



На правах рукописи

**Зыкова Марина Павловна**

**НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ  
СЕЛЕНИДА ЦИНКА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ЛАЗЕРНЫХ И  
ДЕТЕКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 05.27.06 - технология и оборудование для производства  
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2018 год**

Работа выполнена на кафедре химии и технологии кристаллов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,  
**Аветисов Игорь Христофорович**,  
заведующий кафедрой химии и технологии  
кристаллов, РХТУ им. Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук  
**Кожемякин Геннадий Николаевич**,  
профессор, ведущий научный сотрудник лабора-  
тории Космического материаловедения ИК РАН  
Филиала ФГУ «Федеральный научно-  
исследовательский центр «Кристаллография и  
Фотоника» РАН»

кандидат химических наук  
**Ретивов Василий Михайлович**,  
заведующий аналитическим испытательным цен-  
тром Федерального государственного унитарного  
предприятия «Институт химических реактивов и  
особо чистых химических веществ Национально-  
го исследовательского центра «Курчатовский ин-  
ститут»

Ведущая организация **Федеральное государственное автономное об-  
разовательное учреждение высшего професси-  
онального образования «Уральский феде-  
ральный университет имени первого Прези-  
дента России Б. Н. Ельцина»**

Защита состоится «01» октября 2018 г. в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева (<http://diss.muotr.ru/author/246/>). Авто-  
реферат диссертации размещен на официальном сайте РХТУ им. Д. И. Менделеева и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан «   » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.12

Макаров Н. А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

В 1978 году академик Г. Т. Петровский сказал: «...Несмотря на насыщенность современных оптических приборов сложными электронными схемами, сердцем любого оптического прибора, определяющим его функциональные возможности, остается оптический элемент, изготовленный из какого-либо оптического материала». Не взирая на растущие темпы современной науки, эти слова не утратили своей актуальности. Мировая промышленность ставит перед учеными все более сложные задачи и повышает требования к уже существующим технологиям.

Говоря о лазерных технологиях, сложно поверить, что они получили свое развитие всего лишь более полувека назад. Величайшее открытие советских ученых Н. Г. Басова и А. М. Прохорова было сделано в 1954 году и кардинально повлияло на облик современного мира. Именно тогда был реализован первый квантовый генератор, работающий на переходе молекулы аммиака с длиной волны 12,6 мм, позже названный лазером. Теперь же слово «лазер» часто можно встретить в различных областях науки и техники.

Твердотельные лазеры на основе полупроводниковых материалов  $A^{II}B^{VI}$  в отличие от лазеров других типов (газовых, полупроводниковых и др.) работают на квантовых переходах между разрешенными энергетическими зонами. Первый лазер на селениде цинка легированном *d*-элементами был создан сравнительно недавно в 1996 году, и с этого момента интерес к этому материалу не угасает. Подобные лазеры являются перспективными для контроля загрязнений окружающей среды, в медицине и специальных приложениях.

Кроме лазерных технологий не менее важным направлением развития фотоники является создание высокоэффективных сцинтилляционных детекторов, применяемых в ядерной физике, биологии, медицине и в других областях. Среди неорганических соединений, используемых для создания сцинтилляционных детекторов, стоит выделить самые распространенные на сегодняшний день – иодиды щелочных металлов, активированные таллием, и селенид цинка, легированный теллуrom. Сцинтилляторы на основе  $ZnSe:Te$  обладают спектром излучения с максимумом на длине волны 640 нм, высокой эффективностью и широким спектром сцинтилляционного отклика, поэтому они представляют особый интерес.

Анализируя физико-химические свойства, которыми должен обладать как лазерный, так и детекторный материал, стоит отметить большое влияние легирующих, собственных и фоновых примесей. Большинство функциональных свойств сложных полупроводников ( $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$ ) имеют прямую связь с дефектностью структуры, которая подразумевает наличие термодинамически равновесных дефектов, обу-

словленных как собственными (СТД – собственные точечные дефекты), так и несобственными примесями. СТД и кластеры на их основе, которые образуют дефекты нестехиометрии в сложных полупроводниках, формируются в структуре кристалла из-за различий коэффициентов распределения разнородных атомов, имеющее место в процессе синтеза и легирования кристаллических фаз сложных полупроводников. При этом образование СТД является термодинамически неизбежным при температурах выше абсолютного нуля, а наличие примесных дефектов на уровне  $10^{-5}$ - $10^{-7}$  г/г ( $10^{18}$ - $10^{16}$  см<sup>-3</sup>) оказывает существенное влияние на функциональные характеристики полупроводников.

Развитие современных методов анализа позволяет осуществлять высокоточный контроль концентрации несобственных примесей и производить оценку их влияния на конечные характеристики материалов. Однако, наличие высокочувствительных методов анализа, таких как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и плазмой тлеющего разряда (МС-ПТР), вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) позволяют определять примесные элементы на уровне  $10^{-3}$ - $10^{-12}$  г/г, в то время как методики для контроля концентрации СТД, определяемых концентрациями сверхстехиометрических (избыточных относительно стехиометрических) компонентов, в кристаллических материалах остаются трудоемкостью и в большинстве случаев разработаны лишь для отдельных конкретных соединений или, в лучшем случае, для отдельных классов соединений.

Селенид цинка является типичным представителем ряда полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{VI}$  и относится к сложным полупроводникам. Поэтому разработка технологий качественно новых материалов на основе легированного кристаллического *s*-ZnSe (*s*-сфалеритная модификация), требует достоверных данных о фазовых равновесиях в соответствующих тройных системах и взаимосвязи между растворимостью легирующих компонентов, растворимостью сверхстехиометрических компонентов и функциональными характеристиками получаемых материалов.

Актуальность настоящей работы подтверждается тем, что она была поддержана грантом РФФИ (№16-32-00763) «Исследование фазовой диаграммы трехкомпонентной системы Zn-Se-Fe для создания научно-обоснованной технологии лазерных и полупроводниковых материалов»; также полученные результаты включены в отчетные материалы гранта РФФИ №15-13-10028 «Изучение фундаментальных закономерностей формирования лазерных сред и люминофоров среднего ИК-диапазона на основе халькогенидов цинка, легированных d-элементами».

**Цель диссертационной работы** состояла в исследовании закономерностей образования нестехиометрического легированного селенида цинка для создания научно-обоснованной технологии лазерных и детекторных материалов.

Для достижения указанной цели были решены следующие **задачи**.

- Получены достоверные сведения о фазовых равновесиях в тройной системе Zn-Se-Fe в диапазоне температур 450-1850 К.
- Исследована растворимость железа в селениде цинка в условиях моно- и бивариантных равновесий при различных температурах.
- Выполнен анализ распределения железа в поликристаллических образцах  $s$ -ZnSe в зависимости от условий изготовления активных лазерных элементов.
- Выполнен анализ примесной чистоты, концентрации избыточных компонентов, спектрально-люминесцентный анализ кристаллов  $s$ -ZnSe:Te.

