

温度梯度溶液法生长的 Cr 掺杂的 ZnTe 晶体的表征

杨 睿, 介万奇, 孙晓燕, 杨 敏, 呼 唤, 蔺 云

(西北工业大学 材料学院, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 以 CrTe 作为掺杂源、以 Te 作为溶剂, 用温度梯度溶液法生长了 Cr 掺杂的 ZnTe 晶锭。晶锭头部的晶粒尺寸较大($>10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$), 且 Te 夹杂相较少。Te 夹杂相的大小、形状和分布可以反映晶锭中的温场分布。晶锭的径向非对称温场导致富 Te 相沿径向非对称分布。Te 夹杂相在温度梯度作用下的热迁移会导致其相互融合长大、变长。Te 夹杂相也会在晶体中引入裂纹和空洞等缺陷。部分未被掺入 ZnTe 中的 CrTe 富集于固液界面处, 表明温度梯度溶液法生长晶体时具有一定的排杂作用。Cr 掺杂的 ZnTe 晶体的电阻率(约 $1000\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$)高于未掺杂的 ZnTe(约 $300\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$)。Cr 掺杂晶体在约 1750 nm 处的吸收峰表明 Cr^{2+} 离子被成功地掺入了 ZnTe 中。但是 Cr 掺杂后晶体的红外透过率降低, 表明 Cr 掺杂引入了较多的缺陷。

关 键 词: Cr 掺杂 ZnTe; 晶体生长; Te 夹杂相; 电学和光学性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Characterization of Cr-doped ZnTe Crystals Grown by Temperature Gradient Solution Growth (TGSG)

YANG Rui, JIE Wan-Qi, SUN Xiao-Yan, YANG Min, HU Huan, LIN Yun

(State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Cr-doped ZnTe ingot was grown by temperature gradient solution growth (TGSG), using CrTe and Te as dopant source and solvent, respectively. Single crystals in the head of the ingot have larger size of more than $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ and less Te inclusions. The size, shape and distribution of Te inclusions well reflect the thermal field distribution of the ingot. Radial asymmetric thermal field of the ingot leads to radial asymmetric distribution of Te inclusions. The thermal migration of Te inclusions under thermal gradient results in their merging, enlargement and elongation. Defects such as cracks and voids can be introduced into ZnTe matrix by Te inclusions. Some excess amount of CrTe is rejected by the advancing interface, which indicates that the present growth method has self purification effect. The resistivity of Cr-doped ZnTe (about $1000\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$) is slightly higher than that of ZnTe (about $300\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$). Cr-doped ZnTe exhibits an absorption centered at about 1750 nm , which means Cr^{2+} ions are successfully incorporated into ZnTe. IR transmittance of Cr-doped ZnTe is lower than that of ZnTe, which can be attributed to defects caused by Cr doping.

Key words: Cr-doped ZnTe; crystal growth; Te inclusion; electrical and optical properties

收稿日期: 2014-10-20; 收到修改稿日期: 2014-12-05

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973) (2011CB610406); 国家自然科学基金(51202197); 中国 111 引智计划(B08040); 高等学校博士学科点专项科研基金(20116102120014)
National Basic Research Program of China (973) (2011CB610406); National Natural Science Foundation of China (51202197); 111 Project of China (B08040); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20116102120014)

作者简介: 杨 睿(1986-), 男, 博士研究生. E-mail: yangrui0105@163.com

通讯作者: 介万奇, 教授. E-mail: jwq@nwpu.edu.cn

过渡族金属掺杂的 II-VI 半导体激光器具有优异的中红外激光(2~3 μm)特性,具有效率高、可谐调范围宽以及可在室温下工作的优点,可应用于医疗设备、遥感以及气体分析等领域。其中 Cr 掺杂的 ZnTe 是备受关注的一种,其量子效率高达 75%~100%,对热猝灭温度和辐射复合寿命的研究也显示,Cr 掺杂 ZnTe 晶体作为发射中红外激光的媒介具有很大的应用价值^[1-6]。Cr 掺杂的 ZnTe 晶体在 0.6~1.5 μm 波段对光折射率非常敏感,因此可应用于实时全息和光学相位共轭技术领域的研究^[7]。此外,Cr 掺杂的 ZnTe 还是一种很有潜力的稀磁半导体材料,具有优异的磁、磁光、磁电性能,在磁感应器、高密度非易失性存储器、光隔离器、半导体集成电路、半导体激光器和自旋量子计算机等领域有广阔的应用前景^[8-10]。

