

Учреждение Российской академии наук
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

На правах рукописи

ЛАНДМАН Александр Игоревич

ПАРОФАЗНЫЙ РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ $A^{IV}B^{VI}$,
ЛЕГИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ДЛЯ ЛАЗЕРОВ
СРЕДНЕГО ИК ДИАПАЗОНА.

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

МОСКВА, 2008 г.

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН

Научные руководители:

кандидат физико-математических наук

В. И. Козловский

кандидат технических наук

Ю.В. Коростелин

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук

И.И. Засавицкий

доктор физико-математических наук

В.Б. Цветков

Ведущая организация – Учреждение Российской академии наук Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН

Защита диссертации состоится “ 1 ” декабря 2008 года в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 002.023.03 Учреждения Российской академии наук Физического института им. П.Н. Лебедева РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан “ 31 ” октября 2008 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор физико-математических наук

А.С. Шиканов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность. Данная работа направлена на решение фундаментальной проблемы создания малогабаритных, эффективных источников излучения в средней инфракрасной области спектра (2-5 мкм) для ИК спектроскопии высокого разрешения, высокочувствительных методов спектрального анализа, дистанционного зондирования атмосферы, ультракоротких импульсов, лазерной локации и медицинских применений [1, 2]. Наиболее востребованы лазеры со средней мощностью порядка 1 Вт.

Среди разрабатываемых лазеров данного диапазона следует упомянуть химические лазеры на газовых средах HF и DF, но они имеют большие габариты и при их изготовлении используются токсичные вещества. Так же используются оптические параметрические генераторы, их основным минусом является импульсный режим работы. Существует твердотельный лазер на кристаллах $\text{Co}^{2+}:\text{MgF}_2$, однако его эффективность очень мала. В последнее время данная область также осваивается полупроводниковыми лазерами на основе GaInSbAs (с коротковолновой стороны) и каскадными лазерами (с длинноволновой). Но эти лазеры пока не позволяют получить высокую мощность.

Перспективным новым типом лазеров являются лазеры на кристаллах соединений A_2B_6 , легированных ионами переходных металлов, которые впервые были предложены в 1996 г. в Ливерморской лаборатории, в США. Существенным преимуществом лазеров данного типа перед другими является наиболее широкая перестройка длины волны генерации, высокая эффективность, надежность, простота и компактность.

Однако далеко не все возможности данного типа лазеров исчерпаны. Основные результаты достигнуты в основном на кристалле $\text{ZnSe}:\text{Cr}$. Хотя генерация достигнута и на некоторых других кристаллах, их характеристики еще не достаточно высоки. В основном используются кристаллы, полученные либо из расплава, либо путем твердофазной диффузией атомов переходных металлов через поверхность. Эти методы не позволяют получить однородные крупные кристаллы высокого оптического качества, что необходимо для реализации

предельных значений по мощности и эффективности непрерывной генерации, особенно в области 3-5 мкм.

Помимо лазерных применений кристаллы соединений A2B6 с примесью переходных металлов могут быть использованы в различных магнитооптических устройствах [3].

Цель работы. Данная диссертационная работа нацелена на развитие нового метода получения высококачественных кристаллов соединений A2B6 из паровой фазы с одновременным легированием переходными металлами непосредственно в процессе роста. Предполагалось, что с помощью этого метода удастся существенно улучшить качество известных кристаллов, на которых уже реализована генерация, и получить новые кристаллы, рост которых с помощью широко применяемых технологий не возможен или существенно затруднен. Конечной целью являлось существенное улучшение характеристик лазеров среднего ИК диапазона.

Для достижения поставленной цели, в ходе работы решались следующие

основные задачи:

- создание технологии роста легированных монокристаллов из двух отдельных источников с сублиматами соединения A2B6 и халькогенида переходного металла;
- экспериментальное исследование зависимости концентрации примеси от температуры и температурного градиента, определение факторов, влияющих на однородность легирования;
- разработка методики температурных отжигов кристаллов для удаления преципитатов избыточного компонента;
- термодинамический анализ процесса массопереноса с целью оценки концентрации примеси в зависимости от параметров ростового процесса;
- выращивание монокристаллов ZnSe:Cr, ZnSe:Fe, CdSe:Cr, CdS:Cr для лазеров, излучающих в средней ИК области спектра;
- исследование оптических характеристик полученных кристаллов в зависимости от условий роста;

- создание лазеров на основе полученных кристаллов и исследование их характеристик.

Научная новизна и практическая значимость работы состоит в том, что впервые на основе метода свободного роста из паровой фазы Маркова-Давыдова создана технология выращивания монокристаллов A_2B_6 , легированных переходными металлами в процессе роста, для лазеров с оптической накачкой, излучающих в средней ИК области спектра. Наиболее значимыми результатами являются:

- предложенное теоретическое описание процесса массопереноса, которое позволило объяснить экспериментально полученные зависимости концентрации примеси от температуры и температурного градиента в процессе роста;

- результаты исследования факторов влияния на однородность распределения примеси в кристалле и предложения по оптимизации параметров ростового процесса с целью ее улучшения;

- первая реализация непрерывного режима генерации на кристаллах $ZnSe:Fe$ и $CdSe:Cr$;

- получение впервые лазерного излучения на монокристалле $CdS:Cr$.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработанная технология выращивания из паровой фазы позволяет получать высококачественные монокристаллы соединений A_2B_6 с одновременным легированием атомами переходных металлов в процессе роста. В качестве источников целесообразно использовать халькогениды элементов второй группы и переходных металлов, пары которых смешиваются в зоне роста. Концентрация легирующей примеси изменяется соотношением диффузионных потоков исходных элементов путем применения специальной оснастки ростовой ампулы.