**Научная новизна** результатов, полученных в диссертационной работе.

- Теоретически изучены и экспериментально уточнены изотермические сечения T-X-Y проекций P-T-X-Y диаграммы состояния тройной системы Zn-Se-Fe в диапазоне температур 450-1850 К.
- Экспериментально установлено, что в интервале температур 1073-1273 К область гомогенности включает в себя стехиометрический состав: максимальная растворимость железа в кристаллическом  $s$ -ZnSe в условиях равновесия  $S_{s-ZnSe}S_{\delta-FeSe:Zn}L_{Se}V$  составляет  $2,1 \pm 0,2$  мол. % при 1073 К.
- На основании совокупности полученных экспериментальных результатов определено положение линии солидус фазы  $s$ -ZnSe:Fe при 1073 К и 1273 К.
- Экспериментально установлено, что интенсивность фотолюминесценции в образцах  $s$ -ZnSe:Te зависит от концентрации сверхстехиометрического селена.

**Практическая значимость работы**

- Получены данные справочного характера о растворимости железа в нестехиометрическом  $s$ -ZnSe и поведении линии солидус в системе Zn-Se-Fe.
- Экспериментальные данные о растворимости Fe в нестехиометрическом селениде цинка в условиях би- ( $S_{s-ZnSe}-S_{\delta-FeSe}-V$ ) и моновариантного ( $S_{s-ZnSe}S_{\delta-FeSe:Zn}L_{Se}V$ ) равновесий позволили сформулировать рекомендации для получения лазерных элементов с улучшенными характеристиками.
- Сформулированы рекомендации по одностадийному получению сцинтилляционного материала  $s$ -ZnSe:Te, исходя из анализа влияния примесей и сверхстехиометрических компонентов на образование собственных точечных дефектов и спектральные характеристики при легировании теллуrom кристаллов  $s$ -ZnSe.

**Надежность и достоверность** полученных результатов основана на статистической значимости экспериментальных данных. Результаты теоретических исследований подтверждены экспериментальными данными, полученными при помощи взаимодополняющих современных инструментальных методов химического и структурного анализа, включающих в себя порошковую рентгеновскую дифрактометрию,

масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой, UV/VIS/IR-спектрометрию, рентгено-флуоресцентный зондовый анализ, сканирующую электронную микроскопию.

### **Личный вклад автора**

Автор диссертационной работы принимал участие в постановке задач исследований, в проведении экспериментов и анализов, обработке полученных результатов, а также формулировке конечных выводов и гипотез. Автор лично выполнял работы по проведению высокотемпературных синтезов, анализу нестехиометрии синтезированных препаратов, получению и анализу рентгеновских спектров кристаллических порошков селенида цинка, легированных различными примесями, и фотолюминесцентных характеристик образцов. Анализ и обобщение результатов по получению легированных кристаллов селенида цинка, их анализ методами МС-ИСП, сканирующей электронной микроскопии, рентгено-флуоресцентным зондовым микроанализом, измерения лазерных и детекторных характеристик выполнены в соавторстве.

### **Апробация работы**

Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены на:

XII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016» (18 – 20 октября 2016 г. Москва); The 1<sup>st</sup> German Czechoslovak Conference on Crystal Growth (16-18 March 2016, Dresden, Germany); The 18<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, ICCGE-18, (7-12 August 2016, Nagoya, Japan); E-MRS 2017 Spring Meeting, Symposium N: Semiconductor nanostructures towards electronic and opto-electronic device applications (22 – 26 May 2017 Strabourg, France); The 21<sup>st</sup> American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-21) (July 30<sup>th</sup>- August 7<sup>th</sup> 2017 Santa-Fe, New Mexico, USA); XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017» (16 - 20 октября 2017 г. Москва); 16-ой Международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (19-22 сентября 2017 г. Саранск).

### **Публикации по теме диссертации**

По материалам диссертации 11 работ, в том числе 4 работы в ведущих рецензируемых научных изданиях и 7 докладов на международных и отечественных конференциях.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Общий объем диссертации – 186 страниц, включая 60 рисунков, 18 таблиц и библиографию, содержащую 165 наименования.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность проведенной работы, сформулированы цель и задачи работы, проведена оценка научной и практической значимости полученных результатов, указаны положения, выносимые на защиту, обоснованы надёжность и достоверность результатов, обосновано соответствие содержания диссертации паспорту специальности 05.27.06, приведены сведения об апробации работы.

**В первой главе** проведен литературный анализ имеющихся основных физико-химических свойств, фазовых диаграмм бинарных систем Zn-Se, Fe-Se, Zn-Fe и актуальных проблем получения высококачественных лазерных и детекторных материалов на основе полупроводникового соединения ZnSe. Анализ современной литературы показал, что, несмотря на высокий интерес к тройной системе Zn-Se-Fe и данным о растворимости Fe в ZnSe, достоверная информация отсутствует или имеет неуточненный характер, что позволило сформулировать цель и основные задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** содержится информация об используемых материалах и реактивах, описаны условия синтеза необходимых веществ, а также основные методики применяемые в работе, а именно: методика исследования области гомогенности нестехиометрического селенида цинка, легированного железом; методика «извлечения» избыточных компонентов из легированных нестехиометрических препаратов на основе s-ZnSe; исследование моновариантных равновесий в тройной системе Zn-Se-Fe; методика определения микроколичеств собственных и примесных элементов в препаратах на основе селенида цинка методом МС-ИСП; методики определение профиля распределения железа в кристаллических образцах ZnSe; методики измерения спектрально-люминесцентных и лазерных характеристик.

Выбор температурного режима отжига осуществляли на основе результатов ранних работ проведённых на кафедре. Анализируемый препарат находился в наиболее горячей части ампулы при температуре извлечения  $T_1 = 773$  К, а избыточный компонент конденсировался в «холодной» части ампулы при температуре  $T_2 = 500$  К. Для определения оптимального времени «извлечения» были проведены отжиги в течение 5, 24, 72, 96, 120 часов для ZnSe:Te и 5, 10, 24, 72, 120 часов для ZnSe:Fe. Количественное определение состава конденсата путем его растворения в ультрачистой азотной кислоте (7N+) с последующим определением концентрации компонентов в растворе методом МС-ИСП (NexION 300D, Perkin Elmer Inc.) с пределом обнаружения  $1 \times 10^{-8}$  г/мл по Se и  $2 \times 10^{-8}$  г/мл по Zn. Показано, что определение концентрации сверхстехиометрических компонентов в ZnSe: (Fe;Te) свыше  $10^{-6}$  моль изб. Se (Te)/моль ZnSe(Fe;Te) методом «извлечения» возможно при следующих условиях: продолжительность «извлечения» 72 часа,  $T_1 = 773$  К

«горячей» области, а температура «холодного» конца  $T_2 = 500\text{--}673\text{ K}$  (Рис.1).

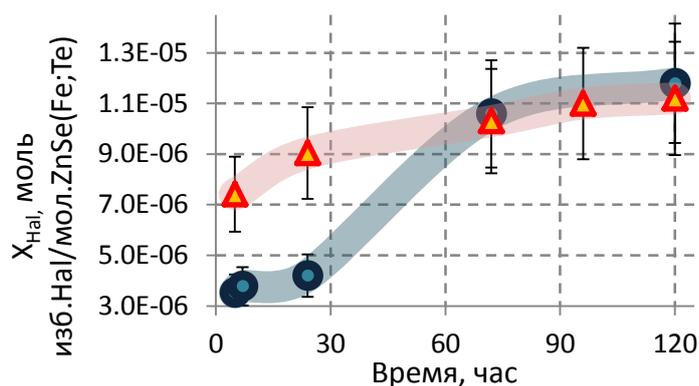


Рис.1. Зависимость относительного количества «извлеченного» компонента от времени «извлечения» для препаратов ZnSe(Fe) (Δ) и ZnSe(Te) (o).