目前,Cr 掺杂的 ZnTe 体单晶主要采用熔体法^[11-12]和物理气相输运法^[13]生长,或者通过固相扩散法使 Cr 掺入 ZnTe 中^[14]。采用温度梯度溶液法从 Te 溶液中生长 ZnTe 晶体时,生长温度显著降低,一些点缺陷(如 Zn 空位(V_{Zn}))及高温下从坩埚中扩散的杂质被有效地减少。低温生长时,晶体中产生的热应力也较小,可以有效地减少位错增殖和防止晶体开裂^[15-16]。气相生长法虽然也可以降低晶体生长温度,但是由于气体和固体的密度差异巨大,导致气相法生长晶体过于缓慢。

本工作采用温度梯度溶液法从 Te 溶液中生长 Cr 掺杂的 ZnTe 晶体,研究了晶体中 Te 夹杂相的大小、形状和分布,以及掺杂前后晶体的电学和光学性质的变化。

1 实验方法

实验中所有使用的 Te、Zn 和 Cr 元素的纯度都是 99.99999% (7N)。首先,分别合成 ZnTe 和 CrTe(掺杂源)多晶料,将摩尔比为 1:1 的一定量的 Zn 和 Te 粉末,以及 Cr 和 Te 粉末混合均匀,然后分别装入两个石英坩埚中,抽真空至 5×10^{-5} Pa 密封。然后,将坩埚放在 1300 K 的炉子内保温 2 周,以使原料反应合成 ZnTe 和 CrTe 化合物。再将一定量的摩尔比为 0.05:3:4 的 CrTe、ZnTe 和 Te 放入内径为 15 mm 石英坩埚中,抽真空至 10^{-5} Pa 密封。封好的坩埚放于摇摆炉内合料(摇摆炉的特点是可在合成过程中以 0~90°角度进行摇动),以使坩埚中的原料混合均匀,并根据需要停止在不同角度的位置。将摇摆炉以 200 K/h 升温 1373 K,然后摇摆合料炉 48 h。合料完成后,为

了保证多晶料组分的均匀性,采用断电的办法对多晶料进行淬火处理。

晶体生长在本实验室研制的两温区晶体生长炉中进行:先将装有多晶料的坩埚移动至炉膛上部的高温区加热(高于熔点约 50 K),并保温 24 h 使多晶料充分熔化,然后使坩埚缓慢下降至低温区开始生长。炉膛内的温度梯度为 5.0 K/cm,晶体生长时坩埚以 0.2 mm/h 的速率下降,晶体生长结束后以约 13 K/h 的速度将坩埚冷却至室温。

生长的晶锭沿轴向切割成厚度为 2 mm 的晶片,测试前先用砂纸和 MgO 粉水溶液对晶片进行双面机械抛光,然后用 2% 的溴甲醇腐蚀 30 s 以去除晶片表面的机械损伤层,腐蚀好的晶片放入甲醇中清洗,最后在氮气中吹干。用可见光和红外光显微镜观察晶片的形貌。晶锭中的界面先用体积比为 3:2:1 的 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液腐蚀 5 min,然后用日立 S-570 扫描电子显微镜观察其形貌,用 EDS 作成分分析。用日本岛津 UV-3150 紫外-可见光-近红外光谱仪测量晶片在 200~2600 nm 的透过和反射光谱(BaSO_4 作为标准参比样品)。用 Nicolet Nexus 傅立叶变换红外光谱仪测定晶片的红外透射率,测试波数范围 500~4000 cm^{-1} ,扫描次数 32 次。采用安捷伦 4339B 测量 $I-V$ 曲线,测量前先将 AuCl_3 水溶液($\text{AuCl}_3:\text{H}_2\text{O}=1\text{ g}:25\text{ g}$)滴在化学抛光过的晶片表面上,在空气中干燥,晶片表面即可获得致密的 Au 膜。

2 结果与讨论

2.1 晶锭中相的分布

图 1(a)~(c)分别为沿晶锭轴向切割得到的头、中和尾部晶片,(d)~(f)为对应的经双面抛光晶片的可见光透过照片。晶锭头部的晶片只有两个晶粒,其中一个晶粒的尺寸较大($>10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$)。在晶锭中部,这两个晶粒的大小趋于一致,但是在靠近坩埚壁处和其中一个晶粒的内部产生了小杂晶。而在晶锭的尾部,晶粒尺寸很小,并且 Te 溶剂富集于此。从晶锭的头部到尾部,Te 夹杂相的密度逐渐增加。

随着生长的进行,溶质逐渐变得匮乏,造成传质困难,引发晶体生长的动力学条件不稳定,因而会在晶锭中部产生小杂晶。从晶锭头部到尾部,Te 夹杂相逐渐增多,也表明固液界面的稳定性逐渐变差。在晶锭的中部和尾部存在裂纹,这是立方晶系的 ZnTe 的热膨胀率($8.2 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$)与六方晶系的 Te 的热膨胀率($-2.3 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ // c 轴, $29.7 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1} \perp c$ 轴)的差异造成的^[17]。

