температур 900–1150 °C, время выдержки варьировали от 8 до 240 часов. Стабильность температуры в рабочем пространстве печи в установившемся режиме поддерживалась на уровне ±2 °C. Охлаждение ампул с образцами проходило в режиме выключенной печи. Затем образцы ампулы вскрывали, извлекали И подвергали механическому полированию.

Анализ на содержание примесей проводился методом АЭС-ИСП (атомноэмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой), Таблица 2.1. Содержание фоновых примесей на уровне 10⁻⁴–10⁻⁵ масс.% не должно отражаться на оптическом качестве образцов Fe²⁺:ZnSe, легированных в процессе диффузии.

Примесь	Исходный CVD-ZnSe	Fe ²⁺ :ZnSe (Ar, 1000°С,240 ч)	Fe ²⁺ :ZnSe (Zn, 1000°С,72 ч)
Al	3×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁵
Ca	<2×10 ⁻⁵	4×10 ⁻⁵	5×10 ⁻⁵
Cr	<3×10 ⁻⁶	7×10 ⁻⁵	2×10 ⁻⁵
Cu	4×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁶
Fe	<2×10 ⁻⁵	3×10 ⁻³	7×10 ⁻⁴
K	<4×10 ⁻⁴	<4×10 ⁻⁴	<4×10 ⁻⁴
Mg	3×10 ⁻⁴	7×10 ⁻⁶	4×10 ⁻⁶
Mn	<5×10 ⁻⁶	<5×10 ⁻⁶	<5×10 ⁻⁶
Мо	<1×10 ⁻⁴	<1×10 ⁻⁴	<1×10 ⁻⁴
Na	4×10 ⁻⁵	4×10 ⁻⁵	4×10 ⁻⁵
Ni	<4×10 ⁻⁵	<5×10 ⁻⁵	<5×10 ⁻⁵
Si	<1×10 ⁻⁴	<1×10 ⁻⁴	<1×10 ⁻⁴

Таблица 2.1. Примесный состав, масс. %

Примечание: Доверительный интервал относительной погрешности результатов определения кальция ±30%, остальных элементов ±15% (P=0,95).

В таблицах 2.2 и 2.3 приведены режимы отжигов, подобранные для исследования диффузии и рекристаллизации Fe²⁺:ZnSe, соответственно. Полученные образцы Fe²⁺:ZnSe были исследованы с помощью методов ИК-Фурье спектроскопии, оптической микроскопии, двухфотонной конфокальной микроскопии.

Таблица 2.2 Параметры диффузионного легирования для исследования диффузии Fe²⁺ в CVD-ZnSe в разных атмосферах (Ar, Zn, Se)

<i>T</i> , °C	9(00	95	50	975	10	00	10	50	1100
τ, ч	72	262	72	262	72	72	240	72	240	240

Таблица 2.3 Параметры диффузионного легирования для исследования рекристаллизации Fe²⁺:ZnSe

<i>T</i> , °C	<i>т</i> , ч	Атмосфера
900	20	Ar
950	20	Ar
950	20	Zn, Se
1000	20	Ar
1000	20	Zn, Se
1000	8, 12, 40, 60, 90	Ar
1050	20	Ar
1100	20	Ar
1150	20	Ar

2.1.2 ИК-Фурье спектроскопия

Методика проведения измерений. Все полученные в работе образцы Fe²⁺:ZnSe исследовали на ИК-фурье спектрометре «Tensor 27» фирмы Bruker. Метод ИК-Фурье спектроскопии позволяет оценить оптическое качество материала после длительной высокотемпературной обработки, а также определить уровень легирования. Для проведения исследований отоженные образцы подвергали повторному механическому полированию с соблюдением плоскопараллельности, затем поверхности очищали с помощью ацетона и спирта. Регистрация спектров пропускания проводилась в условиях комнатных

температур в диапазоне 7500 – 400 см⁻¹, со спектральным разрешением 4 см⁻¹, числом накоплений 32. Во время анализа исследуемый образец находился в специальном держателе с размером диафрагмы 5 или 10 мм.

Обработка зарегистрированных спектров пропускания проводилась на основании закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$T = \frac{I}{I_0} = exp(-\alpha x)$$
(2.1),

где T – пропускание, [%]; I_{θ} – излучение, падающее на образец; I – излучение, прошедшее через образец; x – оптическая длина пути (толщина образца), [см]; α – показатель поглощения, [см⁻¹]. Для определения концентрации ионов Fe²⁺ по полосе поглощения спектр пропускания преобразовывался в спектр оптической плотности по формуле:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \tag{2.2}$$

Из формул (2.1) и (2.2):

$$\alpha = \frac{2,303A}{x} \tag{2.3}$$

Между показателем поглощения α и концентрацией примеси C в образце существует линейная зависимость:

$$\alpha = \sigma_a[C] \tag{2.4}$$

где σ_a – сечение поглощения ионов металла на длине волны λ , [см²]; C – концентрация металла, [ат/см³]. Данные о сечении поглощения ионов Fe²⁺ в матрице ZnSe определены для разных длин волн, см. Таблицу 2.4.

Расчет значения концентрации Fe^{2+} в образце Fe^{2+} : ZnSe по формуле (2.4) является точным, если распределение примеси однородно по длине оптического пути. В результате диффузионного легирования Fe²⁺:ZnSe по толщине образца формируется профиль распределения концентрации железа. Таким образом, при экспериментальных данных, полученных методом ИК-Фурье обработке спектроскопии, рассчитанное с учетом общей толщины образца значение C_{abb} [Fe²⁺]. железа соответствовало эффективной концентрации ионов Сопоставляя интенсивности полос поглощения ионов Fe²⁺ в образцах равной толщины, делался вывод о влиянии условий отжига на количественное содержание допанта.

Таблица 2.4 Данные значений сечения поглощения ионов Fe²⁺ в матрице ZnSe для разных длин волн (300K).

λ, нм	$\sigma_{a} \times 10^{-19}, cm^{2}$	Ссылка
2645	1,73	[134]
2698	6,5	[2]
2730	2,47	[134]
2790	5	[135]
2800	5,6	[136]
2936	9,5	[25]
3100	9,7	[4]

Спектры пропускания образцов Fe^{2+} :ZnSe. На рисунке 2.3 приведены спектры пропускания образцов Fe^{2+} :ZnSe, легированных в разных атмосферах (Ar, Zn, Se). Широкая полоса поглощения с максимумом интенсивности в области 3 мкм связана с присутствием ионов Fe^{2+} в матрице ZnSe. Выявлено, что отжиг в парах Zn приводит к снижению количества оптически активного железа в CVD-ZnSe при температурах отжига до 1000 °C, см. Таблицу 2.5. Эффективная концентрация ионов железа $C_{3\phi\phi}[Fe^{2+}]$, рассчитанная с учетом общей толщины образца, после отжига при температуре 950 °C (262ч) составила 1,6×10¹⁸ ат/см³. После легирования при тех же условиях в атмосфере Ar – 4,2×10¹⁸ ат/см³, Se –

3,1×10¹⁸ ат/см³. Подобное влияние обработки в парах Zn наблюдалось ранее в [42].



Рисунок 2.3. Спектры пропускания образцов Fe²⁺:ZnSe, легированных в разных атмосферах (Ar, Zn, Se): (a) – 950 °C, 262 ч; (б) – 1050 °C, 240 ч.

1 1	11,		
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

Таблица 2.5 Рассчитанные значения $C_{3\phi\phi}[\text{Fe}^{2^+}] \times 10^{18}$ в образцах Fe²⁺:ZnSe, легированных в разных атмосферах, ат/см³

С повышением температуры максимальное значение эффективной концентрации Fe²⁺ достигалось при проведении диффузионного отжига в парах Zn, Рисунок 2.36.

2.1.3 Диффузионные профили

Методика определения концентрационных профилей ионов Fe^{2+} . Построение диффузионных профилей железа по толщине легированных образцов Fe^{2+} :ZnSe проводилось на основе данных об изменении оптического поглощения ионов Fe^{2+} . Для этого из образцов изготавливались пластинки размером 10×3 мм и толщиной ~2 мм в плоскости, продольной направлению диффузионного потока. Пластинки подвергали механическому полированию алмазным порошком, затем проводили оптические измерения.

Определение поглощения осуществлялось с использованием ДВУХ подходов. В одном случае сканирование пластины осуществлялось с помощью остросфокусированного пучка излучения Cr²⁺:ZnSe лазера на длине волны 2620 нм, Рисунок 2.4. Диаметр сканирующего пучка и величина шага при сканировании составляли 40 и 50 мкм, соответственно. Средняя мощность зондирующего пучка излучения – 100±0,5 мВт. Пластинки Fe²⁺:ZnSe перемещали в направлении, перпендикулярном зондирующему пучку, при линейного Калориметрический помощи моторизованного транслятора. мощности GentecSolo 2, подключенный измеритель к компьютеру, регистрировал мощность излучения на выходе из образца. Результаты измерений пересчитывали в оптическое пропускание образца Fe²⁺:ZnSe в зависимости от координаты. Для расчета концентрации легирующих ионов использовались данные о сечении поглощения Fe²⁺ в ZnSe.



Рисунок 2.4. Схема измерения диффузионных профилей Fe²⁺ (1-коллимированный пучок Cr:ZnSe лазера, 2-фильтр, 3-линза из ZnSe c F=50 мм, 4-оправка с образцом FeZnSe, 5-моторизированный линейный транслятор 6-контроллер шагового двигателя, 7-калориметрический измеритель мощности, 8-ПК с программой автоматизированных измерений LabView).

При другом подходе для построения концентрационных профилей железа использовался инфракрасный микроскоп HYPERION 2000, совмещенный с ИК-Фурье спектрометром «Tensor 27», Bruker [91,92]. Излучение проходило в направлении, перпендикулярном направлению диффузии. Диафрагма, через которую проходил сканирующий луч, имела размер 50×50 мкм. Для получения распределения концентрации Fe²⁺ по глубине образец автоматически передвигался с шагом 5 – 50 мкм. Величина шага зависела от градиента концентрации: чем выше градиент, тем меньше шаг.

Экспериментальные концентрационные профили Fe^{2+} в образцах Fe^{2+} :ZnSe. На Рисунке 2.5. приведены профили распределения концентрации ионов Fe²⁺ по толщине образцов Fe²⁺:ZnSe. После легирования при температуре 1000 °С в парах Zn глубина диффузии была максимальной (более 1 мм) по сравнению с отжигами в атмосферах Ar (650 мкм) и Se (380 мкм). Такая тенденция наблюдалась во всем исследованном интервале температур. С повышением температуры диффузионного отжига в парах Zn до 1100 °С (время выдержки 240 ч) толщина диффузионного слоя возросла до 2,2 мм. Этот результат сопоставим со скоростью диффузии в условиях горячего изостатического прессования [19].



Рисунок 2.5. Профили распределения концентрации ионов Fe^{2+} в образцах Fe^{2+} :ZnSe, легированных в атмосферах Ar, Zn, Se при температуре 1000 °C, 240ч.

На отожженном в парах Se образце Fe²⁺:ZnSe, где изначально наносили пленку железа только с одной стороны, получен двухсторонний концентрационный профиль. По всей видимости, в результате гетерогенной реакции Fe_{тв} + $1/2Se_{2r} \rightarrow FeSe_{TB}$ образуется селенид железа, обладающий значительным давлением насыщенного пара, и происходит легирование поверхностей пластины селенида цинка железом через газовую фазу. Для проверки этого предположения в ампулу одновременно с образцом, на поверхность которого была нанесена пленка Fe, помещали образец без пленки. После отжига в образце сравнения появлялась полоса поглощения ионов Fe²⁺.

Форма диффузионных профилей Fe²⁺ в образцах Fe²⁺: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" [86,137,138], Рисунок 2.6.



Рисунок 2.6. Профиль распределения концентрации ионов Fe^{2+} в образце Fe^{2+} :ZnSe, легированном в парах Zn при температуре 975 °C, 72ч.

Обработка результатов эксперимента. В зависимости от формы профилей, аппроксимация полученных зависимостей проводилась с помощью уравнений, представляющих собой решение второго закона Фика для разных граничных условий:

– диффузии из постоянного источника в полубесконечное пространство

$$C(x,\tau) = C_0 \left(1 - erf \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right)$$
(2.5),

где $C(x, \tau)$ – концентрация диффузанта на глубине x в момент времени τ , C_{θ} – концентрация диффузанта в приповерхностном слое; D – коэффициент диффузии, [см²/с];

- диффузии из тонкой пленки в неограниченное пространство

$$C(x,\tau) = \frac{M}{\sqrt{\pi D\tau}} exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right)$$
(2.6),

где M – число диффундирующих частиц на единицу площади, [at/cm²].

В результате обработки экспериментальных данных были определены величины C_0 , M и D для разных условий проведения диффузионного отжига. Следует отметить, полученные значения D_{Fe2+} представляют собой эффективные коэффициенты диффузии железа, поскольку исследование диффузии проводилось на поликристаллических образцах ZnSe.

На Рисунке 2.7 приведены диффузионные профили образцов Fe²⁺:ZnSe, нормированные на C_0 по оси ординат и на $\tau^{1/2}$ – по оси абсцисс. В температурной области до 1050 °C (Ar) и до 1000 °C (Zn) экспериментальные зависимости аппроксимировались уравнениями диффузии из неограниченного источника. С ростом значений температур диффузионного отжига в парах Zn до 1050–1100 °C (240 ч) характер распределения Fe²⁺ менялся, Рисунок 2.8. В этом случае использовалась модель диффузии из тонкой пленки.

В результате обработки экспериментальных данных были определены значения эффективных коэффициентов диффузии ионов железа D_{Fe2+} и концентрации допанта в приповерхностном слое C_0 . Скорость диффузии ионов Fe²⁺ в ZnSe при легировании в парах Zn оказалась на порядок выше, чем в Ar и Se, см. Таблицу 2.6. При температуре отжига 1000 °C в Zn коэффициент диффузии Fe²⁺ в ZnSe составил 2,5×10⁻⁹ см²/с, в Ar – 4,4×10⁻¹⁰ см²/с, в парах Se значение было минимальным – 1,0×10⁻¹⁰ см²/с. Наряду с этим, полученные величины C_0 при отжиге в парах Zn (900–1000 °C) были меньше, чем в атмосфере Ar. При температуре 1000 °C концентрация Fe²⁺ в приповерхностном слое образца имела значения $1,3\times10^{19}$ и $1,8\times10^{19}$ ат/см³ для атмосфер Zn и Ar, соответственно. После отжига в Se величина C_0 составила $0,9\times10^{19}$ ат/см³.



Рисунок 2.7. Диффузионные профили ионов Fe²⁺ в образцах Fe²⁺:ZnSe: (a) – Ar, 900–1050 °C; (б) – Zn, 900–1000 °C.



Рисунок 2.8. Диффузионные профили ионов Fe^{2+} в образцах Fe^{2+} :ZnSe, легированных в парах Zn (1050–1100 °C, 240ч).