Растворимость Fe в нестехиометрическом ZnSe исследовали в условиях моно- и бивариантного равновесий. Исследование проводили в две стадии. На первой стадии осуществляли диффузионный отжиг в выбранных условиях моно- или бивариантного равновесий до установления равновесия. На второй стадии синтезированный препарат анализировали на содержание Fe, избыточных компонентов и примесную чистоту. Анализ  $P_{\text{Se}_2}$ -T проекции для бинарных систем Zn-Se и Fe-Se показал, что парциальное давление  $P_{\text{Se}_2}$  для бивариантного равновесия  $S_{\text{s-ZnSe:Fe}}L_{\text{Se}}V$  имеет интервал давлений 1-3 атм при температуре 1073 К и 0,2-10 атм при 1273 К, что позволяло проводить отжижки с контролируемым парциальным давлением селена в ампуле из кварцевого стекла.

Анализ фаз в условиях моновариантных равновесий в тройной системе Zn-Se-Fe проводили методом «закалки» высокотемпературных равновесий. Для этого при заданной температуре согласно теоретически построенному T-X-Y сечению в области анализируемого моновариантного равновесия выбирали фигуративную точку и производили расчет количеств загружаемых в ампулу элементарных компонентов. Отжиг проводили при различных температурах выбранных изотермических сечений в течение 10 суток. После синтеза ампулу с препаратом извлекали из печи и «закаливали» в воде со льдом. Полученный спек измельчали в агатовой ступке в атмосфере аргона. После чего вновь загружали ампулы для повторного отжига в тех же условиях с последующей «закалкой» высокотемпературного равновесия. Фазовый состав синтезированных образцов определяли методом рентгеновской порошковой дифрактометрии при помощи рентгеновского дифрактометра EQUINOX 2000 (Inel Inc., France).

Анализ профиля распределения легирующей примеси по толщине кристалла осуществляли по двум методикам:

1. Послойное снятие слоев с последующим количественным анализом состава снятого слоя методом МС-ИСП.
2. Локально-зондовый рентгено-флуоресцентный анализ поперечного среза кри-



лил предположить наличие 38 моновариантных и 11 нонвариантных равновесий в температурном диапазоне от 450-1850 К.

Экспериментальную проверку адекватности теоретически построенных изотермических сечений Т-Х-У проекции при температурах 730, 814 и 1073 К осуществляли путем «замораживания» высокотемпературных равновесий с последующим анализом гетерофазных смесей методом РФА (Таблица 1).

Таблица 1 – Результаты РФА образцов, синтезированных и закаленных от температур 730, 814, 1073 К.

№	Т, К	Валовый состав, мол. доли			Фаза/ Пространственная группа
		Zn	Se	Fe	
I	730	0,77	0,08	0,15	$Fe_{11}Zn_{40}$ / $F4\bar{3}m$ ; $s-ZnSe$ / $F4\bar{3}m$ ; $Fe_3Zn_{10}$ / $I4\bar{3}m$ ; Zn/ P 63/mmc
II	730	0,15	0,52	0,33	$FeSe_2$ / Pnnm; $\gamma-Fe_7Se_8$ / P3121; $s-ZnSe$ / $F4\bar{3}m$
III	814	0,66	0,17	0,17	$Fe_3Zn_{10}$ / $I4\bar{3}m$ ; $s-ZnSe$ / $F4\bar{3}m$ ; Fe/ Im3m
IV	814	0,10	0,55	0,35	$FeSe_2$ / Pnnm; $Fe_7Se_8$ / P3121; Se (аморфный)
V	1073	0,25	0,50	0,25	$\delta-FeSe$ / P 6/mmc; $s-ZnSe$ / $F4\bar{3}m$ ; $Fe_3Se_4$ / P112/n
VI	1073	0,35	0,30	0,25	$\delta-FeSe$ / P 6/mmc; $s-ZnSe$ / $F4\bar{3}m$

Анализ рентгенограмм «замороженных» образцов подтвердил наличие фаз, участвующих в теоретически построенных моновариантных равновесиях, и позволил сделать вывод об адекватности построенных изотермических сечений Т-Х-У проекции для тройной системы Zn-Se-Fe.

С целью определения границы области гомогенности фазы  $s-ZnSe:Fe$  были проведены отжижки порошковых препаратов селенида цинка в условиях моновариантного  $S_{s-ZnSe:Fe}S_{FeSe:Zn}L_{(Se/Zn)}V$  и бивариантных равновесии  $S_{s-ZnSe:Fe}L_{(Se/Zn)}V$  при температурах 1073 К и 1273 К (Таблица 2).

Полученные экспериментальные данные о растворимости легирующей примеси и собственных компонентов позволили доказать, что положение солидуса фазы  $s-ZnSe:Fe$  при температуре 1073 К и 1273 К отклоняется в сторону избытка селена относительно линии стехиометрического состава (Рис.3). При этом требуемая концентрация Fe в селениде цинка для создания лазерных элементов для диапазона 5 мкм составляет порядка  $10^{17}-10^{19} \text{ см}^{-3}$  (т.е.  $\sim (2-6)\pm 10^{-1}$  мас. %).

В отличие от литературных данных, согласно которым растворимость Fe в ZnSe равна 22 мол. % при температуре близкой к максимальной температуре плавления, результаты настоящего исследования показали, что предельная растворимость Fe в  $s-ZnSe$  составляет  $2,1\pm 0,2$  мол. % Fe при 1073 К. Повышение температуры до 1273 К приводит к снижению предельной равновесной растворимости Fe в  $s-ZnSe$  до  $0,879 \pm 0,011$  мол. % Fe. Дано два возможных объяснение различия полученных и литературных данных.

Таблица 2. – Результаты определения концентрации избыточного компонента в *s*-ZnSe:Fe при 1073 и 1273 К.