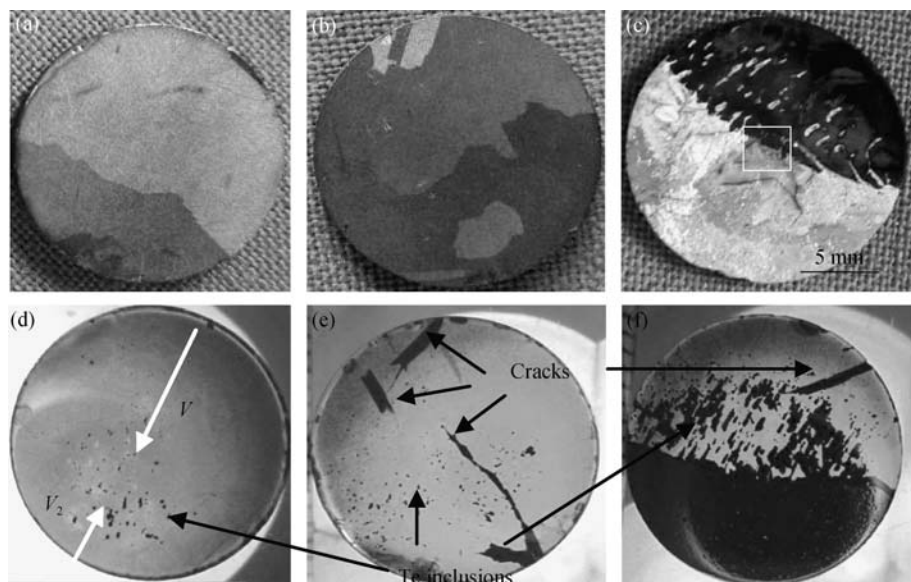


图1 从晶体头(a)、中(b)和尾部(c)切割的晶片,对应的经双面抛光的晶片(d)、(e)和(f)的照片

Fig. 1 Wafers cut from (a) head, (b) middle and (c) tail of the ingot, and their corresponding images of the double polished wafers (d, e and g)

晶锭的另一个明显特征是富Te相沿径向呈非对称分布,这在晶锭尾部表现得更加明显。晶锭中相的径向分布仅与晶锭内的温场分布有关,如果炉膛的温场是非径向对称的或者坩埚的中心轴不与炉膛中心轴重合时,会造成晶锭内温场的径向不对称。此外,温度梯度溶液法本身是一种定向生长方法,晶体生长时必然存在与环境的热交换,再加上ZnTe晶体的离子性强、导热性差,容易使晶锭中存在径向的温度梯度。以上两个因素导致生长界面凹陷,并且结晶界面沿径向的一侧向另一侧推进速度 V_1 要快于从相反方向的推进速度 V_2 ,如图1(d)所示,这易造成Te溶剂被包裹在晶锭中的偏心位置。

图1(c)中标记位置的SEM图像如图2(a)所示,晶体与溶剂的界面上有许多小平面的胞,富Te相经 $3\text{HF}/2\text{H}_2\text{O}_2/1\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀掉后的SEM正视图如图2(b)所示,可以看到每个小平面的胞都由一些晶体学

小平面对构成,这是由晶体生长各向异性造成的,Te夹杂相被包裹在胞状界面的沟槽中。

本课题组在界面前沿还发现了一些难腐蚀物质(图2(b)),这些物质的放大SEM图像如图3(a)所示,它们呈片状,EDS分析显示它们是CrTe(图3(b))。这表明有一部分CrTe并没有被掺入ZnTe晶体中,而是被生长界面推动,最终富集于界面前沿。过渡族金属Cr半径较小,它和半径较大的非金属元素Te形成的二元化合物是六方晶系的NiAs型结构,这种结构的晶体一般会呈现出呈片层状的结晶习性^[18]。立方晶系的ZnTe和六方晶系的CrTe晶格不匹配,因而互相固溶度低。近平衡态下生长Cr掺杂的ZnTe晶体时,如溶液和熔体法等,Cr的固溶度要小于 $0.1\text{at}\%$ ^[19],因而CrTe是Cr掺杂的ZnTe晶体中一种十分常见的二次相,会严重影响晶体的光电性能,但目前只有分子束外延(MBE)法这种远远偏离平衡态的生长方

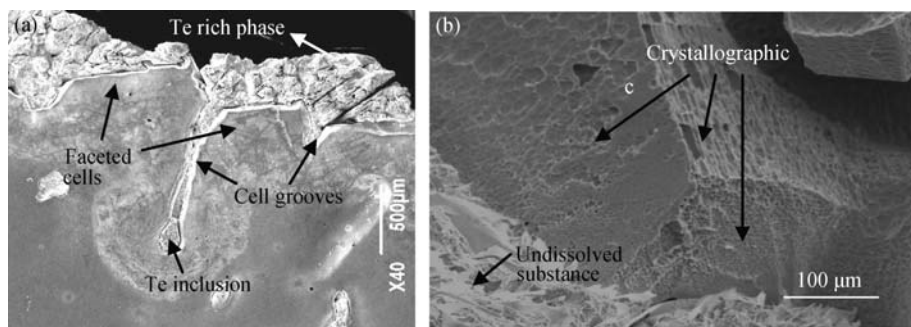


图2 小平面对生长界面的SEM照片

Fig. 2 SEM images of the faceted growth interface
(a) Cross-section view; (b) Top view