Таблица 2.6. Рассчитанные значения эффективных коэффициентов диффузии железа в селениде цинка

	$D_{Fe2+} \times 10^{-10}$, [cm ² /c]					
Т , °С	Т, °С В работе		Литератури	рные данные		
	Ar	Zn	Se	в монокрист.	в поликрист.	
950	2,8±0,3	17±2	0,6±0,1	_	3,7 ^[69]	
1000	4,4±0,5	25±3	1,0±0,1	3 [14]	21 ^[94]	

Из температурных зависимостей коэффициентов диффузии (Рисунок 2.9) были рассчитаны основные параметры диффузии, E_a и D_0 (Таблица 2.7.), и составлены уравнения Аррениуса для диффузии Fe²⁺ в CVD-ZnSe в разных атмосферах (Ar, Zn, Se).



Рисунок 2.9. Температурные зависимости D_{Fe2+} при отжигах в атмосферах (Ar,Zn,Se), построенные в координатах Аррениуса.

Таблица 2.7 Основные параметры диффузии ионов Fe²⁺ в CVD-ZnSe

Ar	$D_0=9,6\times10^{-5}$ см ² /с, $E_a=131\pm16$ кДж/моль	(900–1100 °C)
Zn	D_0 =7,5×10 ⁻⁶ см ² /с, E_a =85±10 кДж/моль	(950–1100 °C)
Se	D_0 =5,2×10 ⁻⁴ см ² /с, E_a =162±19 кДж/моль	(900–1050 °C)

Уравнения Аррениуса. (2.7) – Ar, (2.8) – Zn, (2.9) – Se:

$$D(T) = 9.6 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-1.3 \text{ sB}}{RT}\right)$$
 (2.7)

$$D(T) = 7,5 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-0.9 \,\text{sB}}{RT}\right) \tag{2.8}$$

$$D(T) = 5.2 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-1.6 \text{ B}}{RT}\right)$$
(2.9)

Таким образом, определены эффективные коэффициенты диффузии Fe^{2+} в CVD-ZnSe, рассчитаны основные параметры в уравнениях диффузии для разных атмосфер отжига. Выявлено, что отжиг в парах Zn увеличивает скорость диффузии Fe^{2+} в ZnSe во всем исследованном интервале температур 900–1100°C. Также показано, что вид диффузионного профиля, формирующегося при отжиге в парах Zn, определяется температурой и временем проведения обработки.

2.2 Рекристаллизация поликристаллического CVD-ZnSe при высокотемпературном отжиге в присутствии допанта

2.2.1 Методика исследования микроструктуры поликристаллических образцов Fe²⁺:ZnSe

Выявление микроструктуры поликристаллов Fe^{2+} :ZnSe осуществляли путем химического травления полированной поверхности образца в кипящей концентрированной соляной кислоте ZnSe + 2HCl = ZnCl₂ + H₂Se. Время травления составляло ~20 секунд. Декорирование микроструктуры происходило за счет разной скорости растворения зерен и их границ.

Исследование протравленной поверхности проводили на оптическом микроскопе Axioplan-2 Imaging производства фирмы «Carl Zeiss», оснащенном цифровой камерой. Микроскоп позволяет достигать увеличения от 50 до 1800 раз с разрешением до 0,5 мкм. Фотографии микроструктуры обрабатывались в пакете программы AxioVision AC.

Определение среднего размера зерна проводили по методу секущих [139], который заключается в следующем. На изображение микроструктуры случайным образом накладывается семейство измерительных прямых линий. Длина хорды, отсекаемая на измерительных линиях границами одного зерна, считается размером зерна. Для определения среднего размера кристаллитов, захватываемых секущей, подсчитывается число точек пересечений измерительной линии с границами зерен:

$$d = L/N \tag{2.10}$$

где *d* – размер зерна, *L* – длина секущей линии, *N* – число точек пересечения границы зерна и линии секущей.

На каждом снимке проводилось не менее 15 секущих. Полученные результаты усреднялись:

$$\boldsymbol{d}_{\rm cp} = \boldsymbol{\Sigma} \boldsymbol{d}/\boldsymbol{n} \tag{2.11}$$

где d_{cp} – средний размер зерна, n – количество секущих, проведенных на данном снимке.

Изменение микроструктуры образцов после отжига оценивали также по гистограммам распределения зерен по размерам, построенным для относительных площадей (*S*), занимаемых кристаллитами разного *d*, и/или по количеству зерен разного размера.

Выводы о влиянии легирующей примеси железа на рост зерен CVD-ZnSe делали на основании сравнения выявленных микроструктур с легированной (куда изначально наносилась пленка железа) и нелегированной (где пленка допанта отсутствовала) сторон образца. Для исключения возможного влияния пленки железа на структуру нелегированной стороны, проводили контрольные отжиги образцов CVD-ZnSe без пленок железа.

2.2.2 Влияние условий отжига (температуры, атмосферы) на процессы рекристаллизации поликристаллического Fe²⁺:ZnSe

Рост зерен в легированном Fe^{2+} :ZnSe и нелегированном ZnSe происходил за счет протекания процессов собирательной и вторичной рекристаллизации, тип которой определялся температурой и атмосферой диффузионного отжига. Выявлено, что в Fe^{2+} :ZnSe при легировании в атмосфере Ar в интервале температур 920–1050 °C преобладает вторичная рекристаллизация. Об этом свидетельствует появление второго максимума на гистограммах распределения зерен по размерам, построенных для относительных площадей (*S*), занимаемых кристаллитами с разным *d*, Рисунок 2.10а. Микроструктура при этом характеризуется наличием двух сортов зерен. Так, начиная с температуры отжига 920 °C (Ar, 20 часов) в микроструктуре Fe^{2+} :ZnSe были обнаружены аномально крупные зерна размером 250–300 мкм, при этом средний размер подавляющего большинства зерен увеличился незначительно, до ~45 мкм, Рисунок 2.11а.



Рисунок 2.10. Гистограммы распределения зерен по размерам: (a) – 920 °C, Ar, 20ч; (б) – 950 °C, Ar, 20ч; (в) – 950 °C, Zn и Ar, 20ч.

В нелегированном ZnSe аномальный рост зерен начинался при более высокой температуре 950 °C (Рисунок 2.10б), и хотя средний размер зерна в мелкозернистой матрице в ZnSe и Fe²⁺:ZnSe в пределах погрешности измерения был близким (~50 мкм), средний размер крупных зерен в нелегированном материале был существенно больше (~430 мкм), чем в легированном (~350 мкм). С ростом температуры отжига до 1000 °C относительная площадь, занимаемая

крупными зернами в ZnSe увеличилась до 95%, а в Fe²⁺:ZnSe эта величина достигала лишь 90% при 1050 °C. Таким образом, при температуре 1000 °C в нелегированном ZnSe процессы вторичной рекристаллизации практически завершились, на гистограммах распределения зерен по размерам присутствовал только один максимум, в тройных стыках зерен наблюдались углы разориентировки в 120°, что соответствует равновесным границам (Рисунок 2.11б).



Рисунок 2.11. Фотографии микроструктур селенида цинка после отжигов длительностью 20 ч: (a) – Fe²⁺:ZnSe, 920 °C, Ar; (б) – ZnSe, 1000 °C, Ar; (в) – Fe²⁺:ZnSe, 1050 °C, Ar; (г) – Fe²⁺:ZnSe, 1000 °C, Se.

В Fe²⁺:ZnSe окончание процесса вторичной рекристаллизации наблюдалось при более высоких значениях температур (1050 °C), при этом характерной особенностью микроструктуры материала было наличие кристаллитов

неправильной формы с криволинейными границами и неравновесными углами разориентировки, Рисунок 2.11в. На фоне крупных кристаллитов (~500 мкм) в структуре Fe^{2+} :ZnSe наблюдались отдельные мелкие зерна, которые исчезали лишь при дальнейшем повышении температуры. Таким образом, легирование железом расширяет температурную область вторичной рекристаллизации в Fe^{2+} :ZnSe (920–1050 °C).

Проведение высокотемпературной обработки В парах матричных (Zn Se) следующие особенности компонентов И выявило изменения микроструктуры Fe²⁺:ZnSe. Отжиг в парах Zn способствовал проявлению вторичной рекристаллизации как в легированном, так и нелегированном ZnSe. При 950 °С количество центров вторичной рекристаллизации в Fe²⁺:ZnSe после отжига в атмосфере Zn было больше по сравнению с образцами, отожженными в атмосфере Ar, Рисунок 2.10в. При этом средний размер крупных зерен существенно отличался: 220 мкм и 350 мкм, соответственно. Ограничение подвижности границ зерен при отжиге в парах Zn имело место и в нелегированном ZnSe, о чем свидетельствовала незавершенность вторичной рекристаллизации после отжига даже при температуре 1000 °C.

Отжиг в атмосфере Se, напротив, способствовал интенсивному росту зерен, вторичная рекристаллизация в Fe^{2+} :ZnSe при 1000 °C уже не наблюдалась, распределение зерен по размерам было одномодальным, а границы зерен имели равновесные стыки, Рисунок 2.11г. В нелегированном ZnSe при тех же условиях отжига рост зерен был еще более интенсивным, а размер отдельных кристаллитов достигал 2 мм.

Были построены экспериментальные зависимости логарифма среднего размера зерна Fe²⁺:ZnSe и ZnSe от обратной температуры, на основании которых по тангенсу угла наклона прямых рассчитаны значения энергии активации E_a процесса рекристаллизации, Рисунок 2.12. Для ZnSe эта величина составила 336±40 кДж/моль, что в пределах погрешности совпадает с литературными

данными и свидетельствует о том, что рост зерен в нелегированном ZnSe лимитируется самодиффузией катионов цинка Zn²⁺ (333 кДж/моль) [112,114].



Рисунок 2.12. Зависимости среднего размера зерна в Fe²⁺:ZnSe и ZnSe от температуры отжига в координатах Аррениуса (атмосфера Ar, 20ч).

Для легированных кристаллов Fe²⁺:ZnSe процесс рекристаллизации характеризуется двумя значениями энергии активации: низким значением (270±30 кДж/моль) в области температур 900–1000 °C и более высоким значением (470±50 кДж/моль) в области температур 1050–1150 °C, что свидетельствует о смене механизма процесса рекристаллизации Fe²⁺:ZnSe.

2.2.3 Кинетика роста зерен в Fe²⁺:ZnSe

Влияние времени (т) термической обработки на рост зерен исследовали на образцах Fe^{2+} :ZnSe, отожженных в инертной атмосфере Ar при температуре 1000 °С, см. Таблицу 2.3. С увеличением длительности отжига с 8 до 40 часов относительная площадь, занимаемая «мелкими» зернами, уменьшалась с 24% до 14%. Значения среднего размера зерна также изменялись: с 50 до 80 мкм и с ~(300–350) ~(500–550) ДО МКМ для мелких зерен и крупных зерен, Увеличение времени 60 соответственно. отжига ДО Ч способствовало завершению стадии вторичной рекристаллизации, о чем свидетельствовало

отсутствие второго максимума на гистограмме распределения зерен по размерам.

Ранее было показано, что скорость роста зерен халькогенидов цинка подчиняется степенной зависимости $d(\tau) = K\tau^n$ [113,114]. Известно, что отклонение показателя степени *n* от теоретической величины (0,5) связано с наличием факторов, тормозящих рост зерен [120]. Из зависимостей среднего размера зерна от времени отжига, построенных в логарифмических координатах (Рисунок 2.13), был определен показатель степени *n*, значение которого для нелегированного и легированного железом ZnSe составило 0,43 и 0,32, соответственно. Следовательно, зерна в легированном материале растут медленнее.



Рисунок 2.13. Зависимости среднего размера зерна в Fe²⁺:ZnSe и ZnSe от времени отжига в логарифмических координатах.

Таким образом, показано, что процессы вторичной рекристаллизации в Fe^{2+} :ZnSe протекают в более широком температурном интервале (920–1050 °C) по сравнению с нелегированным CVD-ZnSe (950–1000 °C). Проведение отжига в парах Zn способствует уменьшению среднего размера зерна по сравнению с отжигом в Ar. Обработка в парах Se, напротив, приводит к росту зерен селенида

цинка и формированию более однородной микроструктуры. На основании температурных зависимостей среднего размера зерна в Fe²⁺:ZnSe и ZnSe рассчитаны энергии активации процессов рекристаллизации при отжиге в Ar. Выявлено влияние ионов железа на скорость роста зерен в процессе легирования.

2.3 Исследование закономерностей формирования центров дефектнопримесной фотолюминесценции в Fe²⁺:ZnSe с помощью метода двухфотонной конфокальной микроскопии

2.3.1 Метод двухфотонной конфокальной микроскопии

Метод двухфотонной конфокальной микроскопии позволяет получать информацию о распределении центров ФЛ, присутствующих в объеме исследуемого образца. Принцип работы конфокального микроскопа иллюстрируется схемой, приведенной на Рисунке 2.14.



Рисунок 2.14. Принцип конфокальной фильтрации сигнала.

Световой поток возбуждения от лазерного источника с помощью селективного зеркала (СЗ) направляется в объектив микроскопа и фокусируется область Т₀ плоскости исследуемого объекта, находящейся в фокусе. В Люминесценция, испускаемая из этой точки, собирается объективом и фокусируется линзой Л в сопряженной фокальной плоскости объектива, проходя через отверстие в конфокальной диафрагме (КД) к фотоэлектронному умножителю (ФЭУ). Очевидно, что возбуждение люминесценции происходит во всех слоях, лежащих вне фокуса объектива вдоль оптической оси (точки Т₊ и Т₋). Потоки излучения, исходящие от точек Т+ и Т., ограничиваются конфокальной диафрагмой и на ФЭУ не попадают. Таким образом, улучшается разрешение Пошаговое оптической объектива. перемещение вдоль оси плоскости сканирования (за счет перефокусировки лазерного пучка или перемещения столика) вдоль оси Z позволяет получить серию контрастных послойных изображений («оптических срезов») И реконструировать внутреннюю трехмерную структуру исследуемого объекта, Рисунок 2.15 [140,141].



Рисунок 2.15. Получение серии оптических срезов (Z-серия).

Глубина проникновения падающего света ограничена поглощением потока возбуждающего излучения на пути луча, а также рассеянием возбуждающих и испускаемых фотонов в образце. Один из самых эффективных способов добиться глубокого проникновения в исследуемый объект – использование двухфотонного (или мультифотонного) возбуждения в лазерных сканирующих микроскопах, оснащенных импульсными ИК-лазерами. Двухфотонное возбуждение при одновременном поглощении фотонов возникает двух событии. Поскольку энергия фотона обратно в единичном квантовом пропорциональна длине его волны, два поглощенных фотона должны иметь длину волны в два раза большую требуемой при однофотонном возбуждении, Рисунок 2.16. Таким образом, излучение, следующее за двухфотонным возбуждением, в точности то же самое, и генерируемое обычным ЧТО однофотонным возбуждением.