2. Разработанная технология температурных отжигов для кристаллов $CdSe:Cr$, обеспечивает улучшение прозрачности кристалла в области лазерных переходов за счет удаления центров рассеяния и поглощения - преципитатов Cd и уменьшения концентрации точечных дефектов донорного типа Cd_i , которые перево-

дят часть ионов Cr^{2+} в нерабочее состояние Cr^{1+} .

3. Проведенный термодинамический анализ массопереноса исходных элементов в ростовом эксперименте хорошо описывает экспериментальные результаты; объясняет наблюдаемый на опыте эффект уменьшения концентрации легирующей примеси с увеличением температурного градиента; подтверждает, что основной проблемой роста однородного кристалла является сильное различие в давлениях равновесных паров исходных соединений; показывает, что рост из отдельных источников: халькогенидов элементов второй группы и переходных металлов, - позволяет увеличить поток атомов легирующей примеси и уменьшить поток атомов основного материала.

4. Полученные монокристаллы ZnSe:Cr , ZnSe:Fe , CdSe:Cr , CdS:Cr достигают по объему 40 см^3 , имеют заданную концентрацию легирующей примеси в диапазоне от 10^{17} до $2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Внутренние потери в этих кристаллах на длине волны генерации не превышают 0.07 см^{-1} .

5. На основе выращенных монокристаллов достигается существенное улучшение характеристик лазеров среднего инфракрасного диапазона. Квантовая эффективность лазера Cr:ZnSe доводится до 87 % (длина волны 2.4 мкм). В лазере Fe:ZnSe при накачке короткими импульсами (50 нс) генерация достигается при комнатной температуре. Диапазон перестройки длины волны генерации увеличивается с длинноволновой стороны до 5.05 мкм. Достигается непрерывная генерация (4.05 мкм, 0.16 Вт) при температуре жидкого азота. Кристалл ZnSe:Fe является эффективным пассивным затвором в лазере Er:YAG (2.94 мкм). На полученных кристаллах CdSe:Cr реализуется непрерывная генерация при комнатной температуре (2.62 мкм, 1.07 Вт), в импульсном режиме осуществляется перестройка длины волны в рекордно широком диапазоне 2,26-3,61 мкм. Генерация достигается и на новом кристалле CdS:Cr с перестройкой в диапазоне 2.2 – 3.3 мкм.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались автором на международных и национальных конференциях: 12-th Int. Conf. on II-VI Compounds, Warsaw, Poland, 12-16 September 2005; XII Национальная конференция

по росту кристаллов (НКРК-2006), Москва, Россия, 23-27 октября 2006 г.; Int. Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, 13-17 July 2008, Gdansk, Poland.

Публикации. Перечень публикаций, раскрывающих основное содержание работы, содержит 22 печатных работы, в том числе 17 научных статей и 5 работ в материалах конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 118 страниц, включая 59 рисунков, 5 таблиц и список литературы из 140 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во **введении** обоснована актуальность темы, отражена новизна и практическая значимость работы, сформулирована цель и задачи диссертации.

В **первой главе** дан обзор литературы по различным методам роста чистых и легированных монокристаллов соединений A_2B_6 и их твердых растворов. Для получения кристаллов легированных Cr для ИК лазеров в основном использовались две технологии. Первая основана на росте сразу легированных кристаллов из расплава с помощью известного метода Бриджмена [4]. Эти кристаллы обычно содержат неконтролируемые примеси и точечные дефекты с высокой концентрацией. Кроме того, им свойственно наличие различных структурных дефектов типа двойников, дислокаций, включений второй фазы, которые приводят к неоднородному распределению примеси по объему кристалла. При использовании этой технологии приходится использовать высокую концентрацию примеси, чтобы превысить фоновую концентрацию дефектов.

Вторая технология основывается на получении на первом этапе чистого кристалла из паровой фазы, с последующим его легированием путем твердофазной диффузии атомами Cr [5]. Кристаллы, полученные таким образом, сильно неоднородны и также имеют нежелательные дефекты высокой концентрации. Более того, этим методом значительно труднее получить высоко леги-

рованные монокристаллы с ионами Fe из-за существенно более низкого коэффициента его твердофазной диффузии.

