



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
С30В 13/10 (2021.02); С30В 29/48 (2021.02); H01S 3/1623 (2021.02)

(21)(22) Заявка: 2020141897, 17.12.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.12.2020

Дата регистрации:
07.07.2021

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 17.12.2020

(45) Опубликовано: 07.07.2021 Бюл. № 19

Адрес для переписки:
142432, Московская обл, г. Черноголовка, ул.
Академика Осипьяна, 2, ИФТТ РАН

(72) Автор(ы):
Борисенко Дмитрий Николаевич (RU),
Борисенко Елена Борисовна (RU),
Колесников Николай Николаевич (RU),
Денисенко Дмитрий Сергеевич (RU),
Тимонина Анна Владимировна (RU),
Фурсова Татьяна Николаевна (RU),
Хамидов Александр Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физики
твердого тела Российской академии наук
(ИФТТ РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN 0104532353 A, 22.04.2015.
RABLAU C.I. et al., Absorption and
Photoluminescence Spectroscopy of Diffusion-
Doped ZnSe:Cr²⁺, "Journal of Electronic
Materials", 1999, Vol. 28, No. 6, pp. 678-682.
КОЛЕСНИКОВ Н.Н. и др. Универсальная
технология выращивания кристаллов
широкозонных II-VI-соединений, "Известия
Высших Учебных Заведений. Материалы
(см. прод.)

(54) Способ легирования кристаллов селенида цинка хромом

(57) Реферат:

Изобретение относится к области выращивания кристаллов. Способ легирования кристаллов селенида цинка хромом включает смешивание порошков селенида цинка и легирующей добавки и последующее выращивание кристалла из расплава под давлением аргона, при этом хром вводится в

исходную загрузку в виде моноселенида хрома CrSe, а выращивание кристалла осуществляют вертикальной зонной плавкой. Изобретение обеспечивает получение кристаллов ZnSe с концентрацией хрома, практически совпадающей с содержанием Cr в исходной загрузке. 2 ил., 1 табл., 3 пр.

(56) (продолжение):
"Электронной Техники", 2010, N2, стр.24-28.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C30B 13/10 (2006.01)*C30B 29/48* (2006.01)*H01S 3/16* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C30B 13/10 (2021.02); C30B 29/48 (2021.02); H01S 3/1623 (2021.02)(21)(22) Application: **2020141897, 17.12.2020**(24) Effective date for property rights:
17.12.2020Registration date:
07.07.2021

Priority:

(22) Date of filing: **17.12.2020**(45) Date of publication: **07.07.2021** Bull. № 19

Mail address:

**142432, Moskovskaya obl., g. Chernogolovka, ul.
Akademika Osipyana, 2, IFTT RAN**

(72) Inventor(s):

**Borisenko Dmitrij Nikolaevich (RU),
Borisenko Elena Borisovna (RU),
Kolesnikov Nikolaj Nikolaevich (RU),
Denisenko Dmitrij Sergeevich (RU),
Timonina Anna Vladimirovna (RU),
Fursova Tatyana Nikolaevna (RU),
Khamidov Aleksandr Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
uchrezhdenie nauki Institut fiziki tverdogo tela
Rossijskoj akademii nauk (IFTT RAN) (RU)****(54) METHOD FOR ALLOYING ZINC SELENIDE CRYSTALS WITH CHROMIUM**

(57) Abstract:

FIELD: crystals growing.

SUBSTANCE: invention relates to the field of growing crystals. The method for alloying zinc selenide crystals with chromium includes mixing zinc selenide powders and an alloying additive and subsequent growing the crystal from the melt under argon pressure, while chromium is introduced into the initial charge in

the form of chromium monoselenide CrSe, and the crystal is grown by vertical zone melting.

EFFECT: invention ensures the production of ZnSe crystals with a chromium concentration that practically coincides with the Cr content in the initial charge.

1 cl, 2 dwg, 1 tbl, 3 ex

Изобретение относится к области выращивания кристаллов.

Кристаллы селенида цинка, легированные хромом, применяются для изготовления пассивных модуляторов в резонаторах лазеров ближнего инфракрасного диапазона, а также для изготовления активных элементов таких лазеров.

