

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Зыкова Марина Павловна

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

05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н., профессор
Аветисов И.Х.

Москва – 2018 год

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА ЦИНКА (обзор литературы)	11
1.1 Система Zn-Se.....	11
1.2 Система Fe-Se	18
1.3 Система Fe-Zn.....	23
1.4 Тройная система Zn-Se-Fe.....	25
1.5 Функциональные материалы на основе легированных кристаллов селенида цинка	25
1.6 Выводы из обзора литературы.....	43
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	45
2.1 Материалы и реактивы	45
2.2 Методика исследования области гомогенности нестехиометрического селенида цинка, легированного железом.....	46
2.3 Методика «извлечения» избыточных компонентов из легированных нестехиометрических препаратов на основе <i>s</i> -ZnSe	52
2.4 Методика исследования моновариантных равновесий в тройной системе Zn-Se-Fe.....	55
2.5 Методика определения микроколичеств собственных и примесных элементов в препаратах на основе селенида цинка методом масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой	58
2.6 Методика определения профиля распределения железа в кристаллических образцах ZnSe.....	60
2.7 Методика измерения лазерных характеристик и спектров фотолюминесценции.....	61
3. ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Zn-Se-Fe	64
3.1 Т-Х-У-диаграмма тройной системы Zn-Se-Fe.....	64
3.2 Исследование растворимости железа в нестехиометрическом ZnSe ..	71
3.3 Анализ морфологии поверхности сращивания и профиль распределения	

Fe в образцах ZnSe:Fe	77
4. ИССЛЕДОВАНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ ZnSe:Te ДЕТЕКТОРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ	84
4.1 Анализ примесного состава и нестехиометрии кристаллов ZnSe:Te ..	84
4.2 Анализ спектральных и кинетических характеристик кристаллов ZnSe:Te.	95
5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ.....	102
6. ИТОГИ РАБОТЫ	107
7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	109
ПРИЛОЖЕНИЕ I.....	125

ВВЕДЕНИЕ

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» [1]. Невзирая 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 разрешёнными энергетическими зонами. Первый лазер на селениде цинка легированном d-элементами был создан сравнительно недавно в 1996 году [2], и с этого момента интерес к этому материалу не угасает [3, 4]. 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 – иодиты щелочных металлов, активированные таллием, и селенид цинка, легированный теллуром [5]. 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, обусловленных как собственными (СТД – собственные точечные дефекты), так и несобственными примесями [6, 7]. 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 [7]. 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⁻³) может оказывать 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 [8]. Однако, наличие высокочувствительных методов анализа, таких как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и плазмой тлеющего разряда, вторично-ионная масс-спектрометрия 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 работы в области исследования примесно-дефектного состояния легированного кристаллического селенида цинка подтверждается тем, что работа выполнялась при поддержке грантов Российского научного фонда (грант №15-13-10028) «Изучение фундаментальных закономерностей формирования лазерных сред и люминофоров среднего ИК-диапазона на основе халькогенидов цинка, легированных d -элементами» и Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-33-50059) «Исследование фазовой диаграммы трехкомпонентной системы Zn-Se-Fe для создания научно-обоснованной технологии лазерных и полупроводниковых материалов».

Целью диссертационной работы явилось исследование закономерностей образования нестехиометрического легированного селенида цинка для создания научно-обоснованной технологии лазерных и детекторных материалов:

Для достижения указанной цели были решены следующие задачи.

1. Получение достоверных сведений о фазовых равновесиях в тройной системе Zn-Se-Fe в диапазоне температур 450-1850 К.
2. Исследование растворимости железа в селениде цинка в условиях моно- и би-вариантных равновесий при различных температурах.

3. Анализ распределения железа в поликристаллических образцах $s\text{-ZnSe}$ в зависимости от условий изготовления активных лазерных элементов.
4. Анализ примесной чистоты, концентрации избыточных компонентов, спектрально-люминесцентный анализ кристаллов $s\text{-ZnSe:Te}$.