	Тип равновесия	$P_{\text{общ}} \times 10^{-5}$ , [Па]	$X_{\text{Se(Zn)}}^{\text{excess}}$ извл. моль Se(-Zn)/моль ZnSe	$X_{\text{Fe}}$ ,	
				Моль Fe/моль ZnSe	см <sup>-3</sup>
T=1073 K					
1	$S_{s\text{-ZnSe}}L_{(\text{Se})}V$	1,75	$(9,96 \pm 0,15) \times 10^{-6}$	$(1,19 \pm 0,12) \times 10^{-4}$	$6,75 \times 10^{18}$
2	$S_{s\text{-ZnSe}}L_{(\text{Se})}V$	1,82	$(1,71 \pm 0,64) \times 10^{-5}$	$(1,11 \pm 0,13) \times 10^{-4}$	$6,30 \times 10^{18}$
3	$S_{s\text{-ZnSe}}L_{(\text{Se})}V$	2,11	$(9,52 \pm 0,20) \times 10^{-5}$	$(2,19 \pm 0,18) \times 10^{-4}$	$1,24 \times 10^{19}$
4	$S_{s\text{-ZnSe}}L_{(\text{Se})}V$	2,32	$(4,96 \pm 0,23) \times 10^{-6}$	$(3,27 \pm 0,17) \times 10^{-4}$	$1,86 \times 10^{19}$
5	$S_{s\text{-ZnSe}}L_{(\text{Zn})}V$	0,15	$-(4,20 \pm 0,31) \times 10^{-6}$	$(8,32 \pm 0,37) \times 10^{-4}$	$4,72 \times 10^{19}$
6	$S_{s\text{-ZnSe}}L_{(\text{Zn})}V$	0,29	$(8,76 \pm 0,10) \times 10^{-6}$	$(1,21 \pm 0,37) \times 10^{-3}$	$6,85 \times 10^{19}$
7	$S_{s\text{-ZnSe}}L_{(\text{Zn})}V$	0,37	$-(5,75 \pm 0,13) \times 10^{-8}$	$(2,57 \pm 0,18) \times 10^{-3}$	$1,46 \times 10^{20}$
8	$S_{s\text{-ZnSe}}S_{\delta\text{-FeSe:Zn}}L_{\text{Se}}V$		$(3,3 \pm 0,10) \times 10^{-5}$	$(2,10 \pm 0,10) \times 10^{-2}$	$1,19 \times 10^{21}$
9	$S_{s\text{-ZnSe}}S_{\delta\text{-FeSe:Zn}}L_{\text{Zn}}V$		$-(2,1 \pm 0,12) \times 10^{-6}$	$(1,70 \pm 0,11) \times 10^{-2}$	$9,65 \times 10^{20}$
T=1273 K					
10	$S_{s\text{-ZnSe}}L_{(\text{Se})}V$	10,10	$(2,30 \pm 0,15) \times 10^{-6}$	$(9,68 \pm 0,13) \times 10^{-3}$	$5,49 \times 10^{20}$
11	$S_{s\text{-ZnSe}}L_{(\text{Se})}V$	8,80	$(5,13 \pm 0,02) \times 10^{-7}$	$(8,37 \pm 0,57) \times 10^{-3}$	$4,75 \times 10^{20}$
12	$S_{s\text{-ZnSe}}L_{(\text{Se})}V$	7,50	$(2,88 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	$(1,28 \pm 0,30) \times 10^{-3}$	$7,26 \times 10^{19}$
13	$S_{s\text{-ZnSe}}S_{\delta\text{-FeSe:Zn}}L_{\text{Se}}V$		$(7,62 \pm 0,74) \times 10^{-5}$	$(6,98 \pm 0,25) \times 10^{-3}$	$1,53 \times 10^{20}$
14	$S_{s\text{-ZnSe}}S_{\delta\text{-FeSe:Zn}}L_{\text{Zn}}V$		$(6,73 \pm 0,91) \times 10^{-5}$	$(8,79 \pm 0,21) \times 10^{-3}$	$1,93 \times 10^{20}$
15	$S_{\text{FeSe(Zn)}}L_{(\text{Se})}V$	0,15	$-(4,20 \pm 0,31) \times 10^{-6}$	$*(8,50 \pm 2,07) \times 10^{-4}$	$4,12 \times 10^{19}$

Примечание. \* приведена концентрация в  $X_{\text{Zn}}$ , моль Zn/моль FeSe.

1) Можно предположить, что в ранних работах речь шла о предельной концентрации Fe в исходном расплаве ZnSe-Fe (22 мол. %), из которого монокристаллы выращивались без выпадения второй фазы. То есть ликвидус содержал 22 мол. % железа, а равновесная концентрация растворенного железа в выращиваемом кристалле *w*-ZnSe была такой, что это не приводило к выпадению второй фазы при охлаждении кристаллов с учетом преодоления полиморфного перехода. Прямое определение концентрации железа в выращенных кристаллах, как это следует из ранних работ, авторы не проводили.

2) В процессе охлаждения при переходе от сфалеритной к вюрцитной модификации в структуре селенида цинка имеет место значительные изменения в дефектной структуре, аналогично тому, как это происходит в CdS и CdSe. При этом полученные в ранних работах данные относятся к растворимости железа в фазе *w*-ZnSe, которая может быть существенно более разупорядоченной по сравнению с *s*-ZnSe.

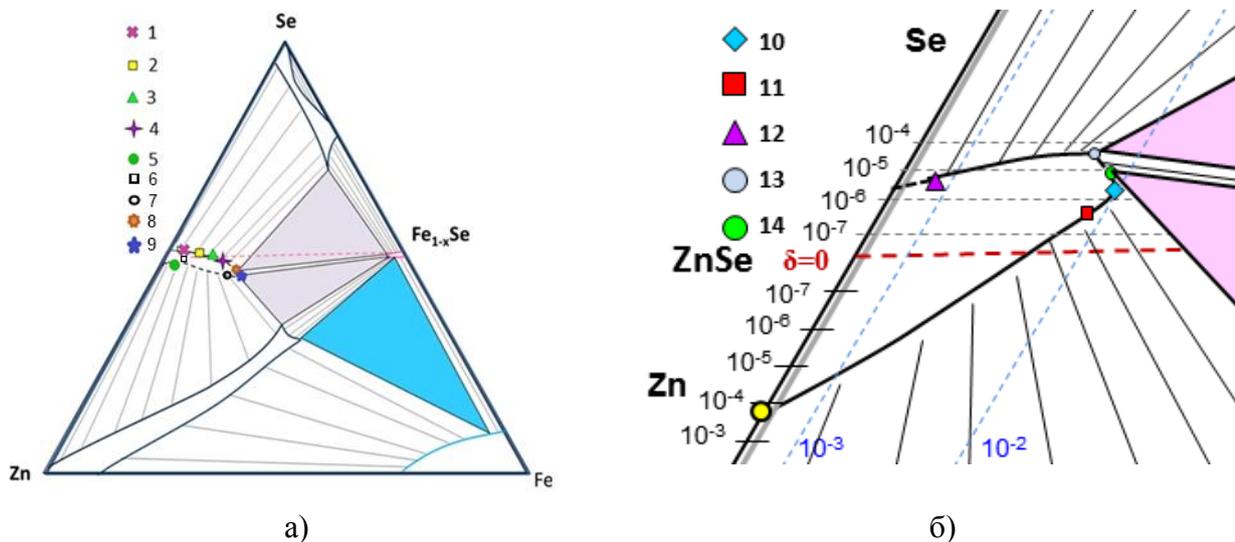


Рис. 3. Фрагмент Т-Х-У проекции системы Zn-Se-Fe при 1073 К (а) и 1273 К (б). (для наглядности масштаб вблизи фазы ZnSe увеличен). Цифры соответствуют номерам образцов в таблице 2.

Анализ морфологии поверхности сращивания и определение профиля распределения Fe в образцах ZnSe:Fe.

Создание высококачественных, обладающих высоким квантовым выходом лазерных элементов требует контроля не только концентрации примеси, но и ее распределение по глубине пластины. Для этого в Институте химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН тремя разными способами были изготовлены лазерные элементы  $s\text{-ZnSe:Fe}^{2+}$  и предоставлены для анализа профиля распределения железа по глубине пластин. Исходные пластины  $s\text{-ZnSe:Fe}^{2+}$  изготавливали CVD-методом, затем подвергали трем различным способам обработки (Рис.4).

