

07

## Механические свойства монокристаллов $\text{ZnSe} : \text{Cr}^{2+}$

© О.А. Федоренко, Ю.А. Загоруйко, Н.О. Коваленко

НТК „Институт монокристаллов“ НАН Украины,  
Харьков, Украина

E-mail: zagoruiko@isc.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2012 г.)

Исследована микротвердость монокристаллических образцов  $\text{ZnSe} : \text{Cr}^{2+}$  с концентрацией хрома от  $3.3 \cdot 10^{17}$  до  $4.0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Измерены зависимости микротвердости от величины нагрузки на индентор на гранях (111),  $(1\bar{1}0)$  и (001) образцов  $\text{ZnSe} : \text{Cr}^{2+}$  и  $\text{ZnSe}$ . Установлено, что легирование кристаллов селенида цинка хромом приводит к уменьшению анизотропии механических свойств и стабилизации кубической структуры сфалерита.

### 1. Введение

В современном полупроводниковом материаловедении значительное внимание уделяется получению нового класса кристаллов, предназначенных для изготовления активных элементов перестраиваемых лазеров среднего ИК-диапазона ( $2\text{--}5 \mu\text{m}$ ). Такие активные лазерные среды получают путем легирования бинарных кристаллических соединений  $A^{II}B^{VI}$  ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ) и их твердых растворов ( $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ ,  $\text{Cd}_{0.65}\text{Mg}_{0.35}\text{Te}$ ,  $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Te}$ ,  $\text{Cd}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{Te}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ ) двухвалентными ионами переходных металлов ( $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.) [1–5]. Легирование кристаллов осуществляют либо непосредственно в процессе их выращивания [1–3], либо после него, используя методы диффузии [4,5].

Оптические, генерационные и электрофизические характеристики активных лазерных сред на основе кристаллических соединений  $A^{II}B^{VI}$  приведены в [6–11]. Из анализа литературных данных следует, что наиболее изучен в настоящее время кристалл  $\text{ZnSe} : \text{Cr}^{2+}$ . Однако его механические свойства до сих пор исследованы не были.

### 2. Методика эксперимента

В настоящей работе механические свойства монокристаллов  $\text{ZnSe} : \text{Cr}^{2+}$  изучались методом сосредоточенной нагрузки — методом микротвердости. Исследования проводились на ориентированных образцах, изготовленных из монокристаллов, выращенных под избыточным давлением инертного газа в графитовых тиглях (вертикальный метод Бриджмена) из шихты, содержащей различные навески хрома. Концентрация хрома в исследуемых образцах  $\text{ZnSe} : \text{Cr}^{2+}$  определялась спектрофотометрическим методом и составляла  $3.3 \cdot 10^{17}$ ,  $1.1 \cdot 10^{18}$ ,  $2.0 \cdot 10^{18}$ ,  $3.0 \cdot 10^{19}$  и  $4.0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . В качестве контрольных использовались образцы  $\text{ZnSe}$ , выращенные в аналогичных условиях, но специально не легированные.

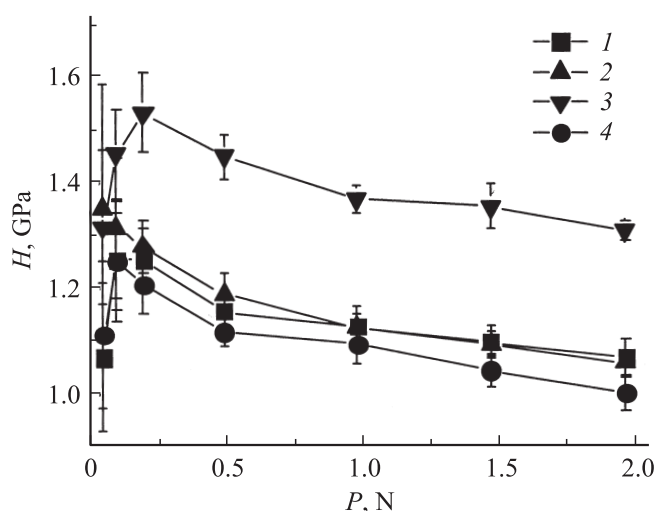
Исследования величины микротвердости осуществлялись на приборе ПМТ-3 по стандартной методике, в

качестве индентора использовалась алмазная пирамида Виккерса. Диапазон нагрузок на индентор составлял  $0.05\text{--}2 \text{ N}$ . Измерения проводились на плотноупакованной грани (111), на плоскости скола  $(1\bar{1}0)$  и на плоскости (001) образцов  $\text{ZnSe} : \text{Cr}^{2+}$  и  $\text{ZnSe}$ . На плоскости скола этих кристаллов измерения проводились как на механически полированной поверхности, так и на естественном сколе.