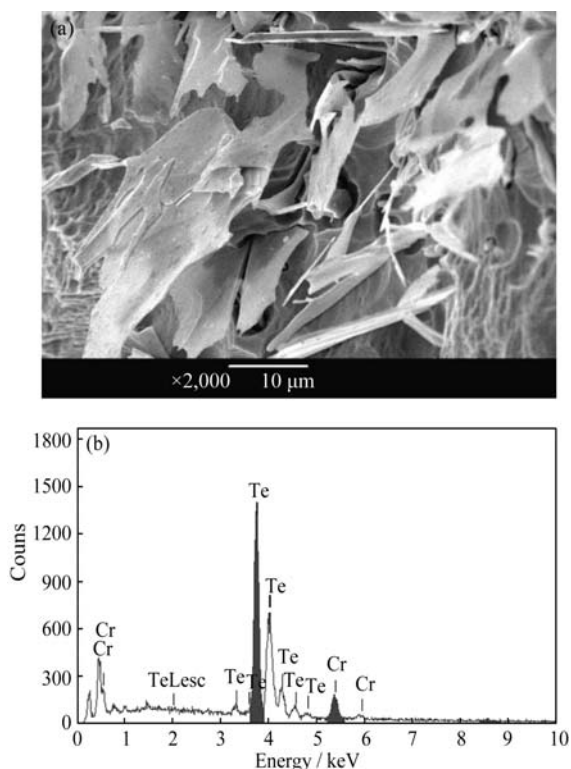


图 3 难腐蚀物质的放大 SEM 照片(a)和 EDS 图谱(b)
Fig. 3 Enlarged SEM image (a) and EDS spectrum (b) of the indissoluble substance

法所获得的 Cr 掺杂的 ZnTe 晶体中才没有 CrTe 二次相^[9]。在近平衡态的生长条件下,究竟有多少的 Cr 可以被掺入 ZnTe 晶体中目前没有报道,但本实验所采用的生长方法可以长出 CrTe 二次相较少的晶体。

2.2 晶锭中 Te 夹杂相的形貌

晶体中典型的 Te 夹杂相如图 4 所示,有的较短(图 4(a)),有的较长(图 4(b)),而有的首尾相连(图 4(c))。Te 夹杂相的形貌一般由基体的结晶习性所决定, ZnTe 基体属立方等轴晶系,因此 Te 夹杂相一般呈等轴状,但这与实际观察到的差别较大。当晶锭中存在温度梯度时, Te 夹杂相会通过区熔机制实现热迁移,热端的基体被溶解,然后溶质通过扩散到达冷端再重结晶,如此反复进行,夹杂相便不断向高

温区移动。伴随着热迁移 Te 夹杂相热端会出现晶体学小平面^[20],据此可以大致确定 Te 夹杂相的热迁移方向,如图 4 中的白色箭头所示。

热迁移的 Te 夹杂相也会沿与等温线平行的方向被拉长,如图 4(a)所示。但是图 4(b)中的 Te 夹杂相沿与等温线垂直的方向被拉长得更明显,这是因为多个 Te 夹杂相在热迁移过程中相遇后,它们会首尾相连融合变长,如图 4(c)所示。并且实验发现互相融合的夹杂相在热端的尺寸较小,这是因为热迁移的速率取决于夹杂相的尺寸,越大的夹杂相的体积与表面积之间的比值越大,越容易克服表面能垒而发生热迁移,因而大的夹杂相在移动过程中会逐渐赶上尺寸较小的夹杂相,并相互融合。在晶锭的尾部会形成更多的 Te 夹杂相,因而也更容易产生长条状的 Te 夹杂相,如图 1(f)所示。

在晶锭头部的部分 Te 夹杂相的周围的透明度要更高一些,如图 5 所示。一些晶体中的缺陷,如杂质、位错、小的 Te 夹杂相/沉淀相或是其它杂质二次相会被大的 Te 夹杂相吸收,这样可以减少体系的自由能。晶锭头部的 Te 夹杂相形成的时间更早,形成的温度更高,更有利于这种吸收过程的发生。

一些大小和形状不同的 Te 夹杂相的周围也会产生裂纹,如图 6 所示。这一方面是由于富 Te 相与基体的失配热应力,另一方面 Te 夹杂相也会通过奥氏熟化过程吸收较小的 Te 夹杂相/沉淀相,因此就造成其体积膨胀,从而在周围基体中引入应力^[21],当应力超过一定值后,便会产生裂纹。在多面体状夹杂相的棱角位置更易发生应力集中,因而也更容易形成裂纹(图 6(b))。