Анализ полученных образцов показал, что для всех образцов внутренняя структура по длине поперечного сечения границы срастания пластин была неоднородной. Толщина пограничного слоя колебалась от 10-20 нм до 1-2 мкм. На границе сращивания наблюдали крупные дефекты в виде пор с размером до 2 мкм (Рис.5). Можно предположить, что образование гетерогенных пор в местах диффузионной сварки пластин с областью высокой концентрации распыленного железа является результатом реакций образования селенида железа и избытка цинка. При этом давление паров Zn при температуре диффузии было высоким, что приводило к образованию сферических пор вдоль границы сращивания. На поверхности образцов после обработки способом 2 наблюдали границу сращивания размером  $\sim 0,1\text{-}0,2$  мкм, а также небольшие расщепления до 0,5 мкм (Рис.5 б, д). Таким образом, обработка способом 2 привела к значительному уменьшению ширины границы и уменьшению дефектности области сращивания. Граница сращивания в образцах с обработкой способом 3 не имела заметных отличий от образцов, полученных способом 2. Оценка концентрации методом

последующего снятия слоев и рентгено-флуоресцентного анализа (Рис. 6а)

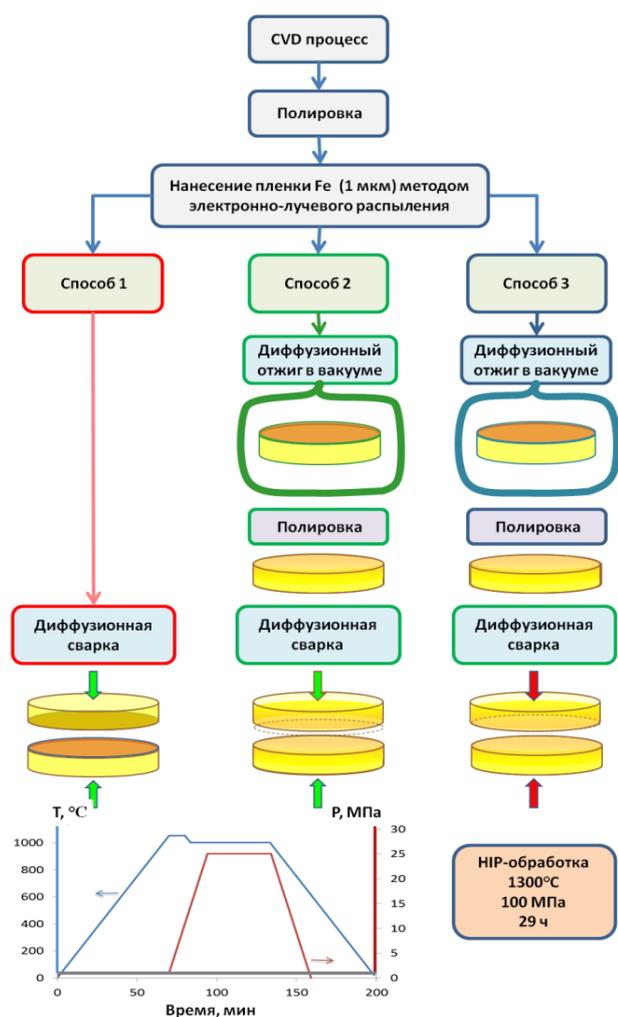


Рис.4. Схема изготовления лазерных элементов на основе ZnSe: Fe с использованием трех видов обработки. На диаграмме показаны параметры процесса диффузионной сварки

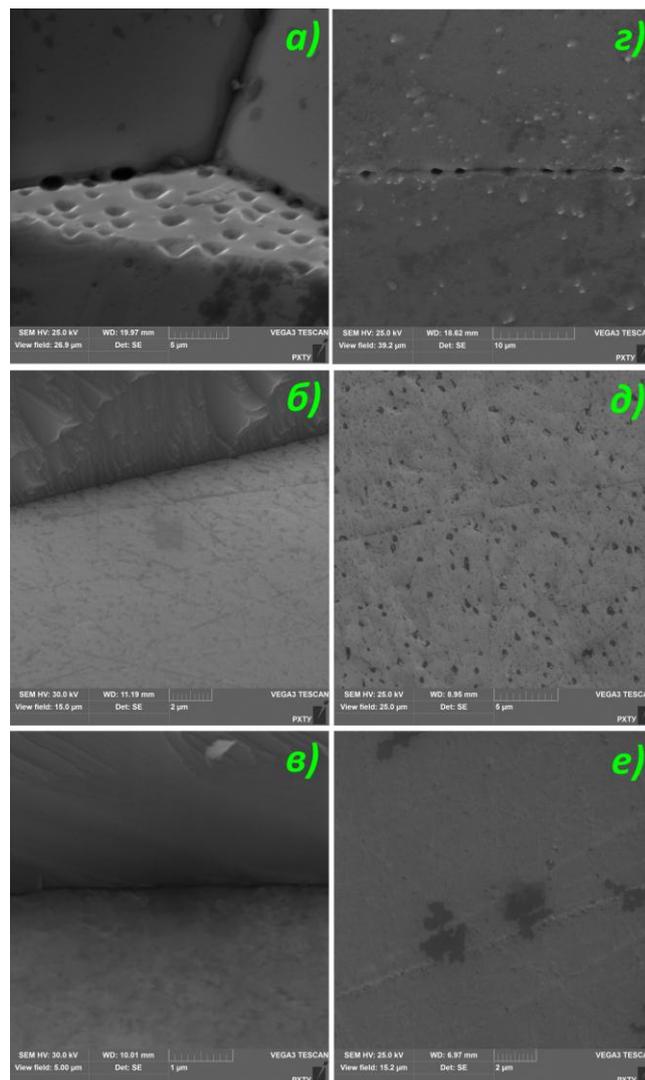


Рис. 5. SEM-изображения кристаллов ZnSe / Fe / ZnSe и ZnSe / Fe / ZnSe, полученных способом 1 (а, г), способом 2 (б, д), способом 3 (в, е): кристаллы, расщепленные вдоль плоскости сварки (а, б, в); поперечные разрезы (г, д, е)

показали, что около 40 % от общего количества растворенного железа распределялось в области шириной 0,35 мм вблизи границы сращивания.

Исследования лазерных характеристик изготовленных элементов позволили создать активные элементы ZnSe:Fe, работающий при комнатной температуре, с высокой эффективностью по поглощенной энергии, при максимальной концентрации железа в активной лазерной среде на уровне 0,25 мас. % (0,65 мол. %). После дополнительной HIP-обработки лазерных кристаллов №33-HIP, №36-HIP эффективность генерации лазеров ZnSe:Fe<sup>2+</sup> стала выше.

Аппроксимация полученных данных дала возможность предположить, что максимальная концентрация растворенного Fe в s-ZnSe при получении лазерных элемен-

тов при 1573 К может достигать 4,0 мол. %. Таким образом, существует потенциальная возможность увеличения концентрации Fe в кристаллах *s*-ZnSe в 4-5 раз при условиях изготовления лазерных элементов.