Были предприняты попытки выращивания легированных кристаллов непосредственно из паровой фазы [5]. Однако не удалось достигнуть достаточно высокого уровня легирования и приемлемой однородности легирования по объему выращенного кристалла. Кроме того, малые размеры и низкое структурное совершенство кристалла не позволяли изготовить лазерные элементы [6]. Основной проблемой роста из паровой фазы легированного кристалла является существенное различие давлений равновесных паров Cr и соединений A₂B₆. Аналогичная проблема возникала при росте некоторых твердых растворов соединений A₂B₆ [7]. Было показано, что состав твердого раствора можно изменять в широких пределах и поддерживать постоянным в процессе роста путем ограничения диффузионного потока легко летучего компонента. Основываясь на анализе литературы, в конце данной главы формулируются методы решения проблемы и задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена описанию технологии выращивания легированных монокристаллов соединений A₂B₆, разработанной в данной работе. Приведено подробное описание экспериментального оборудования, подготовительных и общих технологических процедур. За основу разрабатываемой технологии был взят метод свободного роста из паровой фазы, впервые предложенный Давыдовым и Марковым и развитый в ФИАНе для выращивания монокристаллов ZnS, ZnSe и твердых растворов на их основе [7, 8].

Свободный рост осуществляется путем массопереноса исходного материала, загруженного в виде сублимата в отсек источников, находящихся при высокой температуре, на монокристаллическую затравку, размещенную на пьедестале при более низкой температуре. При этом реализуются условия, при которых выращиваемый кристалл не касается стенок ампулы, а затравка не прирастает к пьедесталу.

Особенностями разработанной технологии являются: 1) использование двух отдельных источников: один заполнен сублиматом основного материала

кристаллической матрицы, а второй - лигатурой; 2) использование специально рассчитанной оснастки для регулировки соотношения потоков исходных элементов, что в конечном итоге влияет на концентрацию легирующей примеси; 3) использование в качестве лигатуры соединения переходного металла с халькогеном. Массоперенос осуществлялся физическим транспортом в гелии. Возможен так же и химический транспорт в водороде.

В главе представлены также технологии послеростовой обработки кристаллов, изготовления активных элементов лазеров, пассивных затворов и методики исследования физических параметров полученных кристаллов.

Более детально рассмотрены особенности выращивания монокристаллов ZnSe:Cr, ZnSe:Fe, CdSe:Cr, CdS:Cr. Наблюдаемое увеличение концентрации Cr в кристалле ZnSe:Cr с увеличением температуры роста объясняется уменьшением различия в парциальных равновесных давлениях паров над кристаллами CrSe и ZnSe. Этот способ ограничен температурой размягчения кварца, из которого выполнена ростовая ампула и оснастка. Другим эффективным способом управления концентрацией легирующей примеси является уменьшение массопереноса основного материала путем использования особенностей оснастки, в частности диффузионных выпускных отверстий в источнике с сублиматом ZnSe. На рис. 1 представлена зависимость средней концентрации примеси в кристалле ZnSe:Cr от площади диффузионных отверстий.

Хотя данная технология позволяет решить проблему однородности выращенных кристаллов, тем не менее существуют факторы, которые могут ухудшать эту однородность. На рис. 2 представлен профиль концентрации Cr вдоль направления роста одного из полученных кристаллов ZnSe:Cr. Неоднородность вблизи затравки связана с твердотельной диффузией атомов Cr в затравку, которая в данном эксперименте была выполнена из нелегированного ZnSe. Увеличение концентрации Cr к концу ростового процесса обусловлено несколькими факторами. Основным фактором является уменьшение массопереноса основного материала за счет уменьшения температурного градиента в зоне роста.

Влияние различия температур источника и затравки на концентрацию ле-

гирующей примеси в кристалле изучено при выращивании ZnSe:Fe. Увеличение этого различия от 30 К до 88 К привело к уменьшению концентрации Fe в 3.3 раза. Это уменьшение связано с увеличением массопереноса основного материала. Отмечается, что при легировании атомами Fe кристаллы ZnSe:Fe более однородны чем в случае ZnSe:Cr.

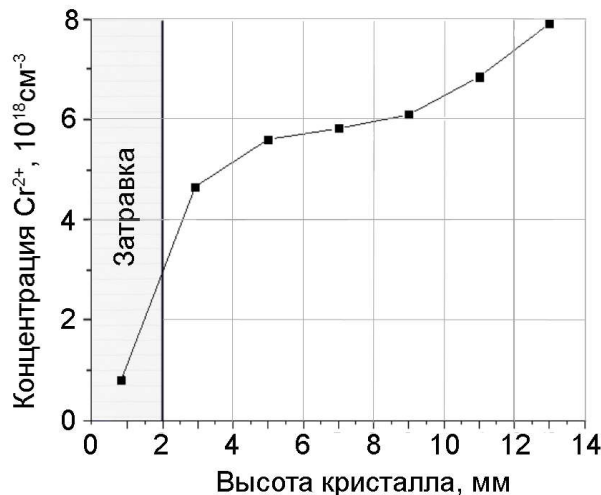
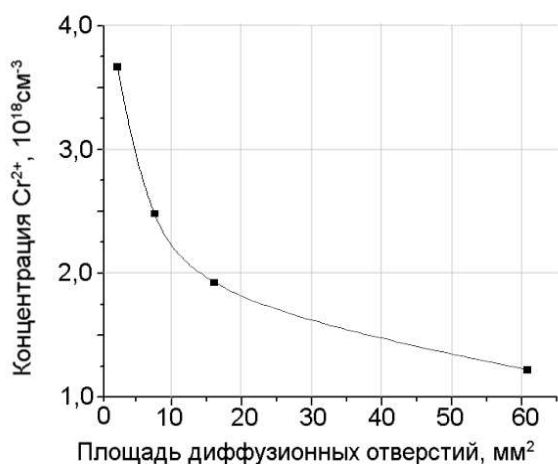