Te 夹杂相中及其与基体的交界处也时常伴随着空洞的出现,如图 7 所示,这说明晶体生长结束的冷却过程中 Te 夹杂相的体积产生收缩。高温下的富 Te 液相中会出现很多空位,并且因为热膨胀,富 Te 液滴的体积会较大,降温时体积会收缩,进而产生外形不规则的孔洞或裂隙。另外,随着温度的下降, Te

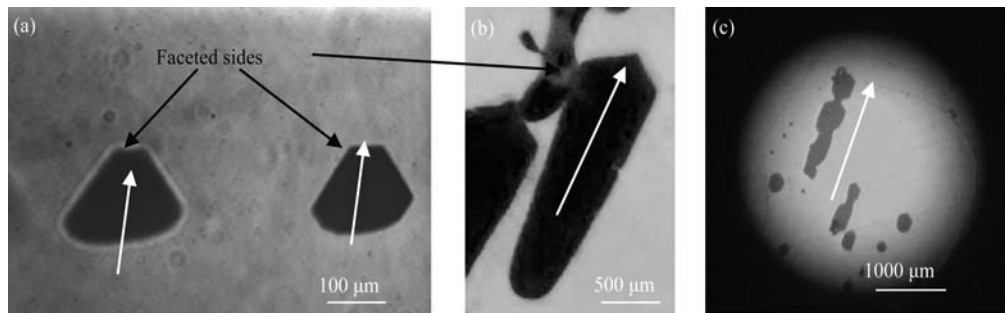


图 4 晶锭中典型的 Te 夹杂相
Fig. 4 Typical Te inclusions in the ingot
(a) Short type; (b) Elongated type; (c) Connected type

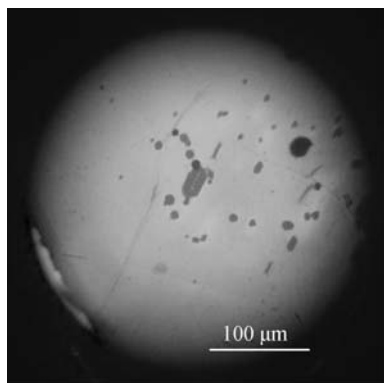


图5 典型的晶锭头部的Te夹杂相的可见光透过照片

Fig. 5 Typical visible light transmittance microscopy around Te inclusions in the head of ingot

夹杂相周围基体中的VZn会变得过饱和,它们会析出并且倾向于进入Te夹杂相中,这也会造成空洞的形成或是扩大。晶体中的孔洞类似于真空介质,其与基体的光折射率差别会比Te夹杂相本身与基体的光折射率差别更大,因此会造成严重的光散射,影响器件的性能。

2.3 电学和光学性能

从典型的Cr掺杂前后的ZnTe晶体的 I - V 曲线(图8)中可以得出,它们的电阻率分别约为300和1000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。Cr掺杂在晶体中引入一个深受主能级,

会补偿一些本征缺陷和外来的施主型杂质原子,如Li和Na,因而会提高晶体的电阻率^[22]。

未掺杂和Cr掺杂的ZnTe晶体的透过光谱如图9所示。Cr掺杂的晶体存在两个吸收峰,一个位于约1750 nm的位置,另一个位于本征吸收边的低能一侧。Cr离子被掺入ZnTe晶体中后,它会被4个最邻近的Te阴离子配体环绕,形成正四面体 T_d 对称型的结构。此时Cr离子处在各向异性的晶体场中,配位的Te离子与中心Cr离子之间有着较强的静电相互作用,使原来在自由Cr离子中的五重简并的 5D 态要分裂为三重简并的 5T_2 基态和二重简并的 5E 第一激发态,在约1750 nm处的吸收即对应于在外来光照激发下的 $^5T_2 \rightarrow ^5E$ 跃迁^[12]。

通过与透过率曲线上波长1750 nm处吸收系数的关联,可以求出 Cr^{2+} 的浓度^[23]。由公式:

$$I = I_0(1-R)^2 e^{-\alpha t} \quad (1)$$

$$R = \frac{(n_r - 1)^2}{(n_r + 1)^2} \quad (2)$$

其中 n_r 为波长1750 nm处的折射率(6.71), R 为反射率, t 为晶片厚度(2 mm), I/I_0 为波长为1750 nm处的透过率(45%),可得吸收系数 α 值约为 3.959 cm^{-1} 。再由吸收系数与 Cr^{2+} 浓度的一个线性关系式

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = 11.34 \times 10^{-19} [\text{Cr}^{2+}](\text{cm}^{-3}) \quad (3)$$