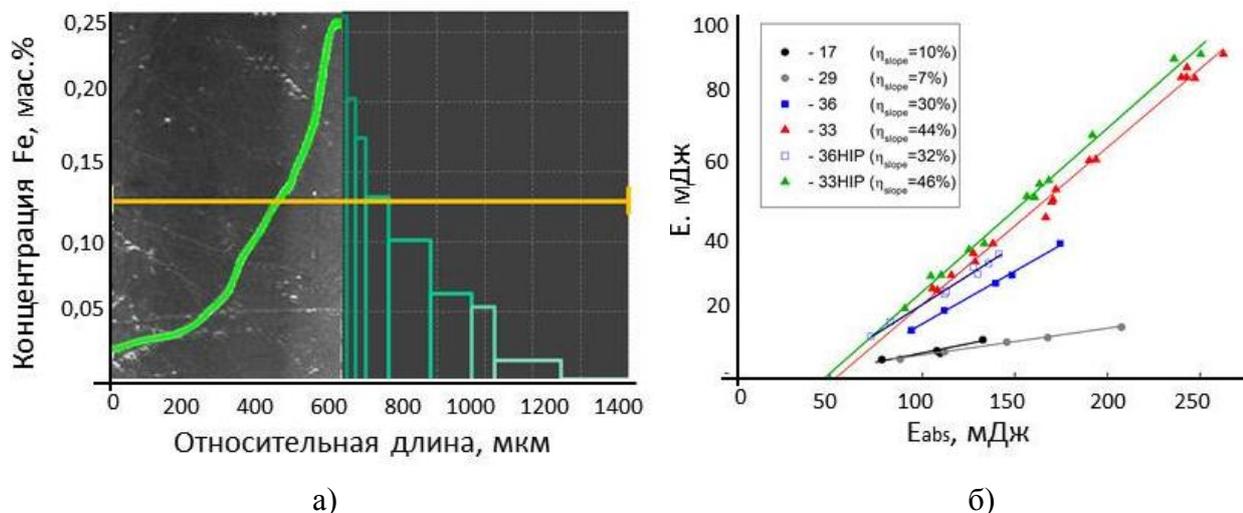


Рис.6. Профиль распределения Fe в образце №37 по данным EDAX и послойного снятия слоев (а) и Мощность лазерной генерации от поглощенной энергией (б) при диаметре пятна накачки 3,9 мм для образцов №17 (способ 1), 33, 36 (способ 2); 29, 36НІР, 33НІР (способ 3).

**Четвертая глава** посвящена исследованию кристаллов ZnSe:Te производства АО «Научно-исследовательский институт материаловедения им. А.Ю. Малинина», г. Зеленоград, применяемых в качестве детекторов гамма и рентгеновского излучения.

Анализ примесного состава кристаллов ZnSe:Te, выращенных из расплавов с концентрацией 0,5 и 2,0 мас.% ZnTe в исходной шихте (обозначения ZnSe:Te(I) и ZnSe:Te(II), соответственно), показал, что самую высокую концентрацию имели примеси Al и Cu (Рис.7). Появление Al в кристаллах объясняется тем, что куски шихты ZnSe перед загрузкой в тигель раскалывали корундовым молотком. Сколы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> попадали в исходную шихту, и примесь Al легировала кристалл. При этом в кристалле ZnSe:Te(I), концентрация Al оказалась на порядок выше, чем в кристалле ZnSe:Te(II). Примесь Cu во всех образцах была на уровне  $5 \times 10^{-4}$  мас. %. Установлено, что основная доля примеси меди попадала в расплав из медных электродов, контактирующих с графитовым нагревателем ростовой установки.

Оценка суммарной концентрации примесей в каждом кристалле, показала, что без учета примесей Cu и Al, кристалл ZnSe:Te(I) оказался чище (~99,999 мас. %), чем кристалл ZnSe:Te(II) (99,996 мас. %). Концентрация таких примесей как Na, K, Mg, Ni в кристалле ZnSe:Te(II) была на порядок выше по сравнению с кристаллом ZnSe:Te(I). Установлено, что наибольшее количество примесей в данном процессе поступает из исходного ZnTe.

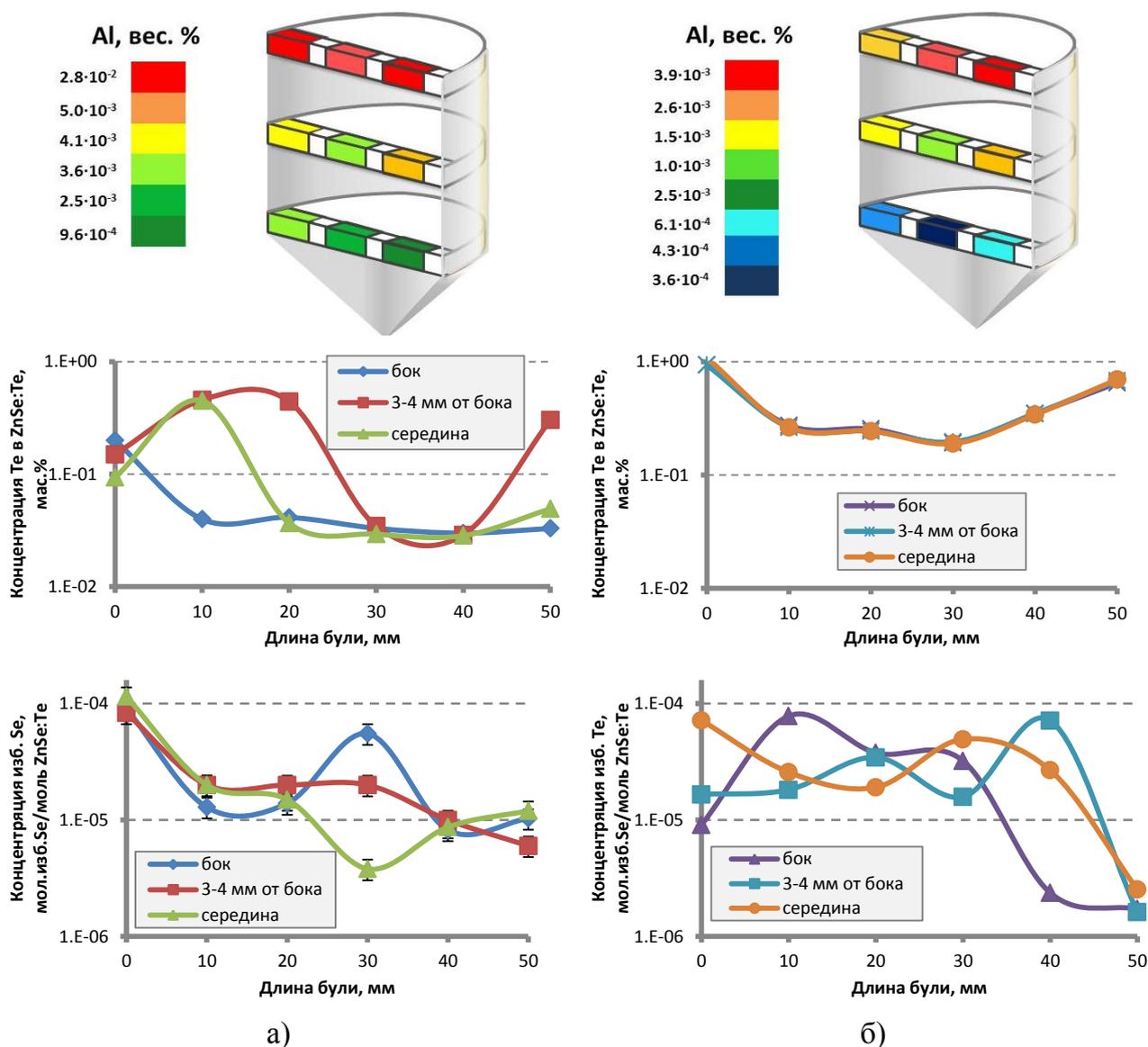


Рис.7. Распределение валовых Al (верхний ряд), Te (средний ряд) и сверхстехиометрических компонентов (нижний ряд) по объему кристаллов *s*-ZnSe:Te, выращенных из расплавов, содержащих 0,5 мас.% ZnTe (а) и 2,0 мас.% ZnTe (б).