Объекты и методики исследований. Объектами исследований являлись кристаллы легированного селенида цинка со структурой сфалерита. Комплексный анализ состава и свойств кристаллических и порошковых препаратов на основе селенида цинка проводили современными методами: масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (NexION 300D, Perkin Elmer), сканирующей электронной микроскопии (VEGA-3 LMU, Tescan Orsay Holding)¹, рентгенофлуоресцентного зондового анализа (INCA ENERGY 3D MAX, Oxford Instruments), UV/VIS спектрофотометрии (Unico-2800, Unico Corp.) и спектрофлуориметрии (Fluorolog FL3-22, Horiba Jobin Yvon), рентгенофазовым анализом (INEL 2000, France).

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 $s\text{-ZnSe}$ в условиях равновесия $S_{s\text{-ZnSe}}S_{\delta\text{-FeSe:Zn}}L_{Se}V$ составляет $2,1 \pm 0,2$ мол. % при 1073 К.
- На основании совокупности полученных экспериментальных результатов определено положение линии солидус фазы $s\text{-ZnSe:Fe}$ при 1073 К и 1273 К.
- Экспериментально установлено, что интенсивность

¹Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП «Центр коллективного пользования научным оборудованием им. Д. И. Менделеева»

фотолюминесценции в образцах $s\text{-ZnSe:Te}$ зависит от концентрации сверхстехиометрического селена.

Практическая значимость работы.

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

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 раз-

личными примесями и фотолюминесцентных характеристик образцов. Анализ и обобщение результатов по получению легированных кристаллов селенида цинка, их примесному анализу методами МС-ИСП, сканирующей электронной микроскопии и рентгено-флуоресцентному зондовому анализу, 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 1st German Czechoslovak Conference on Crystal Growth, (16-18 March 2016, Dresden, Germany); The 18th 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 Strasbourg, France); The 21st American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-21) (July 30th- August 7th 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).

Автор выражает благодарность за поддержку и консультации своему научному руководителю профессору, д.х.н. Аветисову Игорю Христофоровичу. Особую признательность автор выражает старшему научному сотруднику кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им Д.И. Менделеева, к.х.н. Можевитиной Е.Н., а также своим коллегам по кафедре химии и технологии кристаллов за помощь в работе и доброжелательность. Отдельная благодарность д.х.н. Гаврищуку Е. М. и всем сотрудникам лаборатории высокочистых оптических материалов ИХВВ им. Г.Г. Девярых РАН за изготовление лазерных эле-

ментов, а также д.ф.-м.н. Фирсову К.Н. и к.ф.-м.н. Казанцеву С.Ю. (ИОФ им. А.М. Прохорова РАН) за помощь в исследовании лазерных характеристик. Автор благодарит к.т.н. Чегнова В. П. (АО «НИИ Материаловедения им. А.Ю. Малинина») за предоставленные кристаллы ZnSe:Te и помощь в исследовании их сцинтилляционных характеристик.

Большая благодарность родителям и близким друзьям за понимание и поддержку на всех этапах работы над диссертацией.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Специальность (фс.) **05.27.06** – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники» включает в себя проблемы разработки новых и совершенствования существующих технологий для изготовления и производства материалов электронной техники. В работе затронуты аспекты как фундаментальных, так и технологических проблем. В диссертационной работе:

- экспериментально установлена взаимосвязь между спектрально-люминесцентными характеристиками и концентрацией избыточного селена в кристаллах селенида цинка, легированного теллуром (область исследований, п. 5);
- получены данные справочного характера о растворимости железа в нестехиометрическом ZnSe и поведении линии солидус в системе Zn-Se-Fe (область исследований, п. 1).