Рис. 1. Зависимость концентрации Cr^{2+} в монокристалле ZnSe:Cr от площади диффузионных отверстий основного источника. Рис. 2. Профиль концентрации Cr^{2+} вдоль направления роста для монокристалла ZnSe:Cr.

При росте кристаллов CdSe:Cr было изучено влияние на ростовой процесс замены лигатуры CrSe на лигатуру Cr_2Se_3 . Последняя имеет более высокое равновесное давление паров [9]. На рис. 3 представлено пропускание двух кристаллов CdSe:Cr, полученных при использовании различной лигатуры. Более глубокий провал в спектре соответствует более высокой концентрации Cr при использовании источника с Cr_2Se_3 .

Второй особенностью роста CdSe:Cr является сильный сдвиг состава кристаллической матрицы в сторону избытка Cd. Это приводит к увеличению потерь в области генерации лазерного излучения на выделениях второй фазы Cd. Для решения этой проблемы были разработаны послеростовые отжиги в атмосфере Ar с навесками Cr_2Se_3 при $T = 950$ °C.

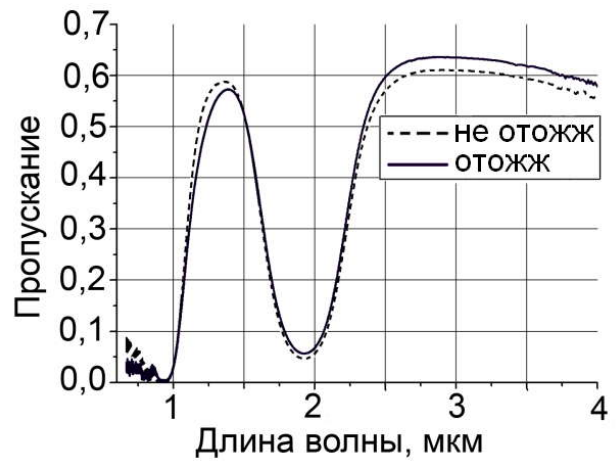
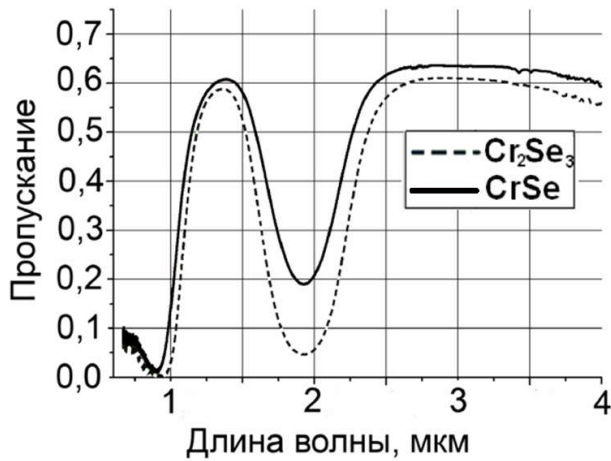


Рис. 3. Сравнение спектров пропускания монокристаллов CdSe:Cr, выращенных с использованием CrSe и Cr_2Se_3 в качестве источника примеси. Рис. 4. Сравнение спектров пропускания отожженной и не отожженной части монокристалла CdSe:Cr.

На рис. 4 приведены спектры пропускания исходного и отожженного образцов CdSe:Cr. Отжиг приводит к существенному увеличению пропускания в области генерации 2.5–3.5 мкм. Аналогичные отжики были использованы для кристаллов CdS:Cr. Только благодаря этим отжигам были достигнуты высокие характеристики лазеров на этих кристаллах. В этой главе было также продемонстрирована возможность технологии в получении кристаллов различной формы.

На рис. 5 изображен впервые полученный спектр сечения излучения монокристалла CdS:Cr. Можно заметить, что как и в случае с CdSe:Cr имеет место сдвиг полосы излучения в длинноволновую область по сравнению с ZnSe:Cr. Что в сочетании с хорошими оптическими и тепловыми свойствами данного материала открывает широкие возможности для его практического применения. На рис. 6 представлены фотографии ряда полученных кристаллов.