可得被掺入的 Cr^{2+} 的浓度约为 $3.49 \times 10^{18} \text{ atom/cm}^3$ 。

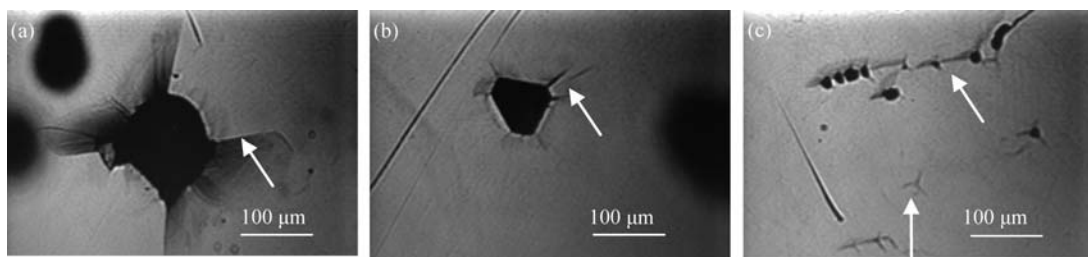


图6 典型的带有裂纹的Te夹杂相的红外透过成像

Fig. 6 Typical IRTM images of Te inclusions with cracks

(a) Near large Te inclusion; (b) Near faceted Te inclusion; (c) Around small Te inclusion

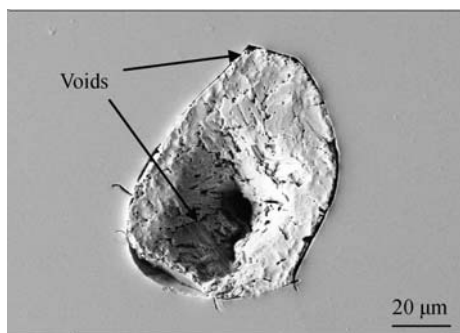


图7 Te夹杂相中空洞的SEM图像

Fig. 7 SEM image of the cavity in Te inclusion

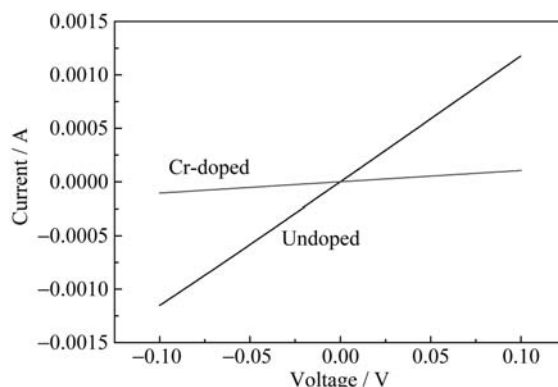
图8 典型的未掺杂和Cr掺杂的ZnTe晶体的 I - V 曲线

Fig. 8 Typical I - V curves of undoped and Cr-doped ZnTe crystals

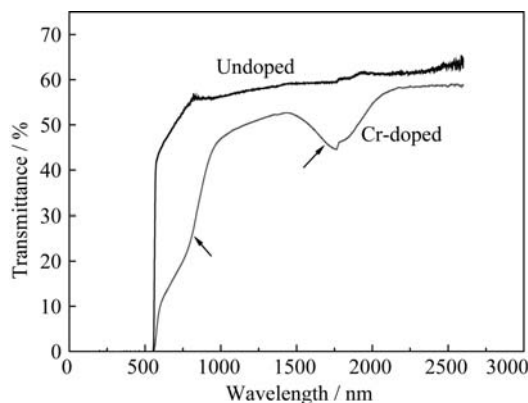


图 9 典型的未掺杂及 Cr 掺杂 ZnTe 晶体的透过图谱

Fig. 9 Typical transmittance spectra of undoped and Cr-doped ZnTe

而当外来光子能量大于约 1.2 eV 时^[14], 价带电子会被激发, 进而被深受主 Cr^{2+} 离子俘获, 产生一个暂时存在的 Cr^+ 离子, 这个过程可被描述为