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

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

1. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА ЦИНКА (обзор литературы)

1.1 Система Zn-Se

1.1.1 P-T-x-диаграмма системы Zn-Se

В системе Zn-Se существует одно устойчивое химическое соединение селенид цинка – ZnSe. Согласно усредненным данным температура конгруэнтного плавления ZnSe равна 1795 ± 5 K [9, 10, 11]. Для данной системы характерны вырожденные эвтектические равновесия вблизи чистых элементов и монотектическое равновесие при 1633 K со стороны расплавов, обогащенных цинком (Рисунок 1.1).

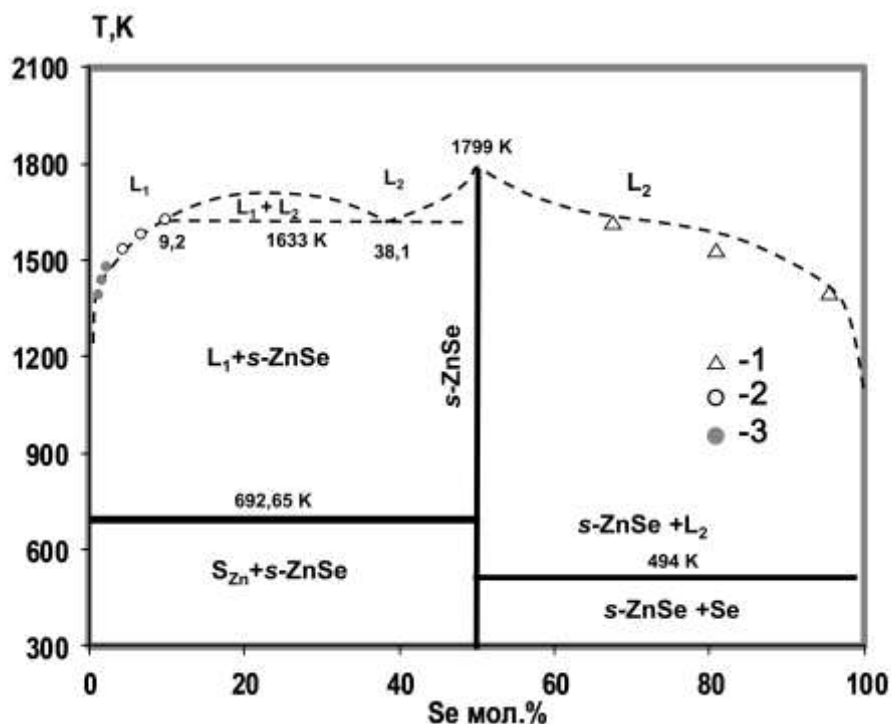


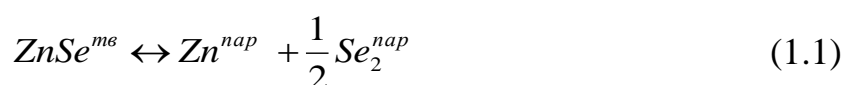
Рисунок 1.1. T-X проекция системы Zn-Se (без линии пара) по данным 1 – [12], 2 – [13], 3 – [14].

Согласно представленной диаграмме бинарной системы Zn-Se, в ней возможно существование 7 моновариантных равновесий (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Моновариантные равновесия системы Zn-Se

№	Тип равновесия	Температурный диапазон существования, К
1	$S_{Zn}-S_{ZnSe}-V$	300-692,25
2	$S_{Zn}-L_1-V$	300-692,25
3	$S_{ZnSe}-L_1-V$	692,25-1633
4	$S_{ZnSe}-S_{Se}-V$	300-494
5	$S_{Se}-L_2-V$	300-494
6	L_1-L_2-V	1633-1700
7	$S_{ZnSe}-L_2-V$	494-1795

Из литературных данных [18] известно, что ZnSe в газовой фазе подобно другим халькогенидам практически полностью диссоциирует согласно уравнению:



Выражение для константы диссоциации реакции (1.1) имеет вид:

$$K_{дисс.} = P_{Zn} P_{Se_2}^{1/2} \quad (1.2)$$

Насыщенные пары селенида цинка на 10^4 атомов содержат лишь одну недиссоциированную молекулу [15, 16], что говорит о том, что степень диссоциации превышает 0,99.