Анализ распределения нестехиометрических компонентов показал, что основная часть кристаллов содержит сверхстехиометрический халькоген (Рис.7). При этом кристалл ZnSe:Te(I) содержал сверхстехиометрический селен, а кристалл ZnSe:Te(II) сверхстехиометрический теллур. Известно, что для кристаллов ZnSe, выращенных из расплава, характерно наличие избыточного селена. Поэтому кристаллы содержат, как правило, STD, связанные с наличием сверхстехиометрического селена. При рассмотрении твердого раствора  $ZnSe_xZnTe_{1-x}$  с малой долей ZnTe, механизм дефектообразования будет аналогичен механизму дефектообразования в номинально чистом ZnSe, что соответствует полученным в работе результатам.

**В пятой главе** представлено обсуждение полученных в работе результатов.

Современные методы анализа, разработка новых способов получения легированных кристаллов, исследования в области формирования дефектов при введении

легирующей примеси привели к стремительному развитию современной промышленности.

Анализ литературных сведений о Т-Х-У-проекциях для бинарных систем  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{IV}B^{VI}$ , показал, что для данного класса соединений характерно уширение области гомогенности области при температурах вблизи точки плавления. При этом подобное поведение характеризуется формированием ассоциированных дефектов в кристаллической решетке с повышением температуры. Данное предположение было сделано еще в 40-х годах прошлого века выдающимся ученым Я. И. Френкелем, в ходе исследовании состояния вещества при переходе «твердое-жидкое». Современные экспериментальные данные о растворимости собственных компонентов системы все чаще подтверждают данную теорию. Ранее на нашей кафедре удалось исследовать отклонение от стехиометрии в номинально чистых ZnSe, CdTe, ZnTe и предложить механизмы дефектообразования в номинально чистых кристаллах соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Вследствие введения третьего компонента в ZnSe, при концентрациях легирующей примеси ниже 1 мас. %, характер области гомогенности матричного соединения играет важную роль.

Сведения о растворимости железа для тройной системы Zn-Se-Fe, полученные в данной работе, позволили высказать предположение о том, что область гомогенности сильно уширяется в случае приближения к температуре плавления и резко уменьшается при понижении температуры. В литературе, при выращивании кристаллов ZnSe:Fe из расплава, декларируют максимальную растворимость железа на уровне 22 мол. % Fe. В нашем случае при температуре 1073 К растворимость составила менее  $2,1 \pm 0,2$  мол. % Fe. Поэтому был предложен следующий вид области гомогенности ZnSe:Fe в тройной системе (Рис.8).

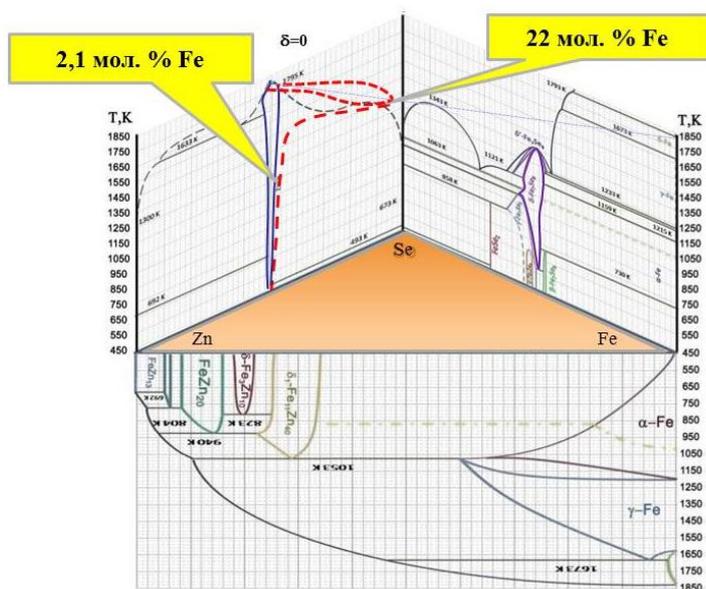


Рис.8. Схема возможного положения линии солидуса в системе Zn-Se-Fe.

Информация о поведении линии солидус в тройной системе дает возможность оценить максимальную растворимость железа и оптимизировать условия синтеза для воспроизводимого получения лазерных материалов на основе кристаллического ZnSe легированного Fe.

При изучении примесной чистоты и спектральных характеристик в кристаллах s-

ZnSe:Te, было установлено, что интенсивность линий фотолюминесценции зависит от концентрации сверхстехиометрического селена (Рис.9). При этом данная зависимость носит линейный характер и объясняется ростом количества вакансионных дефектов в подрешетке цинка  $(V_{Zn})_{2n}^{\times}$ , с энергией активации 1,99 эВ при растворении Se в s-ZnSe.

С точки зрения технологии дополнительная операция отжига в парах цинка, которую в настоящее время проводят для оптимизации спектрально-кинетических характеристик сцинтилляционных элементов на основе ZnSe:Te, является экономически невыгодной. Поэтому постоянно встает вопрос о получении кристаллов с требуемыми характеристиками непосредственно после роста.

Согласно проведенному анализу при концентрациях сверхстехиометрического селена порядка  $(1-3) \times 10^{-4}$  мас. % интенсивность ФЛ падает незначительно, но при этом суммарная концентрация дефектов снижается на 2 порядка, что приводит к существенному улучшению кинетических характеристик. Таким образом, дальнейшие исследования в этом направлении должны быть связаны с: 1) поиском путей снижения концентрации легирующих несобственных примесей; 2) разработкой технологического процесса выращивания, обеспечивающего равномерное содержание сверхстехиометрического селена в кристаллах на уровне  $(1-2) \times 10^{-4}$  мас. %.

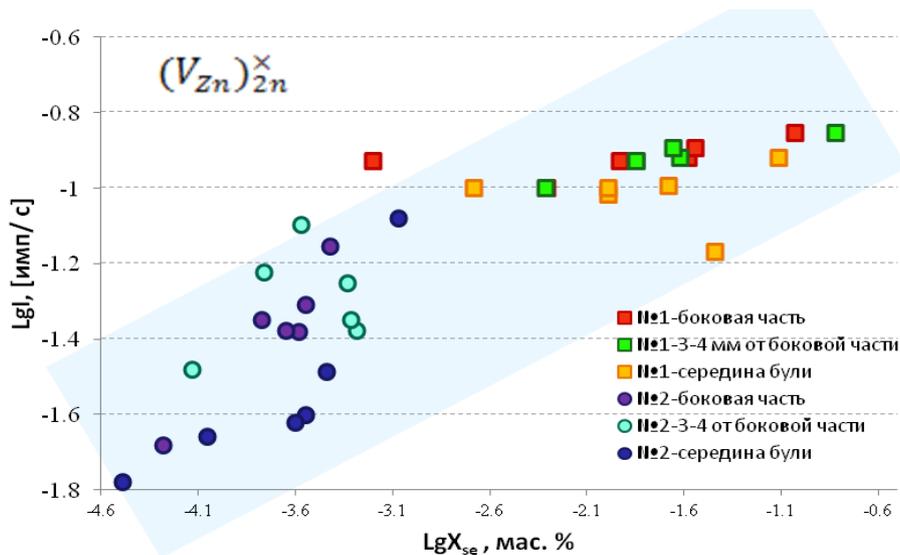


Рис. 9. Зависимость интенсивности фотолюминесценции препаратов ZnSe:Te от концентрации избыточного Se.