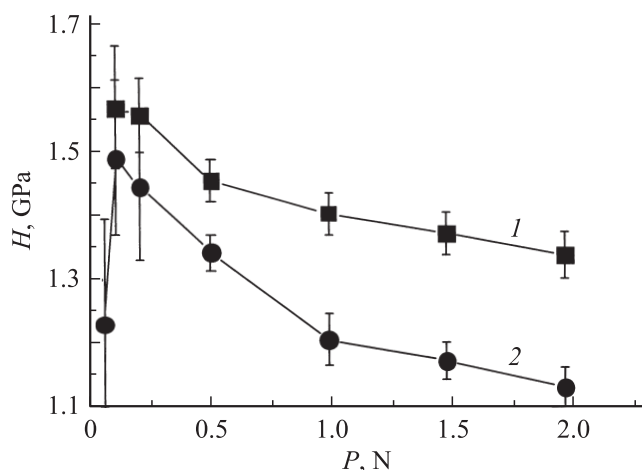
### 3. Экспериментальные результаты

3.1. Кристаллическая структура. Как известно, нелегированные монокристаллы  $\text{ZnSe}$  имеют кубическую структуру сфалерита, однако содержат дефекты упаковки двойникового типа, представляющие собой прослойки гексагональной фазы в кубической матрице, плоскостью двойникового является одна из плоскостей (111). В таких кристаллах концентрация гексагональной фазы составляет  $0\text{--}2\%$  [12], а раскалывание происходит только по трем плоскостям спайности из семейства  $\{110\}$ , а именно:  $(1\bar{1}0)$ ,  $(0\bar{1}1)$  и  $(10\bar{1})$ , которые перпендикулярны плоскости (111), являющейся плоскостью двойникового. Монокристаллы  $\text{ZnSe}$ , легированные хромом, так же как и нелегированные, имеют спайность по плоскостям  $\{110\}$ . Однако в кристаллах  $\text{ZnSe} : \text{Cr}^{2+}$  (начиная с концентрации  $3.0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) двойники не наблюдаются, о чем свидетельствует отсутствие полос двулучепреломления на плоскостях скола в поляризованном свете. Особое направление двойникового исчезает, плоскости  $\{111\}$  становятся равноправными, а раскалывание может происходить по всем плоскостям семейства  $\{110\}$ . В результате этого появляются плоскости скола, угол между которыми равен  $90^\circ$ . Плоскость, перпендикулярная линии пересечения двух сколов, угол между которыми составляет  $90^\circ$ , определяется как (001).

3.2. Микротвердость. На плоскости скола микротвердость образцов  $\text{ZnSe}$ , концентрация Cr в которых составляет  $10^{17}\text{--}10^{18} \text{ см}^{-3}$ , практически не отличается (в пределах погрешности эксперимента) от микротвердости нелегированных монокристаллов  $\text{ZnSe}$ . Введение



**Рис. 1.** Зависимость микротвердости  $H$  от величины нагрузки на индентор  $P$ , измеренная на плоскости скола монокристаллических образцов ZnSe: Cr с концентрацией хрома  $3.3 \cdot 10^{17}$  (1),  $2.0 \cdot 10^{18}$  (2) и  $3.0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (3). 4 — нелегированный ZnSe.



**Рис. 2.** Величина микротвердости образцов на грани (111). 1 — ZnSe: Cr ( $3.3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), 2 — нелегированный ZnSe.

примеси хрома в концентрации  $3.0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  приводит к увеличению микротвердости монокристаллических образцов селенида цинка (рис. 1). Результаты измерений на механически обработанном и естественном сколах показали, что разница в значениях микротвердости при больших нагрузках незначительна (около 2%), причем на механически отполированной поверхности величина микротвердости выше. Значительное отличие наблюдается только при малых нагрузках (0.05 N). Анизотропия микротвердости первого рода на плоскости скола в образцах с концентрацией Cr  $3.0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  практически отсутствует, степень искажения отпечатка, оцениваемая по отношению  $d_c/d_a$  (где  $d_c$  — диагональ, идущая вдоль направления [111],  $d_a$  — диагональ, перпендикулярная диагонали  $d_c$ ), равняется единице, отпечаток

имеет форму квадрата. Только для некоторых образцов, изготовленных из носовой части були, это отношение составляет 1.01. Заметим, что для нелегированных образцов ZnSe это отношение равно 1.01–1.03.