Рисунок 2.16. Схема энергетических переходов при 1-фотонном и 2-фотонном возбуждении.

Двухфотонное возбуждение осуществляется фокусированием излучения моноимпульсного лазера через оптику микроскопа. Фокальная точка лазера – единственное место на всем оптическом пути, где плотности фотонов достаточно для генерации двухфотонного возбуждения, Рисунок 2.17. Благодаря уменьшенному поглощению и рассеянию возбуждающего света достигается большая глубина проникновения.



Рисунок 2.17. Отличие двухфотонной микроскопии от однофотонной (зона возбуждения выделена голубым цветом).

Возможности двухфотонной конфокальной микроскопии для Fe^{2+} :ZnSe. исследований элементов Исследование ΦЛ оптических поликристаллов Fe²⁺:ZnSe проводилось на конфокальном микроскопе фирмы Carl Zeiss LSM 710 NLO, оснащенном Ti:Al₂O₃ лазером фирмы Coherent серии Chameleon. Перестройка длины волны возбуждающего излучения лазера возможна в спектральном диапазоне 0,71-1,05 мкм. Для двухфотонного возбуждения $\Phi \Pi$ в образцах Fe²⁺:ZnSe была выбрана длина волны 800 нм, что соответствует однофотонному возбуждению на 400 нм. Это хорошо подходит для исследуемых поликристаллов, поскольку ширина запрещенной зоны ZnSe составляет ~2,7 эВ. Длительность импульса возбуждения составляла 150 фемтосекунд, частота – 80 МГц. Максимальная средняя мощность варьировалась (0.1 – 1 Вт) в зависимости от условий детектирования и оптимизировалась для получения контрастного изображения люминесценции образца.

Спектры ФЛ регистрировались в диапазоне 425–725 нм со спектральным разрешением 10 нм, что позволяло исследовать экситонную и частично дефектно-примесную ФЛ (460–715 нм) образцов Fe²⁺:ZnSe.

Как говорилось выше, возбуждение и регистрация ΦЛ может осуществляться как в приповерхностных слоях, так и внутри объема образца, сохраняя его целостность (для поликристаллов ZnSe на глубину до ~1 мм). В результате, использование данного метода дает возможность отслеживать изменение состава спектра $\Phi Л$ в поликристаллах Fe²⁺:ZnSe, а также изменение интенсивности конкретных полос ФЛ не только в плоскости «оптического среза», но также при движении вдоль диффузионного профиля ионов Fe²⁺ [142,143]. Это позволяет определять структурные дефекты, формирующиеся в поликристаллической матрице ZnSe при высокотемпературном отжиге. Следует отметить, что ранее метод двухфотонной конфокальной микроскопии применялся для исследования нелегированных поликристаллов ZnSe, не подвергнутых высокотемпературной обработке, при этом рассматривался более узкий спектральный диапазон 460-481 нм [144].

Методика регистрации спектров ФЛ в образцах Fe²⁺:ZnSe с помощью метода двухфотонной конфокальной микроскопии. Поверхности образцов, через которые проходило сканирование, предварительно механически полировали алмазным синтетическим порошком. Излучение возбуждающего пучка лазера фокусировалось на определенной глубине образца Fe²⁺:ZnSe, после чего, за счет перемещения луча в плоскости ХУ, проходило сканирование ФЛ исследуемой области с разложением по спектру (λ). В результате получался набор «плоских» карт ФЛ (далее в тексте – карта ФЛ) с определенной длинной волны области кристалла, имеющего форму близкую к прямоугольному параллелепипеду с квадратным основанием со стороной ≈0,85 мкм и высотой несколько микрометров. Затем проводилась перефокусировка излучения лазера на другую глубину (Z), и снимался набор карт $\Phi Л$ на другом расстоянии от поверхности и т.д. Результатом исследования была «объёмная» карта ФЛ, состоящая из наборов карт ФЛ на разных длинах волн, расположенных на разных расстояниях от поверхности, Рисунок 2.18.



 λ - длина волны, нм

Рисунок 2.18. Объемная карта Φ Л кристалла Fe²⁺:ZnSe.
Время снятия одной «объемной» карты на глубину до 1 мм с шагом 10–25 мкм и размером плоской площадки 1х1 мм составляло примерно 5 минут. Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Обработка массива данных проводилась в пакетах программ Zeiss LSM Image Browser и ImageJ. Это позволяло проводить исследование, сопоставляя в любых комбинациях 5 параметров: расположение в плоскости *XY*, глубину *Z*, длину волны $\Phi \Pi - \lambda$ и интенсивность $\Phi \Pi - I_{PL}$, а также соотносить полученный результат с концентрацией ионов Fe²⁺.

Изучение характера пространственного распределения ФЛ в Fe²⁺:ZnSe проводили с разных плоскостей образца: со стороны поверхности, через которую осуществлялось легирование железом, и с боковой стороны, перпендикулярной направлению диффузионного потока, на фиксированной глубине *Z*, Рисунок 2.19. Исследование образца с боковой стороны позволяло исключить влияние на результаты измерений поглощения материалом матрицы ZnSe излучения накачки и испускаемой ФЛ.



Рисунок 2.19. Схема исследования образцов Fe^{2+} :ZnSe.

2.3.2 Закономерности формирования центров дефектно-примесной ФЛ в поликристаллах Fe²⁺:ZnSe, легированных в разных условиях

Для исследований был отобран ряд образцов, условия легирования которых существенно отличались, см. Таблицу 2.8.

Таблица 2.8. Параметры диффузионного легирования образцов Fe²⁺:ZnSe, отобранных для исследования методом двухфотонной конфокальной микроскопии

Образец	<i>T</i> , °C	Р, МПа	<i>τ</i> , ч	Атмосфера
CVD-ZnSe	1000	0,1	48	Ar
Fe ²⁺ :ZnSe	1000	0,1	240	Ar
Fe ²⁺ :ZnSe	1000	0,1	240	Zn
Fe ²⁺ :ZnSe	1000	0,1	240	Se
HIP-Fe ²⁺ :ZnSe	1270	110	73	Ar

На Рисунке 2.20 приведены результаты исследования исходного CVD-ZnSe, представляющие собой карты ФЛ на длине волны 473 нм при разном значении Z и спектры ФЛ, зарегистрированные из выделенных квадратами областей. Люминесцентный контраст позволяет визуализировать поликристаллическую микроструктуру ZnSe. В спектре ФЛ присутствует только одна полоса с максимумом в области 463 нм, что соответствует экситонной ФЛ селенида цинка. При движении вглубь образца (Z>50 мкм) вследствие поглощения излучения матрицей ZnSe интенсивность полосы спадает, при этом максимум смещается в длинноволновую область до 473 нм.

После отжига при температуре 1000 °С в инертной атмосфере Ar в спектре ФЛ нелегированного ZnSe появляется дополнительная полоса – 521 нм, Рисунок 2.21а. Люминесцентный контраст также визуализирует поликристаллическое строение ZnSe. Однако после отжига границы зерен выглядят не как области с пониженной интенсивностью ФЛ, а наоборот – в этой части регистрируется излучение на длинах волн 473 и 521 нм, интенсивность которого значительно выше, чем из объема зерна. Следует отметить, что при движении от поверхности вглубь образца происходит перераспределение интенсивностей наблюдаемых

полос ФЛ. На глубине Z<220 мкм в области границ обнаруживается высокая концентрация центров зеленого излучения, далее граница зерна визуализируется свечением только на длине волны 473 нм, причем в центре остается узкая полоса с пониженной интенсивностью ФЛ, Рисунок 2.216.



Рисунок 2.20. Спектры ФЛ CVD-ZnSe, зарегистрированные на разных расстояниях от поверхности из выделенной квадратом области, на вставке – карты ФЛ.



Рисунок 2.21. Спектры ФЛ CVD-ZnSe (1000 °C, Ar, 48ч), зарегистрированные из выделенных квадратом областей: (a) – Z = 60 мкм, $\lambda = 521$ нм; (б) – Z = 250 мкм, $\lambda = 473$ нм.

В составе спектров ФЛ легированных образцов Fe²⁺:ZnSe обнаружены следующие группы полос, Рисунок 2.22:

1. Интенсивная полоса излучения в области 460–480 нм (синяя полоса), обусловленная связанными на различных дефектах экситонами [126].

2. Широкая зеленая полоса 500–530 нм с максимумом 521 нм и слабым по интенсивности пологим спадом до ~640 нм. Особенностью зеленой полосы было изменение ее формы при регистрации излучения из различных, сравнительно небольших участков (порядка десяти мкм). ФЛ в этой области спектра связана с формированием комплексных дефектов при участии V_{Zn} с фоновыми примесями (O_{Se} и Cu), образующих ряд близких линий ФЛ [133,128,145].

3. Слабая по интенсивности красная полоса в области 640–720 нм, которая может быть связана с ФЛ ионов Fe²⁺. Для проверки этого предположения необходимо проведение дополнительных исследований в более длинноволновом диапазоне оптического спектра.

Интенсивности синей и зеленой полос, как правило, сопоставимы, а в ряде случаев *I*_{PL} зеленой линии выше интенсивности экситонной ФЛ. Интенсивность красной люминесценции во всех измерениях существенно меньше, чем у других линий ФЛ.



Рисунок 2.22. Спектры ФЛ Fe²⁺:ZnSe, зарегистрированные из выделенных квадратом областей.

76

На Рисунке 2.23 на примере образца Fe^{2+} :ZnSe, обработанного при температуре 1000 °C в атмосфере Ar в течение 240 ч, показано изменение I_{PL} разных длин волн по отношению к концентрации активных ионов Fe^{2+} .



Рисунок 2.23. Fe^{2+} :ZnSe (1000 °C, **Ar**, 240ч): (а) – карты ФЛ на длинах волн 473 и 521 нм; (б) – распределение I_{PL} из выделенной прямоугольником области; (в) – диффузионный профиль Fe^{2+} . (Регистрация с боковой стороны).

Результаты исследований представлены в виде карт ФЛ, зарегистрированных с боковой поверхности образца на глубине Z=70 мкм на длинах волн 473 и 521 нм, профиля концентрации Fe²⁺ и зависимости I_{PL} полос ФЛ от глубины диффузии

(приводятся усредненные данные, зарегистрированные из области, выделенной прямоугольником). В части образца с пониженной интенсивностью излучения (левая область с темной окраской) находится максимальная концентрация ионов железа (не менее $1,4\times10^{19}$ at/cm³), рисунок 2.23(a,6). Атомы легирующей примеси, находясь в узлах и междоузлиях решетки, могут проявляться и как центры безызлучательной рекомбинации, и как центры ФЛ в ИК диапазоне, не регистрируемом в настоящих исследованиях. При снижении концентрации Fe²⁺ до значений 8×10^{18} at/cm³ начинается возрастание интенсивности синей и зеленой полос ФЛ. Далее ($C_{Fe2+}=2\times10^{18}$ at/cm³) интенсивность экситонной ФЛ продолжает расти, а зеленой и красной полос – идет на спад. При значении концентрации $C_{Fe2+}=1\times10^{18}$ at/cm³ наблюдаемые полосы ФЛ выходят на плато. Так, по мере удаления от поверхности концентрация вносимых в образец дефектов снижается, что подтверждается монотонным возрастанием экситонной ФЛ.

Для образца Fe²⁺:ZnSe, легированного при температуре 1000 °C в атмосфере Zn, получен аналогичный по составу спектр ФЛ, Рисунок 2.24. Однако интенсивности распределения полос ФЛ по отношению к концентрационному профилю отличаются. В части образца с высокой концентрацией Fe²⁺ не происходит полного тушения ФЛ (рисунок 2.24б). Распределения I_{PL} синей и зеленой полос оказались схожими. Вблизи поверхности легирования интенсивности обеих полос снижены, а по мере продвижения вглубь образца их I_{PL} начинает возрастать.



Рисунок 2.24. Fe²⁺:ZnSe (1000 °C, **Zn**, 240ч): (а) – карты ФЛ на длинах волн 473 и 521 нм; (б) – распределение I_{PL} из выделенной прямоугольником области; (в) – диффузионный профиль Fe²⁺. (Регистрация с боковой стороны).

После легирования в атмосфере Se в составе спектра образца Fe²⁺:ZnSe обнаружены две интенсивные полосы ФЛ: экситонная и зеленая, Рисунок 2.25. Интенсивность ФЛ красной полосы существенно меньше по сравнению с образцами, отожженными в атмосферах Ar или Zn. В области высокой концентрации железа ($C_{Fe2+} \ge 6.8 \times 10^{18}$ ат/см³) – это достаточно узкий слой при таких условиях легирования (не более 100 мкм) – происходит подавление ФЛ обеих полос. Далее формируется область с повышенной интенсивностью

зеленой ФЛ вплоть до $C_{Fe2+}=1\times10^{18}$ ат/см³. Затем идет одновременное нарастание интенсивности полосы 463 нм и спад зеленой. При значении $C_{Fe2+}=0,4\times10^{18}$ ат/см³ интенсивность обеих полос остается постоянной, за исключением областей границ зерен, что будет рассмотрено ниже. Аналогичное поведение в распределении интенсивности полос наблюдалось в образце Fe²⁺:ZnSe после отжига атмосфере Ar.



Рисунок 2.25. Fe^{2+} :ZnSe (1000 °C, Se, 240ч): (а) – карта ФЛ на длине волны 541 нм; (б) – распределение I_{PL} из выделенной прямоугольником области; (в) – диффузионный профиль Fe^{2+} . (Регистрация с боковой стороны).

2.3.3 Влияние поликристаллической структуры Fe²⁺:ZnSe на характер распределения центров ФЛ

При отдельном рассмотрении характера распределения различных полос ФЛ в микроструктуре ZnSe, визуализируемой на карте ФЛ, были также обнаружены особенности.

Следует отметить, что под границей зерна подразумевается область, в которой отмечается резкая смена контраста ФЛ по сравнению с прилежащими к ней участками равномерного свечения. Ширина границ зависела от глубины исследования и варьировалась в пределах 1-20 мкм. Это значение может отличаться от толщины реальной кристаллографической границы, поскольку здесь имеет место ФЛ примесных атмосфер в области границ зерен.

На Рисунке 2.26 приведены карты ФЛ, зарегистрированные с образца Fe²⁺:ZnSe (легирование в Ar, 1000 °C) при движении внутрь от плоскости легирования. В слоях, близких к поверхности (значение концентрации Fe²⁺ не менее 2,2×10¹⁸ ат/см³) области границ зерен имеют пониженную интенсивность экситонной ФЛ (темный контраст) и узкую излучающую на длине волны 541 нм зону в центре границы, Рисунок 2.26а, б. При движении вдоль направления диффузии Fe²⁺ толщина границы с подавленной ФЛ уменьшается, контраст пропадает (Рисунок 2.26в), а далее ($C_{Fe2+} < 1 \times 10^{18}$ ат/см³) меняется на обратный: области границ зерен (шириной ~ 10 мкм с каждой стороны) имеют более высокую интенсивность экситонной ФЛ, чем в среднем по объему зерна (Рисунок 2.26г), а в центре остается узкая темная область (~1 мкм) с пониженной *I*_{PL} всех линий. Последнее наблюдалось и в нелегированном ZnSe, отожженном при 1000 °С в атмосфере Ar, Рисунок 2.21. ФЛ красной полосы в области границ Fe^{2+} :ZnSe, легированном при зерен таких условиях, не обнаружена. Наблюдаемое распределение ФЛ в объеме зерна было достаточно однородным.