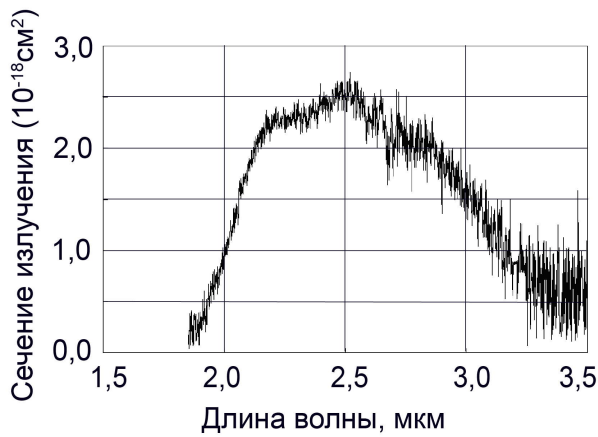


Рис. 5. Сечение излучения от длины волны для монокристалла CdS:Cr.

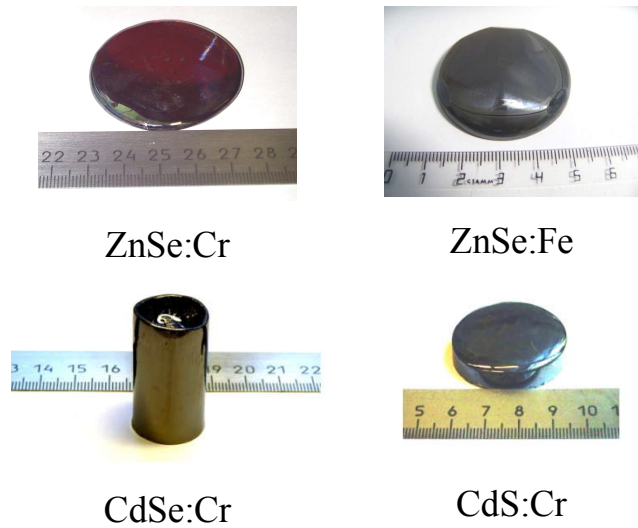
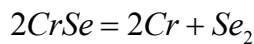
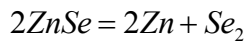


Рис. 6. Фотографии выращенных кристаллов.

В третьей главе представлена математическая модель процесса массопереноса. В зоне загрузки идет реакция сублимации с образованием атомарного Zn и молекулы Se_2 . На поверхности затравки идет обратный процесс.



Данные реакции характеризуются константами реакций. В зоне роста они связаны с равновесными парциальными давлениями следующим образом:

$$K_{ZnSe}^{T_g} = \frac{(P_{Zn}^0)^2 P_{Se_2}^0}{a_{ZnSe}}, \quad K_{CrSe}^{T_g} = \frac{(P_{Cr}^0)^2 P_{Se_2}^0}{a_{CrSe}}, \quad a_{ZnSe} = (1-X)e^{\alpha X^2/RT_g}, \quad a_{CrSe} = Xe^{\alpha(1-X)^2/RT_g}$$

где a_{ZnSe} и a_{CrSe} коэффициенты активности зависят от атомной концентрации Zn и Cr в твердом растворе $(1-X)$ и X соответственно, T_g – температура роста, α – параметр, учитывающий взаимодействие бинарных соединений при встраивании в решетку 3-х компонентного твердого раствора $Zn_{1-x}Cr_xSe$. Соотношение атомных концентраций в растущем кристалле равно соотношению потоков элементов, падающих на поверхность кристалла, которые в свою очередь пропорциональны разности истинного давления над поверхностью кристалла и равновесного давления.

Из условия сохранения массы переносимого вещества потоки элементов

к поверхности кристаллизации равны диффузионным потокам и равны потокам сублимации в зоне источников. Расписывая эти потоки в предположении кристаллизации над затравкой и сублимации в источнике основного вещества в условиях минимального давления, и сублимации легирующего вещества при давлении халькогена, определяемом диссоциацией основного вещества, получаем в итоге формулу:

$$\frac{X}{1-X} = F \cdot M \cdot N, \quad N = \frac{D_{Cr}}{D_{Zn}}, \quad F = \sqrt{\frac{K_{CrSe}^{T_s}}{K_{ZnSe}^{T_g}}} \cdot \left(\left(\frac{K_{ZnSe}^{T_s}}{K_{ZnSe}^{T_g}} \right)^{1/3} - 1 \right)^{-1}$$

где M – фактор, определяемый геометрией оснастки, ростовой ампулы; D_{Cr} и D_{Zn} - соотношение коэффициентов диффузии атомов Cr и Zn в He; F – термодинамический фактор, зависящий от констант реакции для молекул CrSe и ZnSe при температурах источника T_s и в зоне роста T_g . Оценки концентрации Cr в ZnSe:Cr, выполненные с помощью проведенного анализа дают хорошее совпадение с экспериментальными данными. Данный анализ позволяет объяснить наблюдаемую зависимость концентрации ионов Fe в кристалле ZnSe:Fe от градиента температуры. В конце этой главы дается обоснования преимущества роста с использованием двух отдельных источников по сравнению с ростом из одного источника с предварительно легированным сублиматом.

Четвертая глава посвящена описанию лазерных экспериментов, осуществленных при использовании выращенных кристаллов. В лазере $Cr^{2+}:$ ZnSe ($\lambda = 2.4$ мкм) была достигнута квантовая эффективность оптической накачки в 87 %, соответствующая лучшим мировым достижениям в лазере данного типа. Оптические потери в наших кристаллах не превышали 0.07 см^{-1} .