这即对应于本征吸收边的低能一侧的吸收。

掺杂前后的晶体都有 4 个反射峰, E_0 、 E_1 、 $E_1+\Delta_1$ 和 E_2 , 它们源于晶体布里渊区中的价带和导带之间的本征跃迁, 如图 10 所示。 E_0 跃迁发生在布里渊区的原点位置, 即价带顶和导带底之间的跃迁 ($\Gamma_{8v} \rightarrow \Gamma_{6c}$); 与 E_1 和 $E_1+\Delta_1$ 有关的跃迁发生在布里渊区的 Λ 方向, E_1 对应于 $L_{(4,5)v} \rightarrow L_{6c}$ 和 $\Lambda_{(4,5)v} \rightarrow \Lambda_{6c}$ 跃迁, $E_1+\Delta_1$ 跃迁是价带的自旋轨道劈裂, 为 $L_{6v} \rightarrow L_{6c}$ 和 $\Lambda_{6v} \rightarrow \Lambda_{6c}$ 跃迁, Λ 方向价带和导带几乎平行, 因此这里发生的跃迁强度较大, 因而 E_1 和 $E_1+\Delta_1$ 峰强度也就较高; 与 E_2 有关跃迁是 $\Delta_{5v} \rightarrow \Delta_{1c}$ 和 $\Sigma_{2v} \rightarrow \Sigma_{1c}$ 跃迁, 发生跃迁的范围最大, 因此 E_2 是最强的峰^[24]。但是掺杂前后的 ZnTe 晶体的 E_0 、 E_1 、 $E_1+\Delta_1$ 和 E_2 跃迁没有明显的差别, 分别位于约 550、350、300 和 227 nm 处, 表明反射光谱对少量的掺杂并不像透过和吸收光谱那么敏感。

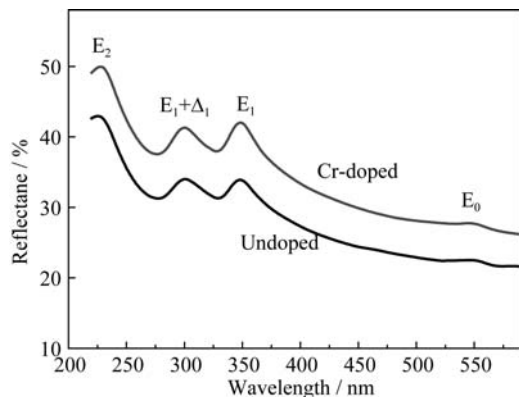


图 10 典型的未掺杂和 Cr 掺杂的 ZnTe 晶体的反射光谱

Fig. 10 Typical reflectance spectra of undoped and Cr-doped ZnTe

未掺杂的 ZnTe 晶体的红外透过率约为 60%, 并且透过率曲线比较平坦, 而 Cr 掺杂后的晶体的透过率随波数的增加逐渐下降, 如图 11 所示。一般来自于载流子的吸收和晶格的散射或吸收会导致晶体红外透过率的下降^[22]。Cr 掺杂的晶体较高的电阻率表明因晶格散射或吸收是掺杂后晶体红外透过率下降的主因, 这表明 Cr 掺杂后晶体中的结构型缺陷比较多。晶格散射或吸收也与光的频率有关, 会随着波数的增大而增大^[25]。

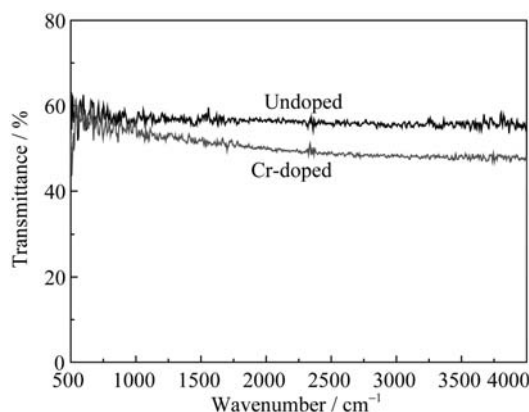


图 11 典型的未掺杂和 Cr 掺杂的 ZnTe 晶体的傅里叶变换红外透过图谱

Fig. 11 Typical FTIR spectra of undoped and Cr-doped ZnTe crystals

3 结论

用温度梯度溶液法从 Te 溶剂中生长了直径为 15 mm 的 Cr 掺杂的 ZnTe 晶锭。晶锭头部的晶粒尺寸较大、Te 夹杂相较少。部分 CrTe 掺杂源富集于固液界面处, 表明晶体生长具有排杂作用。

Te 夹杂相在温度梯度驱动下发生了热迁移, 并相互融合长大, 其形状和分布能反应晶锭中的温度分布。

Cr 掺杂的 ZnTe 在约 1750 nm 处的吸收峰表明 Cr^{2+} 离子被成功的掺入了晶体中。Cr 掺杂的 ZnTe 晶体电阻率较高, 但缺陷较多, 因而红外透过率低于未掺杂的晶体。

参考文献:

- [1] AKIMOV V A, FROLOV M P, KOROSTELIN Yu V, *et al.* Vapour growth of II-VI single crystals doped by transition metals for mid-infrared lasers. *Physica Status Solidi (c)*, 2006, **3**(4): 1213–1216.
- [2] KAMINSKII A A. Laser crystals and ceramics: recent advances. *Laser & Photonics Reviews*, 2007, **1**(2): 93–177.