Рисунок 2.26. Карты ФЛ образца Fe²⁺:ZnSe (1000 °C, Ar), зарегистрированные на разных длинах волн и глубине от поверхности легирования.

После отжига в атмосфере Zn (1000 °C) в приповерхностной части образца (вплоть до концентраций $C_{Fe2+}=4,8\times10^{18}$ ат/см³) границы зерен имеют повышенную интенсивность ФЛ зеленой полосы и более слабую на длинах волн порядка 638 HM, Рисунок 2.24. Оранжевая полоса может являться подтверждением отклонения стехиометрии в сторону избытка Zn [133]. Далее происходит тушение зеленой ФЛ, а люминесценция оранжевых центров сохраняется вплоть до концентрации $C_{Fe2+}=0,3\times10^{18}$ ат/см³. Их распределение вдоль диффузионного профиля более однородно, что также согласуется с распределением интенсивности полосы 715 нм в этом образце и более пологим концентрационным профилем ионов Fe²⁺. На глубине >1150 мкм, где концентрация Fe²⁺ минимальна, в области примесных атмосфер границ зерен интенсивность экситонной ФЛ резко возрастает. Этот результат идентичен полученному в образце Fe^{2+} :ZnSe после отжига в Ar и в нелегированном ZnSe. Зерно имеет равномерное свечение на длинах волн 473, 521, 715 нм.

Особенностью люминесцентного контраста, полученного при таких условиях легирования, было появление вокруг границы темных областей с пониженной интенсивностью всех полос ФЛ. Такой контраст проявляется на глубине ~800 мкм, где спадает концентрация зеленых центров ФЛ. Размеры этих областей значительно больше (~40 мкм с каждой стороны границы), чем размеры примесных атмосфер в Fe²⁺:ZnSe после отжига в Ar (~20 мкм).

На Рисунке 2.27 приведены карты ФЛ ($\lambda = 541$ нм), зарегистрированные в образце Fe²⁺:ZnSe, легирование которого осуществлялось в атмосфере Se при температуре 1000 °C. Отличительной особенностью полученных результатов является то, что граница зерна всегда имеет пониженную интенсивность ФЛ, а формирование центров, ответственных за зеленую ФЛ, наблюдается в объеме зерна. В приповерхностной области (Z<40 мкм) объем зерна имеет равномерное свечение (Рисунок 2.27а), далее распределение центров зеленой ФЛ постепенно уходит в область примесных атмосфер границ зерен, Рисунок 2.276, В. Экситонная полоса регистрируется лишь в области примесных атмосфер по границам зерен, ее интенсивность также возрастает с падением концентрации Fe²⁺.



Рисунок 2.27. Карты $\Phi Л$ образца Fe²⁺:ZnSe (1000 °C, Se, 240ч), зарегистрированные на длине волны 541 нм на разном расстоянии от поверхности легирования.

2.4 Выводы по Главе 2

Методом диффузионного легирования получены образцы поликристаллического Fe^{2+} :ZnSe. Проведено исследование влияния температуры, времени и атмосферы отжига на формирование концентрационных профилей Fe^{2+} в CVD-ZnSe. Определены эффективные коэффициенты диффузии Fe^{2+} , рассчитаны основные параметры в уравнениях диффузии для разных атмосфер отжига.

легирующей Fe Исследовано влияние примеси на процессы высокотемпературной твердофазной рекристаллизации CVD-ZnSe. Установлено, что рост зерен в Fe²⁺:ZnSe происходит за счет собирательной и вторичной рекристаллизации, тип которой определяется значением температуры и атмосферой термической обработки. Рассчитаны энергии активации процессов рекристаллизации ZnSe при диффузионном отжиге в Ar. Для Fe²⁺:ZnSe процесс (270±30 рекристаллизации характеризуется ДВУМЯ значениями: низким кДж/моль) в области температур 900-1000 °С и более высоким (470±50 кДж/моль) в области температур 1050-1150 °C, что свидетельствует о смене преобладающего механизма самодиффузии атомов в ZnSe.

В результате исследований, выполненных с использованием метода двухфотонной конфокальной микроскопии, выявлены особенности формирования центров дефектно-примесной ФЛ вдоль направления диффузионного потока железа, а также закономерности их распределения в области границ зерен Fe²⁺:ZnSe.

ГЛАВА 3: Обсуждение результатов

Выше были представлены результаты исследований диффузии и рекристаллизации, протекающих во время высокотемпературного легирования поликристаллов Fe^{2+} :ZnSe при различных условиях отжига. Рассмотрение полученных данных в совокупности позволяет более полно понять природу и взаимосвязь происходящих процессов. Особенности распределения центров собственной и дефектно-примесной ФЛ в образцах Fe^{2+} :ZnSe в зависимости от атмосферы легирования и координаты локализации разгорания/тушения полос ФЛ подтверждают предложенные механизмы диффузии Fe^{2+} и рекристаллизации СVD-ZnSe.

3.1 Механизмы диффузии Fe²⁺ в CVD-ZnSe при легировании в разных атмосферах (Ar, Zn, Se)

Исследования рекристаллизации Fe²⁺:ZnSe показали, что при высоких температурах (>1000 °C) и/или длительной выдержке формируется однородная микроструктура со средним размером зерна не менее 800 мкм. Таким образом, можно считать, что в экспериментах по исследованию кинетики диффузии железа в селениде цинка, диффузионная длина не превышала величину среднего размера зерна после высокотемпературной обработки. В этом случае, доля объемной диффузии в общем потоке имела преобладающее значение, по сравнению с диффузией по границам зерен.

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 [146]. Следовательно, такие

условия способствуют преобладанию вакансионного механизма диффузии. Диффузию железа и хрома в матрице ZnSe с участием вакансий при отжиге в инертной атмосфере наблюдали в [147] и [95], соответственно.

При обработке в парах Zn концентрация вакансий в катионной подрешетке снижается, в результате может преобладать другой механизм диффузии, например, с участием междоузельных атомов. Таким образом, диффундирующий атом Fe приобретает двойственную природу: по профилю видим ускоренную диффузию ионов Fe²⁺, а в действительности происходит быстрое проникновение междоузельных атомов – диссоциативный механизм диффузии, либо механизм с вытеснением.

Смена механизмов диффузии железа при обработке в разных атмосферах подтверждается полученными значениями энергии активации E_a . При отжиге в атмосфере Ar эта величина составила 131±16 кДж/моль (900–1100 °C), что близко к литературными данными для поликристаллического ZnSe (121 кДж/моль) [19]. В монокристаллах ZnSe диффузия железа характеризуется более высоким значением E_a (276 кДж/моль [14], 288 кДж/моль [13]). Это свидетельствует о вкладе зернограничного потока допанта в общий поток диффузии в матрице CVD-ZnSe. Проведение отжига в парах Se подразумевает повышение доли вакансионного механизма в общем процессе диффузии, значение энергии активации 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 этого процесса снижается – 85 ± 10 кДж/моль (950–1100 °C).

Результаты, полученные методом двухфотонной конфокальной микроскопии, свидетельствуют о происходящих изменениях в природе образующихся дефектов Fe^{2+} :ZnSe в процессе высокотемпературных отжигов, проводимых в разных атмосферах. Так, полоса зеленой ФЛ присутствовала во всех образцах, а характер распределения ее интенсивности отличался. После отжига в Ar и Se закономерность формирования зеленых центров ФЛ оказалась

86

схожей, вблизи поверхности легирования наблюдалось разгорание этой полосы, причем более интенсивное после отжига в Se. Это свидетельствует о наличии дефектов в виде вакансий Zn, следовательно, и о преобладании механизма диффузии по вакансиям. После отжига в Zn интенсивность зеленой полосы в области высокой концентрации Fe²⁺ была значительно ниже. В этом случае происходит «залечивание» вакансий Zn, приводящее к смене механизма диффузии на диффузию с участием междоузельных атомов.

Увеличение скорости диффузии Fe²⁺ при легировании в парах Zn может быть также обусловлено влиянием диффузионного потока по границам зерен, что в большей мере должно проявляться при относительно низких температурах и небольшой длительности эксперимента. Это подтверждается результатами, полученными после отжига с малым временем выдержки (72 ч) при температуре 975 °C, Рисунок 2.6. Форма концентрационного профиля характерна для диффузии, протекающей в поликристалле, – наблюдается зернограничный «хвост» [86,137,138]. Такие профили плохо аппроксимируются выбранными в работе уравнениями диффузии. Также показано, что обработка в парах Zn подавляет рост кристаллитов Fe²⁺:ZnSe (950–1000 °C), формируется более развитая сетка границ зерен (каналов ускоренной диффузии) по сравнению с легированием в Ar и Se. Таким образом, можно полагать, что при коротком отжиге в парах Zn преобладает зернограничная диффузия.

Косвенным доказательством этого может являться снижение эффективной концентрации ионов Fe^{2+} в образцах Fe^{2+} :ZnSe, легированных в парах Zn при температурах ниже 1000 °C (см. Таблицу 2.5). Находясь в граничной области, атомы железа могут иметь другую степень окисления, что не регистрируется используемыми в работе методами в рассматриваемом диапазоне оптического спектра.

Более высокое значение C₀, полученное после легирования в Ar (по сравнению с атмосферами Zn и Se), вероятно, связано с изменением растворимости железа в ZnSe в зависимости от атмосферы, в которой

проводится отжиг. При наличии вакансий цинка в решетке ZnSe растворимость железа повышается [147]. Значительное снижение C_0 в образцах Fe²⁺:ZnSe, отожжённых в парах Se, вызвано уменьшением количества источника допанта на поверхности, с которой ведется легирование, вследствие образования FeSe.

Уменьшение величины C_0 при отжиге в парах Zn подтверждается исследованием распределения I_{PL} вдоль диффузионного профиля. В приповерхностной области образца Fe²⁺:ZnSe, тушения полос ФЛ не наблюдалось.

3.2 Твердофазная рекристаллизация поликристаллического Fe²⁺:ZnSe

Fe²⁺:ZnSe образцов показали. Исследования микроструктуры что легирование железом оказывает влияние на рост зерен CVD-ZnSe в ходе длительной высокотемпературной обработки. Присутствие ионов Fe²⁺ расширяет температурный интервал проявления вторичной рекристаллизации (920 – 1050 °C) по сравнению с нелегированным CVD-ZnSe. Причина наблюдаемого эффекта обусловлена различными механизмами вторичной рекристаллизации в легированном и нелегированном селениде цинка. Рассматривая поликристалл как ансамбль зерен, отличающихся друг от друга размерами и формой, появление аномально крупных зерен B ZnSe можно объяснить разнозернистостью исходного материала, Рисунок 2.1, а также наличием в нем зерен с различной кристаллографической ориентацией, имеющих разные [121]. Вторичная рекристаллизация В скорости роста микроструктуре легированного материала, кроме этого, связана с низкой подвижностью границ большинства зерен из-за скоплений в них растворенного допанта, особенно при относительно низких температурах отжига, когда коэффициент зернограничной диффузии существенно превышает коэффициент объемной диффузии. Это подтверждается полученным значением показателя степени *n*. Для ZnSe и

Fe²⁺:ZnSe значения экспоненты роста зерен составили соответственно 0,43 и 0,32, то есть зерна в легированном материале растут медленнее. Следовательно, часть легирующей примеси находится в области границ зерен, тормозит их движение и затрудняет процессы рекристаллизации.

Результаты исследований, полученные методом двухфотонной конфокальной микроскопии, также свидетельствуют о диффузии примеси по границам зерен, Рисунок 2.26. Так, в приповерхностных слоях Fe²⁺:ZnSe в области границ происходит тушение ФЛ, обусловленное высокой концентрацией растворенного допанта.

Другой возможный механизм развития вторичной рекристаллизации в Fe²⁺:ZnSe связан с тем, что при легировании происходит замещение узловых позиций цинка ионами железа, приводящее к снижению концентраций вакансий в катионной подрешетке и к затруднению диффузии катионов через границы зерен. В пользу этого предположения свидетельствуют данные по изменению микроструктуры образцов после отжига в парах матричных компонентов, Рисунок 2.10в.

Выявлено, что рекристаллизация Fe^{2+} :ZnSe характеризуется двумя значениями энергии активации: 270±30 кДж/моль в области температур 900–1000 °C и более высоким 470±50 кДж/моль в температурной области 1050–1150 °C. Подобный результат был получен ранее для нелегированного CVD-ZnSe, но при более низких значениях температур: 85±20 кДж/моль (600–830 °C) и 320±40 кДж/моль (830–1100 °C) [114]. Изменение наклона температурной зависимости среднего размера зерна объясняется изменением соотношения вкладов зернограничной и объемной самодиффузии атомов в общий диффузионный поток. При низких температурах рекристаллизация преимущественно осуществляется за счет пограничной самодиффузии (энергия активации меньше), а с ростом температур преобладает объемная диффузия (энергия активации больше). В Fe^{2+} :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 полученное значение Е_а близко К диффузии литературным энергии активации железа данным ПО В монокристаллическом ZnSe (276 кДж/моль [14] и 288 кДж/моль [13]) и существенно выше энергии активации диффузии железа в поликристаллическом ZnSe (131±16 кДж/моль). Это свидетельствует о том, что рост зерен в Fe²⁺:ZnSe (900-1000 °C) лимитируется объемной диффузией ионов железа. С ростом температуры соотношение вкладов диффузии железа по границам и в объеме зерен изменяется [110], и влияние допанта на рост зерен становится менее заметным.

3.3 Фотолюминесценция Fe²⁺:ZnSe

Изучение закономерностей распределения I_{PL} отдельных полос в объеме образцов Fe²⁺:ZnSe выявило, что одновременно с диффузией железа с поверхности образца осуществляется диффузия центров дефектно-примесной ФЛ. Дефекты, ответственные за ФЛ в зеленой области оптического спектра присутствуют во всех образцах селенида цинка, подвергнутых диффузионному отжигу. Анализ закономерности распределения центров зеленой ФЛ по отношению к концентрации ионов Fe²⁺, а также в микроструктуре ZnSe, позволяет считать, что диффузия этих дефектов преимущественно осуществляется по границам зерен и может влиять на диффузию ионов Fe²⁺.