Существенно были улучшены характеристики лазеров $Fe^{2+}:$ ZnSe и $Cr^{2+}:$ CdSe. При охлаждении кристаллов жидким азотом энергия в импульсе лазера $Fe^{2+}:$ ZnSe была доведена до 130 мДж, что на четыре порядка, а дифференциальный КПД в пять раз, превышают значения, полученные ранее [10]. Эти результаты достигнуты за счет высокого качества кристалла. Из анализа энергетических характеристик, полученных при различных коэффициентах пропуска-

ния выходного зеркала, были проведены оценки сверху нерезонансных потерь в кристалле. Коэффициент потерь был меньше 0.024 см^{-1} . Исследована температурная зависимость порога генерации лазера. Было установлено, что быстрый температурный рост обусловлен уменьшением времени жизни возбужденного верхнего уровня за счет безызлучательной многофононной релаксации. Впервые достигнута генерация при комнатной температуре при накачке короткими (50 нс) импульсами лазера Er:YAG (2.94 мкм), запущенного в режиме модулированной добротности с помощью также кристалла ZnSe:Fe но с меньшей концентрацией Fe. Эффективность генерации в этом режиме накачки была 13 % по вложенной энергии. В резонатор была помещена призма из CaF_2 и достигнута перестройка длины волны генерации в диапазоне 3.95 – 5.05 мкм (рис. 7).

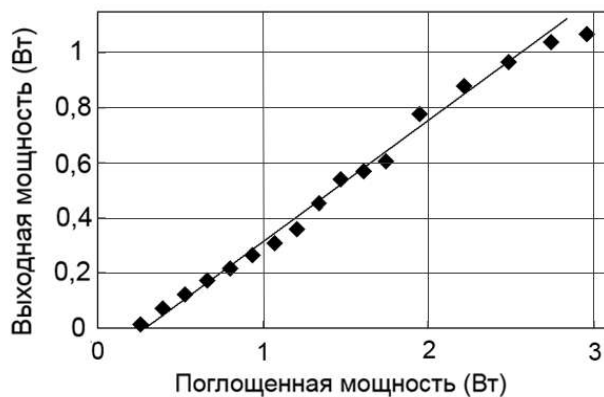
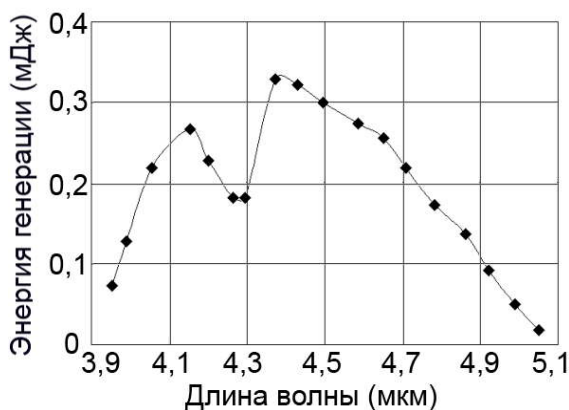


Рис. 7. Перестройка спектра генерации $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера в дисперсионном резонаторе при $T = 300 \text{ К}$ в режиме коротких импульсов (50 нс).

Рис. 8. Зависимости выходной мощности непрерывного $\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$ -лазера ($\lambda = 2.62 \text{ мкм}$) от мощности поглощенной накачки при $T = 300 \text{ К}$.

В лазере $\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$ аналогичным образом была достигнута перестройка в диапазоне 2.26 – 3.61 мкм. Лазер в этом случае накачивался импульсами излучения лазера Tm:YAP ($\lambda = 1.94 \text{ мкм}$). Впервые был запущен лазер $\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$ в непрерывном режиме. Для накачки использовался тулливый волоконный лазер ($\lambda = 1.91 \text{ мкм}$). На длине волны 2.62 мкм мощность генерации составила 1.07 Вт при мощности поглощенной накачки 3 Вт (рис. 8). Этот лазер был далее использован в качестве накачки для получения непрерывной генерации в лазере

$\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. При $T = 80 \text{ K}$ была получена мощность 0.16 Вт с эффективностью до 58 % от мощности поглощенного излучения накачки.

В конце главы описаны результаты эксперимента по первой реализации лазера на кристаллах $\text{CdS}:\text{Cr}$. В импульсном режиме генерации эффективность по поглощенной энергии составила 39 %. Была осуществлена перестройка в диапазоне 2.2 – 3.3 мкм.