- [3] SORIKINA I T. Cr²⁺-doped II-VI materials for lasers and nonlinear optics. *Optical Materials*, 2004, **26**: 395–412.
- [4] MIROV S B, FEDOROV V V, MARTYSHKIN D V, *et al.* Progress in mid-IR Cr²⁺ and Fe²⁺ doped II-VI materials and lasers. *Optical Materials Express*, 2011, **1**(5): 898–910.
- [5] MIROV S B, FEDOROV V V, MOSKALEV I S, *et al.* Recent progress in transition metal doped II-VI mid-IR lasers. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2007, **13**(3): 810–822.
- [6] KOZLOVSKY V I, AKIMOV V A, FROLOV M P, *et al.* Room-temperature tunable mid-infrared lasers on transition-metal doped II-VI compound crystals grown from vapor phase. *Physica Status Solidi (b)*, 2010, **247**(6): 1553–1556.
- [7] GNATENKO Yu P, FARYNA I O, BUKIVSKIY P M, *et al.* Characterization of Ti-doped CdTe and Cd_{1-x}Hg_xTe crystals. *Proceedings of SPIE*, 2003, **5257**: 236–244.
- [8] Ishida Y, Kobayashi M, Hwang J, *et al.* X-ray magnetic circular dichroism and photoemission study of the diluted ferromagnetic semiconductor Zn_{1-x}Cr_xTe. *Applied Physics Express*, 2008, **1**: 041301–1–3.
- [9] SAITO H, ZAYETS V, YAMAGATA S, *et al.* Room-temperature ferromagnetism in a II-VI diluted magnetic semiconductor Zn_{1-x}Cr_xTe. *Physical Review Letters*, 2003, **90**(20): 207202–1–4.
- [10] KUZMA M, STEFANIUKI, BESTERM. Theoretical models and EPR study of Cr based diluted magnetic semiconductors, *Journal of Physics: Conference Series*, 2010, **213**: 012035–1–11.
- [11] CARRIG T J, WAGNER G J, ALFORD W J, *et al.* “Chromium-doped chalcogenide lasers”, solid state lasers and amplifiers. *Proceedings of SPIE*, 2004, **5460**: 74–82.
- [12] DELOACH L D, PAGE R H, WILKE G D, *et al.* Transition metal-doped zinc chalcogenides: spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1996, **32**(6): 885–895.
- [13] KISEL V E, TOLSTIK N A, SHCHERBITSKY V G, *et al.* Growth and Spectroscopic Characterization of Cr: ZnTe Laser Crystals. Lasers and Electro-Optics Europe, 2005. CLEO/Europe. 2005 Conference on. *IEEE*, 2005: 81.
- [14] MIROV S, FEDOROV V, MOSKALEV I. Progress in Cr²⁺ and Fe²⁺ doped mid-IR laser materials. *Laser & Photonics Reviews*, 2010, **4**(1): 21–41.
- [15] RUDOLPH P. Non-stoichiometry related defects at the melt growth of semiconductor compound crystals—a review. *Crystal Research and Technology*, 2003, **38**(7/8): 542–554.
- [16] ROY U N, BURGER A, JAMES R B. Growth of CdZnTe crystals by the traveling heater method. *Journal of Crystal Growth*, 2013, **379**: 57–62.
- [17] BONVALET A, JOFFRE M, MARTIN J L, *et al.* Generation of ultrabroadband femtosecond pulses in the mid-infrared by optical rectification of 15 fs light pulses at 100 MHz repetition rate. *Applied Physics Letters*, 1995, **67**(20): 2907–2909.
- [18] ZHAO Y J, ZUNGER A. Zinc-blende half-metallic ferromagnets are rarely stabilized by coherent epitaxy. *Physical Review B*, 2005, **71**(13): 132403(1–4).
- [19] KRISHNAIAH G, RAO N M, REDDY D R, *et al.* Growth and structural properties of Zn_{1-x}Cr_xTe crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310**(1): 26–30.
- [20] RUDOLPH P, ENGEL A, SCHENTKE I, *et al.* Distribution and genesis of inclusions in CdTe and (Cd, Zn)Te single crystals grown by the Bridgman method and by the traveling heater method. *Journal of Crystal Growth*, 1995, **147**: 297–304.
- [21] HU S, HENAGER Jr C H. Phase-field simulations of Te-precipitate morphology and evolution kinetics in Te-rich CdTe crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311**: 3184–3194.
- [22] LI GUO-QIANG, JIE WAN-QI, GU ZHI, *et al.* Correlation between the IR transmission spectra and the CdZnTe qualities. *Chinese Physics Letters*, 2003, **20**(9): 1600–1602.
- [23] SU CHING-HUA, FETH S, VOLZ M P. Vapor growth and characterization of Cr-doped ZnSe crystals. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **207**: 35–42.
- [24] YU P Y, CARDONA M. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties, second ed. Heidelberg, Dordrecht, London, New York: Springer, 2010: 20–25.
- [25] SCHLESINGER T E, TONEY J E, YOON H, *et al.* Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 2001, **32**(4): 103–189.