Изменение контраста $\Phi Л$ границ зерен при движении вглубь образца Fe^{2+} :ZnSe может быть связано как с изменением концентрационного профиля ионов Fe^{2+} , так и с изменением состояния границ в ходе процессов рекристаллизации ZnSe при высокотемпературной обработке. Подавление $\Phi Л$ на границах зерен в приповерхностной части образца говорит о присутствии в них

большого количества допанта. При снижении общей концентрации Fe²⁺ часть приграничной области «очищается» от ионов допанта, визуализируемая ширина граничной области уменьшается. Нарастание интенсивности экситонной ФЛ свидетельствует об улучшении структуры близлежащего с границей объема зерна за счет оттока дефектов и примесей на границы. Зеленая ФЛ связана с дефектами, которые формируются на поверхности образца в процессе высокотемпературного отжига и диффундируют в объем материала преимущественно по зернограничным каналам.

3.4 Выводы по Главе 3

Проведен анализ совокупности данных по диффузии Fe^{2+} в CVD-ZnSe и рекристаллизации Fe^{2+} :ZnSe, а также закономерности распределения центров дефектно-примесной ФЛ, формирующихся в объеме легированных образцов в процессе диффузионного отжига.

Обсуждаются механизмы ускорения диффузии Fe²⁺ при отжиге в парах Zn. Увеличение коэффициента диффузии железа связано как со сменой объемного механизма диффузии по вакансиям на диффузию междоузельных атомов, так и с увеличением вклада диффузионного потока по границам зерен вследствие снижения скорости рекристаллизации CVD-ZnSe в присутствии избыточного Zn.

Рассматриваются возможные причины появления центров вторичной рекристаллизации Fe²⁺:ZnSe и одновременного подавления скорости роста основной массы зерен, обусловленные диффузией легирующей примеси железа.

Результаты, полученные с помощью конфокальной микроскопии, по дефектов в CVD-ZnSe процессе динамике оптически активных В высокотемпературного диффузионного легирования, подтверждают диффузии закономерности твердофазной предложенные механизмы И рекристаллизации.

ГЛАВА 4: Создание оптических элементов Fe²⁺:ZnSe для активных сред ИК-лазеров

4.1 Исследование энергетических характеристик Fe²⁺:ZnSe лазера

Поликристаллический оптический элемент Fe²⁺:ZnSe был изготовлен путем диффузионного отжига в ампуле. Заготовка CVD-ZnSe имела форму диска диаметром 20 мм и толщиной 4,5 мм. Пленка железа наносилась на обе плоские поверхности образца, отжиг проводился при температуре 1000 °C в течение 7 суток.

Исследования лазерных характеристик проводились на экспериментальной установке, схема которой приведена на Рисунке 4.1. В качестве источника накачки использовался высокомощный электроразрядный химический HF лазер, который функционировал в моноимпульсном режиме на длине волны ~ 3 мкм.



Рисунок 4.1. Экспериментальная схема для исследования генерационных характеристик Fe²⁺:ZnSe лазера (M1, M2 – зеркала резонатора, F – оптические фильтры, L – сферическая линза, C1,C2,C3 - калориметры, W – клин из BaF₂).

Резонатор Fe²⁺:ZnSe-лазера длиной 120 мм был образован вогнутым зеркалом M1 (зеркало с золотым покрытием на подложке из кварца) с радиусом кривизны R=0,5 м и плоским выходным зеркалом M2. Выходное зеркало с интерференционным покрытием имело коэффициент отражения 40% на длинах волн $\lambda = 4, 1 - 4, 8$ мкм. Пучок мощного HF лазера с длительностью импульса по полувысоте т≈130–160 нс, ослабляемый набором калиброванных светофильтров F, фокусировался на поверхность образца сферической линзой L в пятно эллиптической формы с осями а и b, содержащего 90% падающей на поверхность образца энергии. Размер большой оси эллипса *b* изменялся в пределах 2,6–8,1 мм, а отношение размеров осей b/a в пределах 1,02–1,08. Угол падения излучения накачки на поверхность образцов составлял ~20°. Кристаллы устанавливались в резонаторе так, чтобы их полированные грани (угол между гранями был не более 30") были перпендикулярны оптической оси резонатора. Величины энергии падающего на образец излучения НF лазера, прошедшего Fe²⁺:ZnSe образец излучения генерации лазера измерялись через И калориметрами C1÷C3 фирм «Molectron» (C1, C3) и «Gentec-EO» (C2), соответственно. Измерения проводились при комнатной температуре.

Получена энергия генерации 253 мДж при дифференциальном КПД η_{slope} =33% и эффективности по поглощенной энергии η_{abs} =28%, Рисунок 4.2 (2 зависимость).



Рисунок 4.2. Зависимости энергии генерации Fe^{2+} : ZnSe лазера от поглощенной энергии E_{abs} при различных параметрах резонатора.

Размер пятна накачки при этом был $a \times b = 6,8 \times 7,5$ мм. Достигнутые параметры работы Fe²⁺:ZnSe лазера превышают те, что получены на монокристаллических оптических элементах со схожей геометрией, см. Таблицу 4.1. При значении b > 8 мм эффективность генерации снижалась из-за излучательных потерь, связанных с развитием паразитной генерации в поперечном к оптической оси направлении в приповерхностных слоях образца, где сосредоточена максимальная концентрация активных ионов.

Ссылка	В наших исследованиях	[45]	[8]	[9]	
Fe ²⁺ :ZnSe	поликристалл	монокристалл			
Геометрия образца, мм (<i>d</i> -диаметр, <i>l</i> - толщина)	<i>d</i> =20, <i>l</i> =4	25×11, <i>l</i> =1	<i>l</i> =3,4	<i>d</i> =27, <i>l</i> =15	
Способ легирования	Диффузия	Диффузия	М-д Бриджмена	PVD	
Толщина активного слоя, мм	0,4 (с каждой стороны)	0,1 (с каждой стороны)	3,4	15	
$C_{\rm Fe2+}$, ат/см ³	Профиль	$\sim 10^{20}$	5×10 ¹⁷	2,6×10 ¹⁸	
Источник возбуждения	НГ лазер	НГ лазер	Er:YSGG- лазер	НГ лазер	
Размер пятна накачки, мм	6,8×7,5	20×7	1	17	
Выходные параметры	E = 253 мДж, $\eta_{slope} = 33\%$	<i>E</i> = 15,3 мДж, <i>η_{slope}</i> = 3,1 %	E = 3,8 мДж, $\eta_{slope} = 42 \%$	<i>E</i> = 1,2 Дж, η _{slope=} 25%	

Таблица 4.1. Характеристики Fe²⁺:ZnSe лазеров с различной геометрией активных элементов, работающих при комнатной температуре

Возможности дальнейшего увеличения параметров Fe²⁺:ZnSe лазера при максимальной плотности энергии накачки (которая определяется порогом разрушения поверхности образца излучением накачки ~3 Дж/см² [47])

ограничиваются характерными для лазеров с дисковой геометрией активного излучательными потерями В поперечном К оптической элемента оси направлении при больших размерах пятна накачки. Улучшить генерационные характеристики Fe^{2+} :ZnSe лазера можно либо повышая глубину диффузионных слоев ионов Fe⁺², либо увеличивая поперечные размеры оптического элемента. Из-за низкой скорости диффузии, получение более однородного распределения ионов Fe⁺² в объеме активного элемента на основе ZnSe, связано со значительным увеличением времени отжига, что в свою очередь приводит к росту зерен и снижению механической и лазерной прочности материала. Увеличение коэффициента диффузии возможно также путем повышения температуры отжига. Однако это влечет за собой сильную деградацию поверхности и разрушение образца в результате сублимации материала. Диффузионный отжиг образцов, проводимый в кварцевых ампулах, не позволяет изготавливать габаритные элементы.

Одним перспективных направлений ИЗ является использование высокого высокотемпературной обработки условиях В изостатического давления, так называемой баротермической (HIP) обработки, которая также позволяет проводить отжиг образцов большого размера. В связи с этим были легированию CVD-ZnSe проведены эксперименты ПО В условиях баротермического воздействия.

4.2 Методика диффузионного легирования в условиях HIP-обработки

НІР-обработка заключается в воздействии на обрабатываемый материал изостатического давления (90–200 МПа), создаваемого с помощью газовой среды (Ar), при повышенной температуре (1100 – 1300 °C). НІР-обработка проводится в специальной установке – газостате, схема которой приведена на Рисунке 4.3. Нагреватель газостатической установки имел две зоны нагрева, что

95

обеспечивало возможность управления температурным градиентом по ее высоте. Размещая образцы на разных высотах, в рамках одного эксперимента можно было проводить обработку при одном давлении и разных температурах.



Рисунок 4.3. Схема газостата (1-силовая станина, 2-верхняя пробка, 3отвод охлаждающей жидкости, 4-рубашка охлаждения, 5-контейнер, 6-подвод охлаждающей жидкости, 7 -нагреватель, 8-нижняя пробка, 9-направляющие для перемещения станины, 10-опора, 11теплоизоляционный колпак, 12-подвод рабочей газовой среды).

Образцы CVD-ZnSe, отобранные для легирования в газостате, имели форму дисков диаметром 63 мм, толщиной 4 мм. Пленку железа наносили на обе плоские поверхности заготовки ZnSe. Для уменьшения загрязняющего действия материала аппаратуры и скорости процесса массопереноса за счет сублимации образцы укладывались в контейнер, изготовленный из высокочистого графита. Контейнеры с образцами размещались на предметном столике внутри рабочего цилиндра, затем осуществлялась сборка и запуск установки.

В зависимости от конкретных технологических задач возможны различные схемы проведения HIP-обработки. В настоящей работе процесс осуществлялся по следующему циклу. После откачки воздуха из рабочего цилиндра компрессором 1-ой ступени поднимали давление ДО 40 МПа. Затем, компрессором 2-ой ступени давление поднималось до 70 МПа. После этого компрессор 2-ой ступени выключали и включали нагрев. За счет термического расширения одновременно с повышением температуры до 1200-1300 °С давление возрастало до значений 110-130 МПа. После достижения необходимых давления и температуры эти параметры стабилизировались и производилась выдержка в течение 151 часа. По окончании НІР-обработки проходило сброс газа в баллонную станцию. Затем образцы охлаждение установки и извлекали и подвергали химико-механическому полированию. Фотография готового оптического элемента Fe²⁺:ZnSe увеличенных размеров приведена на Рисунке 4.4a. В результате НІР-обработки скорость диффузии существенно Fe^{2+} (коэффициент диффузии составил 1.4×10^{-8} cm^2/c), возросла ЭТО способствовало формированию более пологого диффузионного профиля Fe²⁺, Рисунок 4.4б.



Рисунок 4.4. (а) – фотография оптического элемента Fe^{2+} :ZnSe; (б) – распределение концентрации Fe^{2+} после легирования в процессе HIP-обработки (1250 °C, 110 МПа, Ar, 151ч).

4.3 Генерационные характеристики Fe²⁺:ZnSe лазера на основе оптического элемента с увеличенным диаметром

На оптическом элементе Fe²⁺:ZnSe диаметром 63 мм, легированном с двух сторон в процессе HIP, достигнуты рекордные характеристики. Большой диаметр активного образца позволил увеличить размер пятна накачки до 14,5 мм, паразитная генерация при этом не наблюдалась. Энергия генерации достигла 1,43 Дж при дифференциальном КПД η_{slope} =52% и полном КПД по поглощенной энергии η_{abs} =48%, Рисунок 4.5. Полученные характеристики значительно превышают те, что были получены ранее на образцах Fe²⁺:ZnSe меньшего диаметра (Таблица 4.1) и находятся на уровне лучших результатов, достигнутых в настоящее время (см. Приложение).



Рисунок 4.5. Зависимость энергии генерации Fe²⁺:ZnSe лазера от поглощенной кристаллом энергии накачки

Достигнутая в работе величина энергии генерации Fe²⁺:ZnSe лазера значительно превышает максимальные величины 192 мДж [46] и 253 мДж, полученные ранее на диффузионно легированных поликристаллических образцах диаметром 20 мм. Она также больше величины 1,2 Дж, достигнутой при использовании в качестве активного элемента монокристалла [9].

Таким образом, легирование в процессе HIP-обработки показало свою перспективность совершенствования технологии для получения высокоэффективных оптических сред Fe²⁺:ZnSe большого диаметра с заданным профилем распределения концентрации Fe²⁺. Увеличение поперечных размеров активного элемента позволило повысить размер пятна накачки без развития паразитной генерации и тем самым значительно увеличить энергию излучения Fe²⁺:ZnSe лазера при комнатной температуре. Высокое значение дифференциального КПД (*η_{slope}=52%*) также свидетельствует о хорошем оптическом качестве активного элемента, легированного в процессе HIPобработки.

Направление дальнейших исследований в области разработки высокоэффективных лазерных сред на основе Fe²⁺:ZnSe будет связано с изучением процессов легирования в условиях HIP-обработки, а также с созданием элементов с заданным профилем распределения допанта в объеме. Результаты, полученные в настоящей работе, будут использованы для проведения таких исследований.

4.4 Выводы по Главе 4

Определены генерационные характеристики ИК-лазера с использованием в качестве активных сред образцов Fe^{2+} :ZnSe диаметром 20 мм, легированных путем диффузии во время отжига в кварцевой ампуле. Максимальное значение энергии генерации в импульсе составило 253 мДж (при $\eta_{slope} = 33\%$ и $\eta_{abs} = 28\%$), что близко, а в ряде случаев превышает результаты, полученные на монокристаллических элементах сравнимого размера. Экспериментально показано, что при увеличении значения *b*>8 мм эффективность генерации снижается в результате излучательных потерь в поперечном к оптической оси направлении.

Проведены эксперименты по легированию образцов CVD-ZnSe ионами железа в процессе HIP-обработки. Это позволило существенно увеличить скорость диффузии Fe²⁺, сократить время обработки и изготовить образцы больших размеров.

Исследованы характеристики лазера на образцах Fe²⁺:ZnSe диаметром 63 мм. Достигнуты рекордные параметры лазерной генерации (E = 1,43 Дж, $\eta_{slope} = 52\%$, $\eta_{abs} = 48\%$).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ:

1. Изучены физико-химические закономерности процессов, протекающих при высокотемпературной твердофазной диффузии железа в поликристаллическом селениде цинка. Разработана методика получения высокоэффективных лазерных сред Fe²⁺: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 Fe²⁺ 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 Fe²⁺ в CVD-ZnSe при высокотемпературном отжиге в различных атмосферах: в аргоне $D_0=9,6\times10^{-5}$ см²/с, $E_a=131\pm16$ кДж/моль (900–1100 °C); в цинке $D_0=7,5\times10^{-6}$ см²/с, $E_a=85\pm10$ кДж/моль (950–1100 °C); в селене $D_0=5,2\times10^{-4}$ см²/с, $E_a=162\pm19$ 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 Fe²⁺:ZnSe в происходит зерен за счет собирательной И вторичной рекристаллизации, тип которой определяется значением температуры и составом атмосферы при термической обработке. Определены температурные пределы (920-1050°С) вторичной рекристаллизации в Fe²⁺:ZnSe при отжиге в Ar. Выявлено влияние атмосферы отжига на формирование микроструктуры Fe²⁺: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 Fe²⁺: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 Fe²⁺.