## ИТОГИ РАБОТЫ

1. На основании совокупности полученных экспериментальных результатов построены изотермические сечения T-X-Y проекции P-T-X-Y диаграммы трехкомпонентной системы Zn-Se-Fe при 1073 К и 1273 К, в том числе предложен характер и положение линии солидуса фазы s-ZnSe:Fe. Методом рентгенофазового анализа экспериментально подтверждены моновариантные равновесия в изотермических сечениях в тройной системе Zn-Se-Fe при температурах 730, 814 и 1073 К.
2. Прямым физико-химическим методом изучена растворимость железа в нестехиометрическом ZnSe в условиях моно- и бивариантных равновесий при температурах

1073 и 1273 К. Установлено, что в исследованном интервале температур область гомогенности включает в себя стехиометрический состав: максимальная растворимость железа в s-ZnSe в условиях  $S_{s\text{-ZnSe}}S_{\delta\text{-FeSe:Zn}}L_{\text{Se}}V$  составляет  $2,1 \pm 0,2$  мол. %.

3. Выполнен сравнительный анализ распределения железа в поликристаллических образцах s-ZnSe методами послойного снятия слоев и рентгено-флюоресцентного анализа. Установлены закономерности изменения профиля распределения железа и морфологии активной лазерной среды от условий газостатической обработки. Показано, что на структурах, изготовленных в ФГБУН Институт химии высокочистых веществ имени Г.Г. Девятовых РАН, при концентрации растворенного железа в кристаллах селенида цинка на уровне 0,25 мас. %, удалось достичь энергии генерации 1,52 Дж с дифференциальным КПД  $\eta_{\text{slope}} \approx 52$  % и полным КПД по поглощенной в активном элементе энергии  $\eta_{\text{abs}} \approx 50$  %.
4. Проведена оценка распределения концентрации избыточных компонентов и люминесцентных характеристик по объему кристаллов s-ZnSe с номинальным составом s-ZnSe<sub>0,995</sub>Te<sub>0,005</sub> и s-ZnSe<sub>0,980</sub>Te<sub>0,020</sub> производства АО «Научно-исследовательский институт материаловедения им. А.Ю. Малинина». Показано, кристалл s-ZnSe<sub>0,995</sub>Te<sub>0,005</sub> практически по всему объему були содержит сверхстехиометрический селен, в то время как кристалл s-ZnSe<sub>0,980</sub>Te<sub>0,020</sub> содержит сверхстехиометрический теллур. Установлено, что интенсивность пика фотолюминесценции на длине волны  $630 \pm 5$  нм в данных кристаллах зависит от концентрации сверхстехиометрического селена.

#### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. Gavrishuk E., Ikonnikov V., Kotereva T., Savin D., Rodin S., Mozhevitina E., Avetisov R., **Zykova M.** 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. 2017. V 468. P. 655-661.
2. **Зыкова М.П.**, Кролевецкая В.Ю., Можевитина Е.Н., Гаврищук Е.М., Аветисов И.Х. Исследование фазовых равновесий тройной системы Zn-Se-Fe для лазерных технологий // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. 2016. №2. С. 57-63.
3. Avetisov R.I., Balabanov S.S., Firsov K.N., Gavrishchuk E.M., Gladilin A.A., Ikonnikov V.B., Kalinushkin V.P., Kazantsev S. Yu., Kononov I.G., **Zykova M.P.**, Mozhevitina E.N., Khomyakov A.V., Savin D.V., Timofeeva N.A., Uvarov O.V., Avetisov I. Ch. Hot-pressed production and laser properties of ZnSe:Fe<sup>2+</sup> // Journal of Crystal Growth. 2018. V. 495. P. 36-41.
4. Gavrishchuk E., **Zykova M.**, Mozhevitina E., Avetisov R., Ikonnikov V., Savin D., Rodin S., Firsov K., Kazantsev S., Kononov I., Avetisov I. Investigations of nanoscale

defects in crystalline and powder ZnSe doped with Fe laser application // Phys. Status Solidi A. 2018. V. 215. № 1700457.

5. Кролевецкая В.Ю., **Зыкова М.П.**, Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х., Растворимость железа в кубическом селениде цинка // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии. Том XXX. 2016. № 3(172). с. 131-133.
6. Mozhevitina E., **Zykova M.**, Krolevetsky V., Gavrishchuk E., Avetissov I. Study of the phase diagram of the system Zn-Se-Fe to obtain information on the solubility of Fe in powder ZnSe // The 1<sup>st</sup> German Czechoslovak Conference on Crystal Growth. Dresden. 16-18.03.2016.
7. Gavrishuk E., Ikonnikov V., Kotereva T., Savin D., Rodin S., Mozhevitina E., Avetisov R., **Zykova M.**, Avetissov I., Firsov K., Kazantsev S., Kononov I., Yunin P. // Investigations of formation the nanoscale defects in crystalline and powder ZnSe doped Fe for laser application / Proceedings European Materials Research Society 2017 Spring Meeting, Lille. May 22<sup>th</sup> - 26<sup>th</sup>, 2017. France. P. 7DIX6.
8. Gavrishuk E., Ikonnikov V., Kotereva T., Savin D., Mozhevitina E., Avetisov R., **Zykova M.**, Avetissov I., Firsov K., Kazantsev S., Kononov I., Yunin P. Growth of high optical quality zinc chalcogenides single crystals doped by Fe and Cr by the solid phase recrystallization technique at barothermal treatment // ICCGE-18. Nagoya. Japon. 7-12.08.2016.
9. Фигурин И.В., **Зыкова М.П.**, Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х. Нестехиометрия и спектры люминесценции кристаллического селенида цинка легированного теллуром // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». Том XXXI. 2017. № 6. С. 115-117.
10. Avetisov R., Balabanov S., Firsov K., Gavrishchuk E., Gladilin A., Ikonnikov V., Kalinushkin V., Kononov I., Uvarov O., **Zykova M.**, Mozhevitina E., Savin D., Timofeeva N., Avetissov Hot-pressed production and laser properties of Fe<sup>2+</sup>:ZnS and Fe<sup>2+</sup>:ZnSe // The 21<sup>st</sup> American Conference on Crystal Growth and Epitaxy ACCGE-21. Santa-Fe. USA. July 30<sup>th</sup>- August 7<sup>th</sup> 2017. P. 2-14.
11. **Зыкова М.П.**, Кролевецкая К.Ю., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х.. Исследование тройной диаграммы Zn-Se-Fe // Сборник трудов 16-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». Саранск. 19-22 сентября 2017. С. 168.