В **заключении** формируются основные результаты работы. Развита технология получения монокристаллов соединений A2-B6, легированных переходными металлами. Исследованы процессы выращивания и получены монокристаллы с ионами хрома и железа. Высокое качество полученных монокристаллов позволило использовать их в качестве активных сред перестраиваемых лазеров среднего ИК диапазона (2-5 мкм), работающих при комнатной температуре, и существенно улучшить их характеристики. К основным результатам работы можно отнести:

1. Разработана технология выращивания из паровой фазы высококачественных монокристаллов соединений A2B6 с одновременным легированием атомами переходных металлов в процессе роста. В качестве источников используются халькогениды элементов второй группы и переходных металлов, пары которых смешиваются в зоне роста. Концентрации легирующей примеси изменяется соотношением диффузионных потоков исходных элементов путем применения специальной оснастки ростовой ампулы.
2. Разработана технология послеростовых отжигов для кристаллов $\text{CdSe}:\text{Cr}$, обеспечивающих улучшение прозрачности кристалла в области лазерных переходов за счет удаления центров рассеяния и поглощения - преципитатов Cd и уменьшения концентрации точечных дефектов донорного типа Cd_i , которые переводят часть ионов Cr^{2+} в нерабочее состояние Cr^{1+} .
3. Проведен термодинамический анализ массопереноса исходных элементов в ростовом эксперименте. Показано, что основной проблемой роста однородного кристалла является сильное различие в давлениях равновесных паров исходных соединений. Рост из отдельных источников: халькогенидов элементов второй

группы и переходных металлов, - позволяет увеличить поток атомов легирующей примеси и уменьшить поток атомов основного материала. Проведенные расчеты хорошо описывают экспериментальные результаты. Объяснен наблюдаемый на опыте эффект уменьшения концентрации легирующей примеси с увеличением температурного градиента.

4. Получены крупные, с объемом до 40 см^3 , монокристаллы ZnSe:Cr , ZnSe:Fe , CdSe:Cr , CdS:Cr , с заданной концентрацией легирующей примеси в диапазоне от 10^{17} до $2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Внутренние потери в этих кристаллах на длине волны генерации не превышают 0.07 см^{-1} .

5. На основе выращенных монокристаллов существенно улучшены характеристики лазеров среднего инфракрасного диапазона. Квантовая эффективность лазера Cr:ZnSe доведена до 87 % (длина волны 2.4 мкм). Впервые получена генерация в лазере Fe:ZnSe при комнатной температуре в режиме коротких импульсов (50 нс). Осуществлена перестройка длины волны в диапазоне 3.95-5.05 мкм. Достигнута непрерывная генерация при температуре жидкого азота (4.05 мкм, 0.16 Вт). Кристалл ZnSe:Fe успешно использовался как пассивный затвор в лазере Er:YAG (2.94 мкм). Впервые получена непрерывная генерация при комнатной температуре на кристаллах CdSe:Cr (2.62 мкм, 1.07 Вт), осуществлена перестройка длины волны в диапазоне 2,26-3,61 мкм. Впервые получена генерация на кристалле CdS:Cr с перестройкой в диапазоне 2.2 – 3.3 мкм.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1*. В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, М.П. Фролов, Эффективная лазерная генерация на кристалле $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, выращенном из паровой фазы, Квантовая электроника, **33**, 408 (2003).

2*. А.А. Воронов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, М.П. Фролов, Кратк. сообщ. по физике ФИАН, № 2, 39 (2004).

3*. В.А. Акимов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, М.П. Фролов, “Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия с использованием $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ лазера”, Квантовая электроника, **34**, 185 (2004).

- 4*. В.А. Акимов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, М.П. Фролов, “Спектральная динамика внутрирезонаторного поглощения в импульсном $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазере”, Квантовая электроника, **35**, 425 (2004).
- 5*. В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, М.П. Фролов, “Рост монокристаллов $\text{ZnSe}:\text{Cr}$ из паровой фазы и реализация на их основе лазера на длине волны 2.45 мкм”, Поверхность, № 9, 26 (2004).
- 6*. В.А. Акимов, А.А. Воронов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, М.П. Фролов. Эффективный ИК лазер на кристалле $\text{ZnSe}:\text{Fe}$, плавно перестраиваемый в спектральном диапазоне 3.77-4.40 мкм, Квантовая электроника **34**, 912 (2004).
- 7*. А.А. Воронов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, М.П. Фролов. Лазерные характеристики кристалла $\text{Fe}:\text{ZnSe}$ в диапазоне температур от 85 до 255 К. Квантовая электроника, **35**, 809 (2005).
- 8*. V.A. Akimov, M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.I. Landman, Yu.P. Podmar'kov, A.A. Voronov, “Vapour growth of II-VI single crystals doped by transition metals for mid-infrared lasers”, phys. stat. sol. (c), **3**, 1213 (2006).
- 9*. А.А. Воронов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, В.Г. Полушкин, М.П. Фролов. Пассивный затвор на основе монокристалла $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ для модуляции добротности лазеров трехмикронного диапазона. Квантовая Электроника, **36**, 1 (2006).
- 10*. В.А. Акимов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, М.П. Фролов, “Эффективная лазерная генерация кристалла $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ при комнатной температуре”, Квантовая электроника, **36**, 299 (2006).
- 11*. V.V. Fedorov, S.B. Mirov, A. Gallian, V.V. Badikov, M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.I. Landman, Yu.P. Podmar'kov, V.A. Akimov, A.A. Voronov, “3.77-5.05- μm Tunable Solid State Lasers based on Fe^{2+} -doped ZnSe Crystals Operating at Low and Room Temperatures”, IEEE J. Quantum electron., **42**, 907 (2006).
- 12*. V.A. Akimov, M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.I. Landman, Yu.P. Podmar'kov, A.A. Voronov. “Efficient 3.8-4.4- μm tunable $\text{Fe}:\text{ZnSe}$ laser”, Proc. SPIE, **6054**, 58 (2006).
- 13*. V.A. Akimov, M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.I. Landman,

Yu.P. Podmar'kov, A.A. Voronov. "Vapour growth of II-VI single crystals doped by transition metals for mid-infrared lasers". 12th Int. Conf. on II-VI Compounds, Warsaw, Poland, 12-16 September 2005, Progr. and abstracts, paper Thu-P-04, P.241.