5 Известен способ легирования кристаллов селенида цинка хромом [E. Gavrishuk, V. Ikonnikov, T. Kotereva, D. Savin, S. Rodin, E. Mozhevitina, R. Avetisov, M. Zyкова, I. Avetissov, K. Firsov, S. Kazantsev, I. Kononov, P. Yunin. Growth of high optical quality zinc chalcogenides single crystals doped by Fe and Cr by the solid phase recrystallization technique at barothermal treatment. Journal of Crystal Growth 468 (2017) 655-661]-аналог, в котором на поверхность
10 поликристаллического ZnSe наносится пленка хрома, а собственно легирование производится путем диффузионного отжига, при котором также происходит рекристаллизация ZnSe, приводящая к росту размера зерна поликристаллов. К недостаткам этого способа можно отнести неоднородное распределение легирующей добавки по толщине изделия, характерное для диффузионных методов легирования, а
15 также сложность многостадийного процесса, включающего рост поликристалла, нанесение пленки хрома и собственно диффузионное легирование.

Известен способ легирования кристаллов селенида цинка хромом [Liu Hongzhen, Mei Jingjing, Shi Linlin; Wang Dengkui, Wang Fei, Wang Yunpeng, Zhao Bin, Zhao Dongxu, Zhao Xin. Chromium-doped zinc selenide monocrystal Bridgman growth device and method. Патент
20 CN 104532353 A]-прототип, в котором порошок хрома смешивается с порошком ZnSe, а из полученной смеси выращивают кристалл селенида цинка, легированного хромом. Выращивание проводится из расплава, методом Бриджмена, то есть путем расплавления всего объема загрузки и последующей кристаллизации расплава при перемещении тигля из нагревателя в холодную зону ростовой установки. Процесс осуществляется под
25 давлением аргона. Основной недостаток этого способа обусловлен следующим. При таком методе роста значительная часть селенида цинка расходуется на потери на испарение, так как давление паров ZnSe в точке плавления превышает 1 атм. При температуре плавления ZnSe хром практически не испаряется. Таким образом, концентрация легирующей добавки оказывается выше заданной в загрузке. Точный
30 же прогноз потерь на испарение в таком процессе невозможен, поэтому прецизионная корректировка концентрации хрома в загрузке неосуществима.

Задачей предлагаемого решения является создание способа легирования селенида цинка хромом, в котором концентрация легирующей добавки (Cr) в кристалле практически совпадает с ее концентрацией в исходной загрузке.

35 Поставленная задача решается в предлагаемом способе, включающем смешивание порошков селенида цинка и легирующей добавки и последующее выращивание кристалла из расплава под давлением аргона, за счет того, что хром вводится в исходную загрузку в виде моноселенида хрома CrSe, а выращивание кристалла проводится вертикальной зонной плавкой.

40 В таком процессе концентрация хрома в исходной загрузке практически совпадает с его концентрацией в кристалле, что подтверждается данными, приведенными в Таблице, где концентрация Cr в кристалле во всех случаях измерена в середине кристалла (по длине). Концентрация хрома в кристаллах определялась инфракрасной спектроскопией по зависимости коэффициента поглощения на длине волны 1,8 мкм от
45 концентрации Cr в ZnSe.

Достигнутый результат объясняется следующим. Моноселенид хрома, также как и ZnSe, частично испаряется при температуре процесса, причем скорости испарения CrSe и ZnSe сопоставимы, что обеспечивает близкие значения концентраций Cr в исходной

загрузке и в кристалле. Применение зонной плавки позволяет снизить эффективный коэффициент распределения хрома в ZnSe, что обеспечивает более однородное распределение легирующей добавки по длине кристалла в сравнении с методом Бриджмена.

5 Пример 1.

Порошки ZnSe и CrSe смешивают таким образом, чтобы концентрация хрома в загрузке составляла $2,5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Полученную смесь порошков загружают в тигель и помещают в установку для выращивания кристаллов. Проводят процесс вертикальной зонной плавки под давлением аргона. Выращенный кристалл извлекают, в середине кристалла (по длине) вырезают пластину толщиной 2 мм, которую полируют с двух

10 сторон. Снимают спектр пропускания инфракрасного излучения пластинки и рассчитывают коэффициент поглощения на длине волны 1,8 мкм. Определяют концентрацию хрома по зависимости коэффициента поглощения от концентрации.