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 Fe^{2+} :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 Fe^{2+} :ZnSe при легировании в Ar.

7. Изготовлены лазерные элементы с различной геометрией, в том числе в условиях НІР-обработки. Исследованы генерационные характеристики Fe^{2+} :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 Fe^{2+} :ZnSe, работающих при комнатной температуре.

Список сокращений и условных обозначений

- ИК инфракрасная область оптического спектра
- CVD chemical vapor deposition химическое осаждение из газовой фазы
- PVD physical vapor deposition физическое осаждение из газовой фазы
- HIP hot isostatic pressing горячее изостатическое прессование
- $\Phi \Pi \phi$ отолюминесценция
- СТД собственные точечные дефекты
- Обозначение зарядовых состояний СТД как /, •, × соответствует -, +, 0
- *d*₀ средний размер исходного зерна, [мкм]
- *d* средний размер зерна, [мкм]
- *λ* длина волны, [мкм] или [нм]
- *т*-длительность отжига, [c]
- *х* глубина диффузии, [см]
- Z-глубина от поверхности легирования при исследовании методом

двухфотонной конфокальной микроскопии, [мкм]

*I*_{PL} – интенсивность фотолюминесценции, [отн. ед.]

$$C_{9\phi\phi}[\text{Fe}^{2+}]$$
 – эффективная концентрация ионов Fe^{2+} , [at/cm³]

 C_{Fe2^+} – концентрация ионов Fe²⁺, [aт/см³]

 $D_{\rm Fe2^+}$ – коэффициент диффузии ионов Fe²⁺, [см²/с]

*E*_a – энергия активации, [кДж/моль]

 η_{slope} – наклонная эффективность по отношению к падающей энергии накачки, [%]

 η_{abs} – наклонная эффективность по отношению к поглощенной энергии накачки, [%]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DeLoach, L. D. 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, N_{2} 6. – P. 885–895.

2. Adams, J. J. 4.0–4.5-mm lasing of Fe:ZnSe below 180 K, a new mid-infrared laser material / J. J. Adams, C. Bibeau, R. H. Page, D. M. Krol, L. H. Furu, S. A. Payne // Optics Letters. – 1999. – Vol. 24, № 23. – P. 1720–1722.

3. 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.

4. Mirov, S. B. Progress in Mid-IR Lasers Based on Cr and Fe-Doped II–VI Chalcogenides / S. B. Mirov, V. V. Fedorov, D. Martyshkin, I. S. Moskalev, M. Mirov, S. Vasilyev // IEEE Journal of selected topics in Quantum Electronics. – 2015. – Vol. 21, $N_{\rm P}$ 1.

5. Vasilyev, S. 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. of SPIE, Ultrafast Bandgap Photonics II, Anaheim, California, United States. – 2017. – Vol. 10193. – P. 101930U-1. doi: 10.1117/12.2264209

6. Martyshkin, D.V. High average power (35W) pulsed Fe:ZnSe laser tunable over 3.8-4.2 μ m / D. V. Martyshkin, V. V. Fedorov, M. Mirov, I. Moskalev, S. Vasilyev, S. B. Mirov // CLEO: Science and Innovations 2012, San Jose, California United States 10–15 May, 2015. https://doi.org/10.1364/CLEO SI.2015.SF1F.2

7. Jelínková, H. Iron bulk lasers working under cryogenic and room temperature / H. Jelínková, M. E. Doroshenko, J. Šulc, M. Jelínek, M. Něme, Y. A. Zagoruiko, N. O. Kovalenko, A. S. Gerasimenko, V. M. Puzikov, V. K. Komar // Proc. of SPIE, Polish-Slovak-Czech Optical Conference on Wave and Quantum Aspects of Contemporary Optics. – 2014. – Vol. 9441. – P. 94410D.

8. Jelínková, H. Fe:ZnSe and Fe:ZnMgSe lasers pumped by Er:YSGG radiation / H. Jelínková, M. E. Doroshenko, M. Jelínek, J. Šulc, M. Němec, V. Kubeček, Y. A. Zagoruiko, N. O. Kovalenko, A. S. Gerasimenko, V. M. Puzikov, V. K. Komar // Proc.

of SPIE, Solid State Lasers XXIV: Technology and Devices. – 2015. – Vol. 9342. – P. 93421V. doi: 10.1117/12.2077466

9. Великанов, С. Д. Лазер на ZnSe:Fe²⁺ 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.

10. Frolov, M. P. High-energy thermoelectrically cooled Fe:ZnSe laser tunable over $3.75-4.82 \mu m$ / M. P. Frolov, Yu. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, Yu. P. Podmar'kov, Ya. K. Skasyrsky // Optics Letters. – 2018. – Vol. 43, No 3. – P. 623-626. https://doi.org/10.1364/OL.43.000623

11. Kurashkin, S. V. Doping profile influence on a polycrystalline Cr^{2+} :ZnSe laser efficiency / S. V. Kurashkin, O. V. Martynova, D. V. Savin, E. M. Gavrishchuk, S. A. Rodin, A. P. Savikin // Laser Phys. Lett. – 2018. – Vol. 15, No 2. – P. 025002.

12. Balabanov, S. S. Laser properties of Fe^{2+} :ZnSe fabricated by solid-state diffusion bonding / S. S. Balabanov, K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk, V. B. Ikonnikov, S. Yu. Kazantsev, I. G. Kononov, T. V. Kotereva, D. V. Savin, N. A. Timofeeva // Laser Phys. Lett. – 2018. –Vol. 15. – P. 045806.

13. Ильичев, Н. Н. Определение коэффициента диффузии Fe²⁺ в монокристаллическом ZnSe / Н. Н. Ильичев, П. В. Шапкин, Э. С. Гулямова, Л. А. Кулевский, А. С. Насибов // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 149–153.

14. Ваксман, Ю. Ф. Оптическое поглощение и диффузия железа в монокристаллах ZnSe / Ю. Ф. Ваксман, Ю. А. Ницук, В. В. Яцун, А. С. Насибов, П. В. Шапкин // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, № 4. – С. 463–466.

15. Vaksman, Yu. F. Diffusion of transition-metal ions (Fe, Ni) in zink chalcogenides / Yu. F. Vaksman, Yu. A. Nitsuk, V. V. Yatsun, Yu. N. Purtov // Photoelectronics. – 2010. № 19. – P. 42–45.

16. Demirbas, U. Synthesis and characterization of diffusion-doped Cr^{2+} :ZnSe and Fe²⁺:ZnSe / U. Demirbas, A. Sennaroglu, M. Somer // Optical Materials. – 2006. – Vol. 28. – P. 231–240.

17. Demirbas, U. Preparetion and Spectroscopic Investigation of diffusion-doped Cr^{2+} :ZnSe and Fe²⁺:ZnSe / U. Demirbas, A. Sennaroglu, A. Kurt, M. Somer // Advansed Solid-State Photonics. – 2005. – P. 63–68.

18. 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, No 6. - P. 371–375.

19. 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, $N_{2} 1. - P. 25-31$.

20. Родин, С. А. 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.

21. Гаврищук, Е. М. Получение высокочистого селенида цинка для ИК оптики: диссертация на соискание ученой степени д.х.н. / Гаврищук Евгений Михайлович. – ИХВВ РАН, г. Нижний Новгород, 2000.

22. Adams, J. J. New crystalline materials for nonlinear frequency conversion, electro-optic modulation, and mid-infrared gain media: PhD Theses / Lawrence Livermore National Laboratory, 2002.

23. Воронов, А. А. Генерационные и спектрально-кинетические характеристики лазера на кристалле Fe²⁺:ZnSe: диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. / Воронов Артем Анатольевич. – Долгопрудный, 2009.

24. Evans, J.W. Optical spectroscopy and modeling of Fe^{2+} ions in zinc selenide / J. W. Evans, Th. R. Harris, B. R. Reddy, K. L. Schepler, P. A. Berry // Journal of Luminescence. – 2017. – Vol. 188. – P. 541–550.

25. Fedorov, V. V. 3.77-5.05- μ m tunable solid-state lasers based on Fe²⁺-doped ZnSe crystals operating at low and room temperatures / V. V. Fedorov, S. B. Mirov, A. Gallian, D. V. Badikov, M. P. Frolov at al. // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 2006. – Vol. 42, No 9. – P. 907–917.

26. Kulyuk, L. L. Magnetic and luminescent properties of iron-doped ZnSe crystals / L. L. Kulyuk, R. Laiho, A. V. Lashkul, E. Lahderanta , D. D. Nedeoglo, N. D. Nedeoglo, I. V. Radevici, A. V. Siminel, V. P. Sirkeli, K. D. Sushkevich // Physica B. – 2010. – Vol. 405. – P. 4330–4334.

27. Peppers, J. Mid-IR photoluminescence of Fe^{2+} and Cr^{2+} ions in ZnSe crystal under excitation in charge transfer bands / J. Peppers, V. V. Fedorov, S. B. Mirov // Optics Express. – 2015. – Vol. 23, No 4. – P. 4406–4414. doi:10.1364/OE.23.004406

28. Kernal, J. 3.9-4.8 μm gain-switched lasing of Fe:ZnSe at room temperature / J. Kernal, V. V. Fedorov, A. Gallian, S. B. Mirov, V. V. Badikov // Optics Express. – 2005. – Vol. 13, № 26. – P. 10608–106015.

29. Akimov, V.A. Efficient 3.8-4.4-μm tunable Fe:ZnSe laser / V. A. Akimov, M. P. Frolov, Yu. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, A. I. Landman, Yu. P. Podmar'kov, A. A. Voronov // Proc. of SPIE, International Conf. on Lasers, Applications, and Technologies 2005: Advanced Lasers and System. – 2005. – Vol. 6054. – P. 605408. doi: 10.1117/12.660534.

30. Акимов, В.А. Эффективный ИК лазер на кристалле ZnSe:Fe с плавной перестройкой в спектральном диапазоне 3.77 – 4.40 мкм / В. А. Акимов, А. А. Воронов, В. И. Козловский, Ю. В. Коростелин, А. И. Ландман, Ю. П. Подмарьков, М. П. Фролов // Квантовая электроника. – 2004. – Т. 34, № 10. – С. 912–914.

31. Воронов, А. А. Лазерные характеристики кристалла Fe:ZnSe в диапазоне температур 85-255 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.

32. Jelínková, H. Room-temperature lasing, gain-switched, bulk, tunable Fe:ZnSe laser / H. Jelínková, P. Koranda, M. E. Doroshenko, J. Šulc, M. Jelínek, M. Cech, T. T. Basiev, V. V. Badikov, D. V. Badikov / Proc. of SPIE, Solid State Lasers and Amplifiers IV, and High-Power Lasers. – 2010. – Vol. 7721. – P.772111.

33. Kozlovsky, V. I. Room-temperature tunable mid-infrared lasers on transitionmetal 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, No 6. - P. 1553-1556.

34. Evans, J. W. A broadly tunable continuous-wave Fe:ZnSe laser / J. W. Evans, P. A. Berry, K. L. Schepler // Proc. of SPIE, Solid State Lasers XXII: Technology and Devices. – 2013. – Vol. 8599, № 6. – P. 85990C. doi: 10.1117/12.2002442

35. Myoung, NS. Energy scaling of room temperature Fe^{2+} :ZnSe gain-switched 4,3 µm laser / NS. Myoung, D. V. Martyshkin, V. V. Fedorov, A. Martinez, S. B. Mirov // Proc. of SPIE, Solid State Lasers XX: Technology and Devices. – 2011. – Vol. 7912. – P. 79121C.

36. Frolov, M. P. Study of a 2-J pulsed Fe:ZnSe 4-μm laser // M. P. Frolov, Yu. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, V. V. Mislavskii, Yu. P. Podmar'kov, S. A. Savinova, Ya. K. Skasyrsky // Laser Phys. Lett. – 2013. – Vol. 10. – P. 125001–125007.

37. Великанов, С. Д. Исследование работы Fe:ZnSe-лазера в импульсном и импульсно-периодическом режимах / С. Д. Великанов, Н. А. Зарецкий, Е. А. Зотов, В. И. Козловский, Ю. В. Коростелин, О. Н. Крохин, А. А. Манешкин, Ю.

П. Подмарьков, С. А. Савинова, Я. К. Скасырский, М. П. Фролов, Р. С. Чуваткин, И. М. Юткин // Квантовая электроника. – 2015. – Т. 45, № 1. – С. 1–7.

38. Myoung, NS. Temperature and concentration quenching of mid-IR photoluminescence in iron doped ZnSe and ZnS laser crystals / NS. Myoung, V. V. Fedorov, S. B. Mirov, L. E. Wenger // Journal of Luminescence. – 2012. – Vol. 132. – P. 600–606.

39. Surma, M. $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ionization transition in ZnSe / M. Surma, M. Godlewski, T. P. Surkova // Acta Physica Polonica A, Proceedings of the XXII International School of Semiconducting Compounds, Jaszowiec. – 1993. – Vol. 84, No 3. – P. 547-550.

40. Surma, M. Iron and chromium impurities in ZnSe as centers of nonradiative recombination / M. Surma, M. Godlewski, T.P. Surkova // Physical Review B. – 1994. – V.50, № 12. – P. 8319–8324.

41. Крамущенко, Д. Д. ЭПР-диагностика лазерных материалов на основе кристаллов ZnSe, активированных переходными элементами / Д. Д. Крамущенко, И. В. Ильин, В. А. Солтамов, П. Г. Баранов, В.П. Калинушкин, М. И. Студеникин, В. П. Данилов, Н. Н. Ильичев, П. В. Шапкин // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 2. – С. 234–242.

42. Fedorov, V.V. Optical and EPR spectroscopy of Zn:Cr:ZnSe and Zn:Fe:ZnSe crystals / V.V. Fedorov, T. Konak, J. Dashdorj, M.E. Zvanut, S.B. Mirov // Optical Materials. – 2014. – Vol. 37. – P. 262–266.

43. Surkova, T.P. Optical properties of ZnSe, ZnCdSe and ZnSSe alloys doped with iron / T. P. Surkova, P. Kaczor, A. J. Zakrzewski, K. Swiatek, V. Yu. Ivanov, M. Godlewski, A. Polimeni, L. Eaves, W. Giriat // Journal of Crystal Growth. – 2000. – Vol. 214/215. – P. 576–580.

44. Козловский, В.И. Лазер на кристалле Fe:ZnSe, выращенном из паровой фазы / В. И. Козловский, Ю. В. Коростелин, А. И. Ландман, Ю. П. Подмарьков, М. П. Фролов // Кр. сообщения по физ. ФИАН. – 2004. – Т. 39, № 2.