14*. V.A.Akimov, M.P.Frolov, Yu.V.Korostelin, V.I.Kozlovsky, A.I.Landman, Yu.P.Podmar'kov, V.G.Polushkin, A.A.Voronov. "2.94 μm Er:YAG Q-switched laser with Fe^{2+} :ZnSe passive shutter", Proc. SPIE, **6610**, paper 661008 (2007).

15*. V.A. Akimov, M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.I. Landman, Yu.P.Podmar'kov, A.A.Voronov. "Room-temperature operation of a Fe^{2+} :ZnSe laser", Proc. SPIE, **6610**, paper 661009 (2007).

16*. В.А. Акимов, А.А. Воронов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, М.П. Фролов. "Рост монокристаллов ZnSe:Fe из паровой фазы и их применение в лазерах среднего ИК диапазона." Тезисы докладов XII Нац. конф. по росту кристаллов (НКРК-2006), Москва, Россия, 23-27 октября 2006 г., ИК РАН, 2006, С.195.

17*. В.А. Акимов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, М.П. Фролов. "Монокристаллы CdSe:Cr: выращивание и применение в ИК лазерах." Тезисы докладов XII Нац. конф. по росту кристаллов (НКРК-2006), Москва, Россия, 23-27 октября 2006 г., ИК РАН, 2006, С.196.

18*. В.А. Акимов, А.А. Воронов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, М.П. Фролов. "Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия с использованием Fe^{2+} :ZnSe-лазера". Квантовая электроника, **37**, 1071 (2007).

19*. В.А.Акимов, В.И.Козловский, Ю.В.Коростелин, А.И.Ландман, Ю.П.Подмарьков, М.П.Фролов. "Лазерные характеристики кристаллов Cr:CdSe, выращенных из паровой фазы с одновременным легированием". V Конф. научно-образов. центра CRDF "Фундаментальные исследования материи в экстремальных состояниях", Сб. научн. тр., 22-26 января 2007 г., М., С. 33.

20*. В.А. Акимов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, Я.К. Скасырский, М.П. Фролов. "Эффективная генерация Cr^{2+} :CdSe-лазера в непрерывном режиме". Квант. электроника, **37**, 991 (2007).

21*. В.А. Акимов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, Я.К. Скасырский, М.П. Фролов. "Эффективный импульсный

Cr^{2+} :CdSe-лазер с плавной перестройкой длины волны в спектральном диапазоне 2.26-3.61 мкм”. Квантовая электроника, **38**, 205 (2008).

22*. В.А. Акимов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, Я.К. Скасырский, М.П. Фролов. Лазер на основе кристалла Cr^{2+} :CdS, перестраиваемый в спектральной области 2.2—3.3 мкм. Квантовая электроника, **38**, 803 (2008).

Список цитируемой литературы.

1. П.Г. Крюков Квантовая электроника, **28**, 186 (1999).
2. Ю.П. Подмарьков, Н.А. Распопов, А.Н. Савченко, М.П. Фролов. Квантовая электроника, **28**, 186 (1999).
3. Lijuan Zhao, Bei Zhang, Qi Pang, Shihe Yang, Xixiang Zhang, Weikun Ge, Jian-nong Wang. Appl. Phys. Lett. **89**, 092111 (2006).
4. M. J. Kozielski, J. Cryst. Growth., **20**, 263 (1973).
5. R.H. Page, K.I. Schaffers, L.D. DeLoach, G.D. Wilke, F.D. Patel, J.B. Tassano, S.A. Payne, W.F. Krupke, K.-T. Chen, A. Burger. IEEE J.Quantum.Electron., **33**, 609 (1997).
6. С.-Н. Su, S. Feth, M.P. Voltz, R. Matyi, M.A. George, K. Chattopadhyay, A. Burger, S.L. Lehoczky, J. Crystal Growth, **207**, 35 (1999).
7. Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin, J. Crystal Growth, **159**, 181 (1996).
8. А.А. Давыдов, В.Н. Ермолов, С.В. Неустроев, Л.П. Павлова, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, **28**, 42 (1991).
9. А.В. Зорин, Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук «Фазовые равновесия в системах Cd-Te, Zn-Se-Cr, Zn-Se-Co», М., 2003 г.
10. J.J. Adams, C. Bibeau, R.H. Page, D.M. Krol, L.H. Furu, S.A. Payne, Opt. Lett., **24**, 1720 (1999).