Введение примеси хрома приводит также к упрочнению плотноупакованной грани (111) (рис. 2). Во всех образцах, изготовленных из кристаллической були с концентрацией хрома  $3.0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , наблюдается также небольшая анизотропия микротвердости второго рода, при этом большую микротвердость имеет плотноупакованная грань. Коэффициент анизотропии второго рода ( $H_{111}/H_{\bar{1}\bar{1}0}$ ) при нагрузках 2–0.5 N имеет значение 1.01–1.06, что по величине меньше, чем в нелегированных образцах ZnSe (1.09–1.14).

Исследования микротвердости образца с концентрацией хрома  $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  на грани (001) показали, что микротвердость данной грани по сравнению с гранями (111) и ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) имеет наименьшее значение и при нагрузке 0.2 N составляет 1.14 GPa. Отпечаток имеет практически квадратную форму, отношение диагоналей  $d_{\text{max}}/d_{\text{min}} = 1.00$ –1.01. Коэффициенты анизотропии микротвердости второго рода для образца при различных нагрузках равняются  $H_{(111)}/H_{(\bar{1}\bar{1}0)} = 1.01$ , а  $H_{(111)}/H_{(001)} = 1.17$ –1.21.

Таким образом, введение примеси хрома в кристаллы ZnSe приводит к их упрочнению и уменьшению анизотропии микротвердости как первого, так и второго рода.

#### 4. Заключение

В результате исследования механических свойств монокристаллических образцов ZnSe: Cr<sup>2+</sup> установлено, что при концентрации хрома  $\geq 3.0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  величина микротвердости увеличивается как на плотноупакованной грани, так и на плоскости скола, а анизотропия микротвердости уменьшается. Это хорошо согласуется с результатами исследования микроструктуры легированных образцов: введение примеси хрома приводит к исчезновению двойниковых прослоек и стабилизации структуры сфалерита.

#### Список литературы

- [1] H. Jelinkova, P. Koranda, M.E. Doroshenko, T.T. Basiev, J. Sulc, M. Nemes, P. Cern'ý, V.K. Komar, M.B. Kosmyna. *Laser Phys. Lett.* **1**, 7, 1 (2006).
- [2] V.K. Komar, D.P. Nalivaiko, S.V. Sulima, Yu.A. Zagoruiko, O.A. Fedorenko, N.O. Kovalenko, O.N. Chugai, A.S. Gerashenko, N.G. Dubina. *Functional Mater.* **16**, 2, 192 (2009).
- [3] Yu.A. Zagoruiko, N.O. Kovalenko, V.M. Puzikov, O.A. Fedorenko, T.T. Basiev, M.E. Doroshenko, V.V. Osiko, H. Jelinkova, P. Koranda. *Functional Mater.* **16**, 3, 329 (2009).
- [4] G.J. Wagner, T.J. Carrig, R.H. Page, K.I. Schaffers, J.-O. Ndap, X. Ma, A. Burger. *Opt. Lett.* **24**, 1, 19 (1999).
- [5] A.V. Podlipensky, V.G. Shcherbitsky, N.V. Kuleshov, V.P. Mikhailov, V.I. Levchenko, V.N. Yakimovich. *Opt. Lett.* **24**, 14, 960 (1999).

- [6] J.-O. Ndar, C.I. Rablau, K. Morrow, O.O. Adetunji, V.A. Johnson, K. Chattopadhyay, R.H. Page, A. Burger. *J. Electron. Mater.* **31**, 7, 802 (2002).
- [7] Yu.A. Zagoruiko, N.O. Kovalenko, O.A. Fedorenko, V.A. Khristyan. *Functional Mater.* **15**, 2, 247 (2008).
- [8] A. Gallian, V.V. Fedorov, S.B. Mirov, V.V. Badikov, S.N. Galkin, E.F. Voronkin, A.I. Lalayants. *Opt. Express* **14**, 24, 11 694 (2006).
- [9] M.U. Lehr, B. Litzenburger, J. Kreissl, U.W. Pohl, H.R. Selber, H.-J. Schulz, A. Klimakow, L. Worschech. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 753 (1997).
- [10] С.А. Омельченко, А.А. Горбань, М.Ф. Буланный, А.А. Тимофеев. *ФТТ* **48**, 5, 638 (2006).
- [11] В.К. Комарь, Н.О. Коваленко, Д.П. Наливайко, В.М. Пузиков. В кн.: Кристаллические материалы для фотоники НТК „Институт монокристаллов“, Харьков (2008). С. 9–62.
- [12] М.П. Кулаков, В.Д. Кулаковский, А.В. Фадеев. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **12**, 10, 1867 (1976).