45. Великанов, С. Д. Лазер на кристалле ZnSe:Fe²⁺ с накачкой излучением нецепного электроразрядного HF-лазера при комнатной температуре / С. Д. Великанов, В. П. Данилов, Н. Г. Захаров, Н. Н. Ильичев, С. Ю. Казанцев, В. П. Калинушкин, И. Г. Кононов, А. С. Насибов, М. И. Студеникин, П. П. Пашинин, К. Н. Фирсов, П. В. Шапкин, В. В. Щуров // Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44, № 2. – С. 141–144.
46. Firsov, K. N. Increasing the radiation energy of ZnSe:Fe²⁺ laser at room temperature / K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk, S. Yu. Kazantse, I. G. Kononov, S. A. Rodin // Laser Phys. Lett. – 2014. – Vol. 11. – P. 085001. doi:10.1088/ 1612-2011/11/8/085001

47. Гаврищук, Е. М. Лазер на ZnSe:Fe²⁺ с большой энергией излучения, работающий при комнатной температуре / Е. М. Гаврищук, С. Ю. Казанцев, И. Г. Кононов, С. А. Родин, К. Н. Фирсов // Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44, № 6. – С. 505–506.

48. Великанов, С. Д. Импульсно-периодический Fe:ZnSe-лазер со средней мощностью излучения 20 Вт при комнатной температуре поликристаллического активного элемента / С. Д. Великанов, Е. М. Гаврищук, Н. А. Зарецкий, А. В. Захряпа, В. Б. Иконников, С. Ю. Казанцев, И. Г. Кононов, А. А. Манешкин, Д. А. Машковский, Е. В. Салтыков, К. Н. Фирсов, Р. С. Чуваткин, И. М. Юткин // Квантовая электроника. – 2017. – Т. 47, № 4. – С. 303–307.

49. Frolov, M. P. Efficient 10-J pulsed Fe:ZnSe Laser at 4100 nm // M. P. Frolov, Yu. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, Yu. P. Podmar'kov, Ya. K. Skasyrsky // International Conference Laser Optics, St. Petersburg, Russia, 27 June–1 July, 2016. 10.1109/LO.2016.7549630

50. Савин, Д. В. Генерация лазера на поликристаллическом Cr²⁺:ZnSe с нелегированными торцами / Д. В. Савин, Е. М. Гаврищук, В. Б. Иконников, О. Н. Еремейкин, А. С. Егоров // Квантовая электроника. – 2015. – Т. 45, № 1. – С. 8–10.

51. Гаврищук, Е. М. Поликристаллический селенид цинка для инфракрасной оптики / Е. М. Гаврищук // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39, № 9. – С. 1031–1049.

52. Kasap, S. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials / editors S. Kasap, P. Capper. – US, Springer, 2007. – 1407 P.

53. Komar, V. K. ZnSe: Cr^{2+} laser crystals grown by Bridgman method / V. K. Komar // Functional materials. – 2009. – Vol. 16, No 2. – P. 192–196.

54. Пат. 2531401 С2 Российская федерация, МПК С30В 29/48 (2006.01) Кристаллический материал для активных элементов перестраиваемых лазеров на основе селенида цинка, легированного хромом / Загоруйко Ю. А., Коваленко Н. О., Пузиков В. М., Федоренко О. А., Комарь В. К., Герасименко А. С.; заявитель и патентообладатель Институт монокристаллов НАН Украины. - № 2010130391/05; заявл. 20.07.2010; опубл. 20.10.2014, Бюл. 29.

55. Koranda, P. 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. of SPIE, Solid State Lasers XVI: Technology and Devices. – 2007. – Vol. 6451. – P. 64510M.

56. Koranda, P. Mid-infrared Tunable Laser Mid-infrared Tunable Laser / P. Koranda, H. Jelínková, M. Němec, J. Šulc, M. E. Doroshenko, T. T. Basiev, V. K. Komar // Proc. of SPIE. – 2008. – Vol. 6871. – P. 68711T.

57. Jelínková, H. Fe:ZnSe laser oscillation under cryogenic and room temperature / H. Jelínková, M. E. Doroshenko, M. Jelínek, D. Vyhlídal, J. Šulc, M. Něme, V. Kubeček, Y. A. Zagoruiko, N. O. Kovalenko, A. S. Gerasimenko, V. M. Puzikov, V. K. Komar // Proc. of SPIE, Solid State Lasers XXII: Technology and Devices. – 2013. – Vol. 8599. – P. 85990E. doi: 10.1117/12.2003840

58. Буланый, М. Ф. Электролюминесцентные источники света на основе монокристаллов ZnSe:Mn с оптимальными яркостными характеристиками / М. Ф. Буланый, А. В. Коваленко, Б. А. Полежаев // Журнал технической физики. – 2003. – Т. 73, Вып. 2. – С. 133–135.

59. Pat. CN104532353B, C30B11/00; C30B29/46 Bridgman growth device and method for chromium-doped zinc selenide single crystal / Zhao Dongxu, Wang Fei, Wang Yunpeng, Wang Dengkui, Zhao Bin, Zhao Xin, Shi Linlin, Liu Hongzhen, Mei Jingjing; Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences. - № CN20141828900; Prior art date 26.12.2014; Publication date 22.02.2017.

60. Ching-Hua Su. Vapor growth and characterization of Cr-doped ZnSe crystals / Ching-Hua Su, Shari Feth, M. P. Volz, R. Matyi, M. A. George, K. Chattopadhyay, A. Burger, S. L. Lehoczky // Journal of Crystal Growth. – 1999. – Vol. 207. – P. 35–42.

61. Akimov, V. A. Vapour growth of II-VI single crystals doped by transition metals for midinfrared 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, No 4. - P. 1213–1216.

62. Козловский, В. И. Рост монокристаллов ZnSe:Cr из паровой фазы и реализация на их основе лазера на длине волны 2,45 мкм // В. И. Козловский, Ю. В. Коростелин, А. И. Ландман, Ю. П. Подмарьков, М. П. Фролов // Х Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, 2002. – С 112.

63. Козловский, В.И. Эффективная лазерная генерация на кристалле Cr²⁺:ZnSe, выращенном из паровой фазы / В. И. Козловский, Ю. В. Коростелин, А. И. Ландман, Ю. П. Подмарьков, М. П. Фролов // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33, № 5. – С. 408–410.

64. Козловский, В. И. Рост монокристаллов ZnSe:Cr из паровой фазы и реализация на их основе лазера на длине волны 2,45 мкм // В. И. Козловский, Ю. В. Коростелин, А. И. Ландман, Ю. П. Подмарьков, М. П. Фролов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 9. – С. 26–29.

65. Акимов, В. А. Эффективная лазерная генерация кристалла Fe²⁺: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.

66. Воронов, А. А. Fe²⁺:ZnSe-лазер, работающий в непрерывном режиме / А. А. Воронов, В. И. Козловский, Ю. В. Коростелин, А. И. Ландман, Ю. П. Подмарьков, Я. К. Скасырский, М. П. Фролов // Квантовая электроника. – 2008. – Т. 38, № 12. – С. 1113–1116.

67. Ваксман, Ю. Ф. 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.

68. Martinez, A. Radiation-enhanced thermal diffusion of transition metal and rare earth ions into II-VI semiconductors / A. Martinez, L. Williams, O. Gafarov, D. Martyshkin, V. Fedorov, S. Mirov // Proc. of SPIE, Solid State Lasers XXIV: Technology and Devices. – 2015. – Vol. 9342. – P. 93420G.

69. Martinez, A. Gamma radiation-enhanced thermal diffusion of iron ions into II-VI semiconductor crystal / A. Martinez, L. Williams, V. Fedorov, S. Mirov // Optical Material Express. -2015. -Vol. 5, No 3. - P. 558–565.

70. Pat. CN102888655A, C30B 29/48, C30B 31/02, H01S 3/16 (2006.1) Middleinfrared laser gain medium codoped bivalent chromium and cobalt ion II-VI crystal / Feng Guoying, Yi Jiayu, Zhou Shouyi; - N 201210390553, Prior art date 16.10.2012; Publication date 23.01.2013.

71. Myoung NoSoung. Development and characterization of thermal diffusion doped Fe^{2+} :ZnSe/ZnS polycrystalline gain media for room temperature mid-IR lasing : PhD dissertation. – Birmingham, Alabama, 2011. – 111 P.

72. Stites, R. W. 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, No 10. - P. 3339–3353.

73. Il'ichev, N. N. Nonlinear Transmittance of $ZnSe:Fe^{2+}$ Crystal at a Wavelength of 2.92 μ m // N. N. Il'ichev, P. V. Shapkin, L. A. Kulevsky, E. S. Gulyamova, A. S. Nasibov // Laser Physics. – 2007. – Vol. 17, No 2. – P. 130–133.

74. Ваксман, Ю. Ф. Влияние примеси железа на люминесценцию и фотопроводимость кристаллов ZnSe в видимой области спектра / Ю. Ф. Ваксман, Ю. А. Ницук, В. В. Яцун, А. С. Насибов, П. В. Шапкин // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 9. – С. 1171–1174.

75. Дунаев, А.А. Свойства и оптическое применение поликристаллического селенида цинка, полученного физическим осаждением из газовой фазы / А. А. Дунаев, И. Л. Егорова // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2015. – Т. 15, № 3. – С. 449–456.

76. Li, J. The history, development, and future prospects for laser ceramics: a review / J. Li, Y. Pan, Y. Zeng, W. Liu, B. Jiang, J. Guo // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – Vol. 39. – P. 44–52.

77. Sanghera, J. Ceramic laser materials: past and present / J. Sanghera, W. Kim, G.Villalobos, B. Shaw, C. Baker, J. Frantz, B. Sadowski, I. Aggarwal // Optical Materials. – 2013. – Vol. 35. – P. 693–699.

78. Gallian, A. Hot-pressed ceramic Cr^{2+} :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, No 24. – P. 11694–11701.

79. Mirov, S. B. Recent progress in transition metal doped II-VI mid-IR lasers / S. B. Mirov, V. V. Fedorov, I. S. Moskalev, D. Martyshkin, A. Gallian, Ch. Kim // Proc. of SPIE, Laser Source Technology for Defense and Security III. – 2007. – Vol. 6552. – P. 65520Y.

80. Moskalev, I. S. Tunable, Single-Frequency, and Multi-Watt Continuous-Wave Cr^{2+} :ZnSe Lasers / I. S. Moskalev, V. V. Fedorov, S. B. Mirov // Optics Express. -2008. - Vol. 16, No 26. -P. 4145-4153.

81. Chen, M. Hot-pressed Cr:ZnSe ceramic as mid-infrared laser material / M. Chen, W. Li, H. Kou, B. Jiang, Yu. Pan // Proc. of SPIE, Pacific Rim Laser Damage 2013: Optical Materials for High Power Lasers. – 2013. – Vol. 8786. – P. 87860L. doi: 10.1117/12.2020424

82. Shang, Y. Broadband mid-infrared wavelength conversion laser based on Cr²⁺ doped ceramic materials / Y. Shang, K. Yin, X. Li, P. Wang, X. Xu // Proc. of SPIE, AOPC 2015: Advances in Laser Technology and Applications. – 2015. – Vol. 9671. – P. 96711Z. doi: 10.1117/12.2202956

83. Li, Y. Hot-pressed chromium doped zinc sulfide infrared transparent ceramics / Y. Li, Y. Liu, V. V. Fedorov, S. B. Mirov, Y. Wu // Scripta Materialia. – 2016. – Vol. 125. – P. 15–18.

84. Горелик, С. С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – 2-е издание переработанное и дополненное. – М. : МИСИС, 2003. – 480 С.

85. Бокштейн, Б. С. Диффузия атомов и ионов в твердых телах / Б. С. Бокштейн, А. Б. Ярославцев. – М.: МИСИС, 2005. – 362 С.

86. Мерер, Х. Диффузия в твердых телах / Х. Мерер; пер. с англ. – Интеллект. – 2011. – 536 С.

87. Paul, A. Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids / Aloke Paul, Tomi Laurila, Vesa Vuorinen, Sergiy V. Divinski. – Springer. – 2014. DOI 10.1007/978-3-319-07461-0

88. Неорганическое материаловедение. Энциклопедическое издание в 2х томах. Т1. Под ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода – Киев.: Наукова думка, 2008.

89. Каур, И. Диффузия по границам зерен и фаз / И. Каур, В. Густ; пер. с англ. к.ф.-м.н. Страумала Б.Б. – Машиностроение. – 1991. – 448 С.

90. Болтакс, Б. И. Диффузия в полупроводниках / Б. И. Болтакс. – Москва, Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 462 С.

91. Firsov, K. N. Room temperature Fe²⁺:ZnS laser / 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 Atomic and Molecular Pulsed Lasers. – 2015. – Vol. 9810. – P. 98100W. doi:10.1117/12.2224735.

92. Котерева, Т. В. Применение ИК микроскопии для прецизионного контроля диффузионных профилей распределения примесей железа и хрома в халькогенидах цинка / Т. В. Котерева, В. Б. Иконников, Е. М. Гаврищук, А. М. Потапов, Д. В. Савин // Журнал технической физики. – 2018. – №7. – С. 1110–1116.

93. Родин, С. А. 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.

94. Myoung, NS. Optically dense Fe:ZnSe crystals for energy scaled gain switched lasing / NS. Myoung, V. V. Fedorov, S. B. Mirov // Proc. of SPIE, Solid State Lasers XIX: Technology and Devices. – 2010. – Vol. 7578. – P. 75781H-1–75781H-8.

95. Родин, С. А. Диффузионное легирование CVD-ZnSe ионами Cr²⁺: диссертация на соискание ученой степени к.х.н. / Родин Сергей Александрович. – ИХВВ РАН, г. Нижний Новгород, 2018.

96. Ильичев, Н. Н. 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.

97. Ndap, J-O. Thermal diffusion of 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.

98. Ваксман, Ю. Ф. 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.

99. Ваксман, Ю. Ф. Получение и оптические свойства кристаллов ZnSe:Ni / Ю. Ф. Ваксман, Ю. А. Ницук, В. В. Яцун, А. С. Насибов, П. В. Шапкин // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, № 2. – С. 149–152.

100. Аветисов, И. Х. Физико-химические основы технологии кристаллических халькогенидов кадмия и цинка с контролируемой нестехиометрией: диссертация на соискание ученой степени д.х.н. / Аветисов Игорь Христофорович. – РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, 2011.

101. Зыкова, М. П. Нестехиометрические фазы на основе селенида цинка для разработки лазерных и детекторных материалов: диссертация на соискание ученой степени к.х.н. / Зыкова Марина Павловна. – РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, 2018.

102. Андронов, А. А. Генерация лазера на поликристаллическом Cr²⁺:ZnSe с накачкой излучением импульсно-периодического Tm:YLF-лазера / А. А. Андронов, С. С. Балабанов, Е. М. Гаврищук, О. Н. Еремейкин, Н. Г. Захаров, А. П. Савикин, Н. А. Тимофеева, В. В. Шарков // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40, № 12. – С. 1109–1111.