15 Найденная величина концентрации составляет $2,58 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (Таблица, строка 3).

Пример 2.

Порошки ZnSe и CrSe смешивают таким образом, чтобы концентрация хрома в загрузке составляла $5,0 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Полученную смесь порошков загружают в тигель и помещают в установку для выращивания кристаллов. Проводят процесс вертикальной зонной плавки под давлением аргона. Выращенный кристалл извлекают, в середине кристалла (по длине) вырезают пластину толщиной 1 мм, которую полируют с двух

20 сторон. Снимают спектр пропускания инфракрасного излучения пластинки и рассчитывают коэффициент поглощения на длине волны 1,8 мкм. Определяют концентрацию хрома по зависимости коэффициента поглощения от концентрации.

25 Найденная величина концентрации составляет $5,21 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (Таблица, строка 4). На Фиг. 1 показан полученный кристалл ZnSe:Cr, расколотый вдоль оси роста по плоскости спайности (110). На Фиг. 2 показан оптический элемент, изготовленный из этого кристалла.

Пример 3.

30 Порошки ZnSe и CrSe смешивают таким образом, чтобы концентрация хрома в загрузке составляла $1,0 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Полученную смесь порошков загружают в тигель и помещают в установку для выращивания кристаллов. Проводят процесс вертикальной зонной плавки под давлением аргона. Выращенный кристалл извлекают, в середине кристалла (по длине) вырезают пластину толщиной 0,5 мм, которую полируют с двух

35 сторон. Снимают спектр пропускания инфракрасного излучения пластинки и рассчитывают коэффициент поглощения на длине волны 1,8 мкм. Определяют концентрацию хрома по зависимости коэффициента поглощения от концентрации.

Найденная величина концентрации составляет $1,19 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (Таблица, строка 4).

40

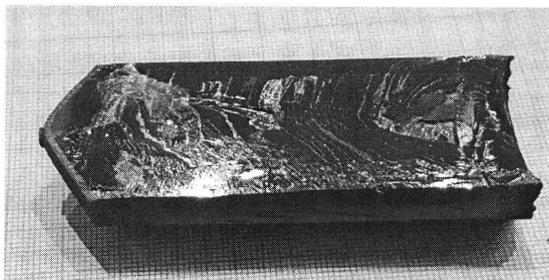
45

Таблица

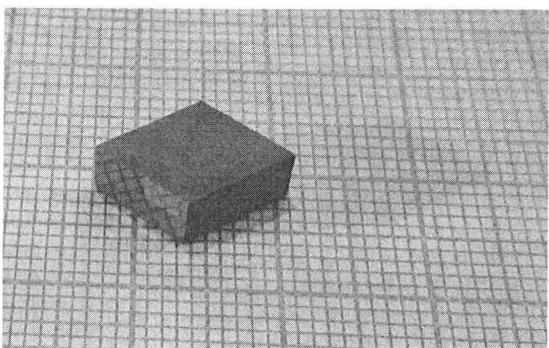
№ пп	Способ легирования	Концентрация Cr в исходной загрузке, см ⁻³	Концентрация Cr в кристалле, см ⁻³
1	прототип	$2,5 \times 10^{17}$	$7,94 \times 10^{17}$
2	прототип	$5,0 \times 10^{18}$	$1,28 \times 10^{19}$
3	предлагаемый	$2,5 \times 10^{17}$	$2,58 \times 10^{17}$
4	предлагаемый	$5,0 \times 10^{18}$	$5,21 \times 10^{18}$
5	предлагаемый	$1,0 \times 10^{19}$	$1,19 \times 10^{19}$

(57) Формула изобретения

Способ легирования кристаллов селенида цинка хромом, включающий смешивание порошков селенида цинка и легирующей добавки и последующее выращивание кристалла из расплава под давлением аргона, отличающийся тем, что хром вводится в исходную загрузку в виде моноселенида хрома CrSe, а выращивание кристалла проводится вертикальной зонной плавкой.



Фиг. 1



Фиг. 2