103. Пат. 2636091 С1 Российская федерация, МПК С30В 31/02 (2006.01). Способ получения легированных халькогенидов цинка / Балабанов С.С., Гаврищук Е.М., Иконников В.Б., Родин С.С., Савин Д.В.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИХВВ РАН. - № 2016115960; заявл. 13.08.2014; опубл. 20.11.2017, Бюл. №32.

104. 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 ФГБУН ИХВВ РАН. №2013158230/05; заявл. 26.12.2013; опубл. 27.04.2015, Бюл. №12.

105. Ваксман, Ю. Ф. Оптические свойства кристаллов ZnSe, легированных переходными элементами / Ю. Ф. Ваксман, В. В. Павлов, Ю. А. Ницук, Ю. Н. Пуртов // Вісник Одеського нац. ун-ту. – 2006. – Т. 11, вип. 7. Фізика. – С. 47–53.

106. 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». – № 200061297; заявл. 18.12.2006; опубл. 30.08.2008.

107. Куликов, Г. С. Взаимодействие атомной и электронно-дырочной подсистем и роль точечных дефектов в полупроводниках / Г. С. Куликов, Р. Ш. Малкович // Физика и техника полупроводников. – 1995. – Т. 29, № 5. – С. 937–945.

108. Mirov, S. B. Mid-IR gain media based on transition metal metaldoped II-VI chalcogenides / S. B. Mirov, V. V. Fedorov, D. V. Martyshkin, I. S. Moskalev, M. S. Mirov, O. Gafarov, A. Martinez, J. Peppers, V. Smolski, S. Vasilyev, V. Gapontsev // Proc. of SPIE, Optical Components and Materials XIII. – 2016. – Vol. 9744. – P. 97440A.

109. Konak, T. Electrical, spectroscopic, and laser characterization of γ -irradiated transition metal doped II-VI semiconductors / T. Konak, M. Tekavec, V. V. Fedorov, S. B. Mirov // Optical Material Express. – 2013. – Vol. 3, No 6. – P. 777–786.

110. Бокштейн, Б. С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах / Б. С. Бокштейн, Ч. В. Копецкий, Л. С. Швиндлерман. – М.: Металлургия, 1986. – 224 С.

111. Fusil, S. 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.

112. Родин, С. А. 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.

113. 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.

114. 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.

115. Горелик, С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик, С. В. Добаткин, Л. М. Капуткина. – М.: МИСИС, 2005. – 432 С.

116. Биронт, В. С. Теория термической обработки металлов. Отжиг. / В. С. Биронт.: Учеб. Пособие/СФУ. – Красноярск: ИЦМиЗ, 2007. – 234 С.

117. 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.

118. Humphreys, F. J. Recrystallization and related annealing phenomena / F. J. Humphreys, M. Hatherly. – Elsevier, 2004. – 574 P.

119. Бурке, Дж. Е. Рекристаллизация и спекание керамики / Дж. Е. Бурке; Процессы керамического производства под ред. У. Дж. Кингера. – Москва, 1960. С. 150–162.

120. 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.

121. Новиков, В. Ю. Вторичная рекристаллизация / В. Ю. Новиков. – М.: Металлургия, 1990. – 128 С.

122. Terashima, K. Characteristics of ZnSe crystals annealed under host atom atmospheres / K. Terashima, M. Kawachi and M. Takena // J. Cryst. Growth. – 1990. – Vol. 104. – P. 467–474.

123. Terashima, K. Growth of ZnSe crystals by nonstoichiometric annealing / K. Terashima, M. Kawachi and M. Takena // J. Cryst. Growth. – 1990. – Vol. 102. – P. 387–392.

124. Triboulet, R. 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.

125. Блинов, В. В. Оптика центров, обязанных присутствию кислорода и меди в соединениях A^2B^6 (на примере ZnSe): диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. / Блинов Владимир Викторович. – Москва, 2003.

126. Недеогло, Д.Д. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка / Д. Д. Недеогло, А. В. Симашкевич. – Кишинев.:ШТИИНЦА, 1984. -153с.

127. Морозова, Н. К. Собственные дефекты в люминесценции CVDконденсатов ZnSe / Н. К. Морозова, Е. М. Гаврищук, И. А. Каретников, О. Р. Голованова, В. С. Зимогорский, В. Г. Галстян // Журнал прикладной спектроскопии. – 1996. – Т. 63, № 5. – С. 731–738.

128. Махний, В. П. Зеленая люминесценция диффузионных слоев селенида цинка / В. П. Махний, М. М. Слетов, И. В. Ткаченко // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74, № 6. – С. 137–138.

129. Морозова, Н. К. Роль фоновых примесей О и Си в оптике кристаллов ZnSe с позиций теории непересекающихся зон / Н. К. Морозова, Д. А. Мидерос, Е. М. Гаврищук, В. Г. Галстян // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, Вып.2. – С. 131–135.

130. Мидерос, М. Д. А. Оптические свойства соединений A²B⁶ с изоэлектронной примесью кислорода с позиции теории непересекающихся зон (На примере системы ZnS–ZnSe): диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. / Мидерос Мора Даниэль Алехандро. – Москва, 2008.

131. Морозова, Н. Кислород в оптике соединений A^2B^6 / Н. Морозова, Д. Мидерос, Н. Данилевич. – LAP LAMBERT Academic Publishing. – 2013. – 204 С.

132. Морозова, Н. Изоэлектронные примеси в оптике соединений A^2B^6 в свете теории антипересекающихся зон / Н. Морозова, Д. Мидерос, Н. Данилевич. – Москва. – 2019. – 202 С.

133. Морозова, Н. К. Исследование центров люминесценции, обязанных присутствию меди и кислорода в ZnSe / Н. К. Морозова, И. А. Каретников, В. В.

Блинов, Е. М. Гаврищук // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, Вып.1. – С. 25–33.

134. Cankaya, H. Absorption saturation analysis of Cr^{2+} :ZnSe and Fe²⁺:ZnSe / H. Cankaya, U. Demirbas, A. K. Erdamar, A. Sennaroglu // J. Opt. Soc. Am. B. – 2008. – Vol. 25, No 5. – P. 794–800.

135. Kisel, V. E. Saturable absorbers for passive q-switching of erbium lasers emitting in the region of 3 μ m / V. E. Kisel, V. G. Shcherbitskii, N. V. Kuleshov, L. I. Postnova, L. I. Levchenko // J. Appl. Spectrosc. – 2005. – Vol. 72. – P. 818–823.

136. Gallian, A. Fe:ZnSe passive q-switching of 2.8 μm Er:Cr:YSGG laser cavity / A. Gallian, A. Martinez, P. Marine, V. Fedorov, S. Mirov, V. Badikov, D. M. Boutoussov, M. Andriasyan // Proc. of SPIE. – 2007. – Vol. 6451. – P. 64510L.

137. Дидик, В. А. 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.

138. Дидик, В. А. 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.

139. Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. – М.: Металлургия, 1976. – 270 С.

140. Лежнев, Э. И. Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия: принципы, устройство, применение / Э. И. Лежнев, И. И. Попова, С. В. Кузьмин, С. М. Слащев // Научное приборостроение. – 2001. – Т. 11. – № 2. – С. 3–20.

141. Феофанов, А. В. Спектральная лазерная сканирующая конфокальная микроскопия в биологических исследованиях / Успехи биологической химии. – 2007. – Т. 47. – С. 371–410.

142. Калинушкин, В. П. Возможности двухфотонной конфокальной микроскопии для исследования объемных характеристик полупроводниковых материалов / В. П. Калинушкин, О. В. Уваров // Журнал технической физики. – 2016. – Т.86, Вып. 12. – С. 119–123.

143. Калинушкин, В. П. Возможности двухфотонной конфокальной микроскопии для томографии времени жизни неравновесных носителей тока в полупроводниковых материалах / В. П. Калинушкин, О. В. Уваров // Письма в ЖТЭФ. – 2016. – Т. 104, Вып. 11. – С. 774–779.

144. Noor, A. S. M. Two-photon excited luminescence spectral distribution observation in wide-gap semiconductor crystals / A. S. M. Noor, A. Miyakawa, Y. Kawata, M. Torizawa // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 92. – P. 161106.

145. Rong, F. S. Vacancies, Interstials, and Close Frenkel Pairs on the Zinc Sublattice of ZnSe / F. S. Rong, W. A. Barry, J. F. Donegan, G. D. Watkins // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, № 11. – P. 7779–7788.

146. Медведев, С. А. Температурная зависимость равновесных парциальных давлений цинка и селена над селенидом цинка / С. А. Медведев, В. Н. Мартынов, С. П. Кобелева, Н. Д. Ахмед-Заде // Электронная техника. – 1980. – Вып. 11. – С. 87–89.

147. Кролевецкая, В. Ю. Растворимость железа в кубическом селениде цинка / В. Ю. Кролевецкая, М. П. Зыкова, Е. Н. Можевитина, И. Х. Аветисов // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. Т. ХХХ, № 3. – С. 131–132.

148. Fedorov, V. V. High Energy 4.1-4.6 μm Fe:ZnSe laser / V. V. Fedorov, D. V. Martyshkin, M. Mirov, I. Moskalev, S. Vasyliev, S. Mirov // CLEO: Science and Innovations 2012, San Jose, California United States 10–15 May, 2012. https://doi.org/10.1364/CLEO_SI.2012.CM3D.3

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

1. Тимофеева, Н. А. Диффузия ионов Fe²⁺ в CVD-ZnSe при отжиге в различных атмосферах (Ar, Zn, Se) / Н. А. Тимофеева, Е. М. Гаврищук, 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. Гаврищук, 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. Kalinuskin, 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. Гаврищук, В. Б. Иконников, Т. С. Томилова // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 353–358.

5. Гаврищук, Е. М. Исследование распределения центров люминесценции внутри объема исходных и легированных железом и хромом поликристаллов CVD-ZnSe методом двухфотонной конфокальной микроскопии / Е. М. Гаврищук, А. А. Гладилин, В. П. Данилов, В. Б. Иконников, Н. Н. 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:Fe²⁺ laser with a high pulsed radiation energy / A. E. Dormidonov, K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk, 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. Гаврищук, Е. М. Масштабирование энергетических характеристик лазера на поликристалле ZnSe:Fe²⁺ при комнатной температуре / Е. М. Гаврищук, 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: Fe^{2+} 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. <u>Тимофеева, Н. А.</u> Влияние условий диффузионного легирования на оптические и структурные характеристики поликристаллов Fe²⁺:ZnSe / H. A. 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. Девятых. Нижний Новгород, 28–31 мая 2018. – С. 77.

2. Гладилин, А. А. Пространственное распределение центров люминесценции в видимом диапазоне в легированных железом селенидах и сульфидах цинка / А. А. Гладилин, Н. Н. Ильичев, В. П. Калинушкин, М. И. Студеникин, О. В. Уваров, В. А. Чапнин, Е. М. Гаврищук, **Н. А. Тимофеева** // XVI Всероссийская конференция и IX Школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», посвященные 100-летию академика Г.Г. Девятых. 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. Gavrischuk, N. A. Timofeeva // Proceedings and Abstracts Book of European Advanced Materials Congress. Stockholm. Sweden. 20–23 August 2018.

4. <u>Тимофеева, Н. А.</u> 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. <u>Тимофеева, Н. А.</u> Исследование дефектно-примесного состава границ зерен диффузионно легированного Fe²⁺:ZnSe методом двухфотонной конфокальной микроскопии / Н. А. Тимофеева, Е. М. Гаврищук, А. А. Гладилин, 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 примеснодефектный состав кристаллов ZnSe / В. П. Калинушкин, Е. М. Гаврищук, А. А. Гладилин, 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. <u>Timofeeva, N. A.</u> Investigation of regularities of photoluminescence centers formation in Fe²⁺ 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. <u>**Timofeeva, N. A.</u>** 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.</u>

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. Гаврищук, Е. М. Получение и лазерные характеристики поликристаллического ZnSe:Fe²⁺ / Е. М. Гаврищук, 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. Гаврищук, Е. М. Исследования объемных характеристик поликристаллов ZnSe, легированных ионами Fe²⁺ и Cr²⁺, с помощью двухфотонной конфокальной микроскопии / Е. М. Гаврищук, В. Б. Иконников, В. П. Калинушкин, С. А. Родин, Д. В. Савин, М. И. Студеникин, <u>**Н. А. Тимофеева**</u>, 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: Fe^{2+} 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.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю признательность своему научному руководителю д.х.н. *Гаврищуку 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 ИКдиапазона ИОФ РАН – к.ф.-м.н. *Калинушкина Виктора Петровича, Уварова Олега Венедиктовича, Гладилина 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 Fe²⁺:ZnSe лазера.

ПРИЛОЖЕНИЕ. Характеристики Fe²⁺:ZnSe лазеров на основе оптических элементов, полученных различными способами

Ссылка	Способ легирования	Хар-ки кристалла		Условия получения лазерной генерации				Выходные параметры	
		игоп/-оноМ	C (Fe ²⁺), at/cm ³	Источник Накачки	Диаметр пятна накачки, мм	Габариты активного элемента, мм	Темп. активного элемента, К	E, мДж	$\eta_{slope}, \%$
[2]	Бридж.	моно	(3-7)×10 ¹⁹	Er:YAG (2698 нм)	-	2×10×10	130	12×10 ⁻³	8,2
[30]	PVD	моно	~10 ¹⁸	Er:YAG (2936 нм)	-	10×17×10	77	130	40
[33]	PVD	МОНО	~10 ¹⁸	Q-switched Er:YAG (2940 нм)	-	-	комнат.	6	39,3
[148]	Дифф.	поли	1,5×10 ¹⁹	Er:YAG laser (2940 мкм)	~2	<i>l</i> =2,78	77	420	32
[36]	PVD	моно	2,6×10 ¹⁸	Er:YAG laser (2940 нм)	-	8×8×8	комнат.	42	2,8
[36]	PVD	моно	2,6×10 ¹⁸	Er:YAG laser (2940 нм)	-	8×8×8	85	2,1×10 ³	35
[45]	Дифф.	моно	$\sim 10^{20}$	HF-лазер	20×7	25×11×1	комнат.	15,3	3,1
[46]	Дифф.	поли	-	HF-лазер	6,8×7,5	<i>d</i> =20, <i>l</i> =4	комнат	192	29
[8]	Бридж.	моно	5×10 ¹⁷	Er:YSGG (2790 нм)	1	1=3,4	комнат	3,8	42
[37]	PVD	моно	2,5×10 ¹⁸	Er:YAG (2940 нм)	6	9,7×10×7,7	85	4,9	47
[49]	PVD	моно	0,9×10 ¹⁸	Er:YAG (2940 нм)	14	<i>d</i> =25, <i>l</i> =17	85	10 ³	44
[9]	PVD	моно	2,6×10 ¹⁸	HF-лазер	17	<i>d</i> =27, <i>l</i> =15	комнат	1,2×10 ³	25
[48]	HIP	поли	(7-9)×10 ¹⁸	HF-лазер	14×16	<i>d</i> =64, <i>l</i> =4	комнат	$1,67 \times 10^3$	27