При исследовании зависимости парциального давления пара цинка над селенидом цинка от температуры в интервале 900-1140 °С (1173-1413 К) методом уноса в токе азота и водорода было выведено следующее уравнение [17]:

$$\lg K_{дисс.} [mopp^{3/2}] = -39978/T + 22,373 \quad (1.3)$$

$$\lg P_{Zn} [mopp] = -13326/T + 7,558 \quad (1.4)$$

При максимальной температуре плавления ZnSe давление пара Zn составляет ~ 2 атм, а давление пара молекул Se_2 равняется ~ 0,23 атм. (Рисунок

1.2).

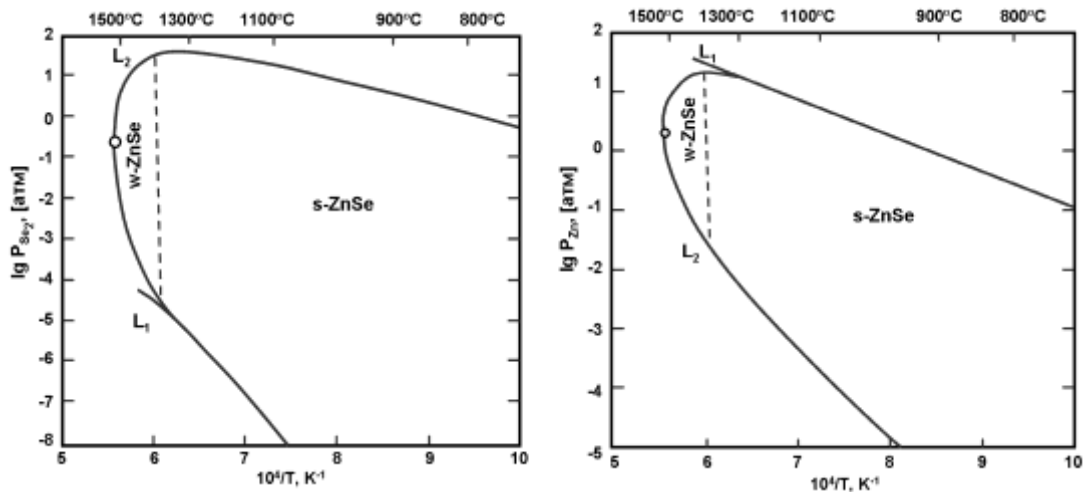


Рисунок 1.2. P_i-T проекция системы Zn-Se [18, 19, 21].

Известно, что существование бинарного соединения селенида цинка при нормальных статических давлениях (0-10⁶ Па) возможно в виде двух полиморфных модификаций: кубической со структурой сфалерита ($F\bar{4}3m$) [22] и гексагональной со структурой вюрцита ($P6_3mc$) [23, 24] (Рисунок 1.3). Температура фазового перехода сфалерит-вюрцит по разным данным составляет 1698 К [24], 1684 К [25]. К сожалению, авторы не указывают со стороны избытка какого компонента проводились исследования, кроме того, стоит отметить, что реакция фазового перехода является эндотермической и характеризуется величиной $\Delta H_{s-ZnSe \rightarrow w-ZnSe} = 960$ Дж/моль [26].

В кубической решетке типа сфалерит каждый атом цинка окружен четырьмя атомами Se (или наоборот), которые размещены в вершинах правильного тетраэдра на расстоянии $1/4\sqrt{3}a$, где a – параметр кубической решетки равный 5,668 Å [27]. Наименьшее расстояние между разнородными атомами составляет $d(\text{Zn-Se}) = 2,45$ Å, а между однотипными - $d(\text{Zn-Zn/Se-Se}) = 4,01$ Å. Во вюрцитной модификации атомы Se образуют двуслойную шаровую упаковку, а атомы Zn занимают половину тетраэдрических пустот.

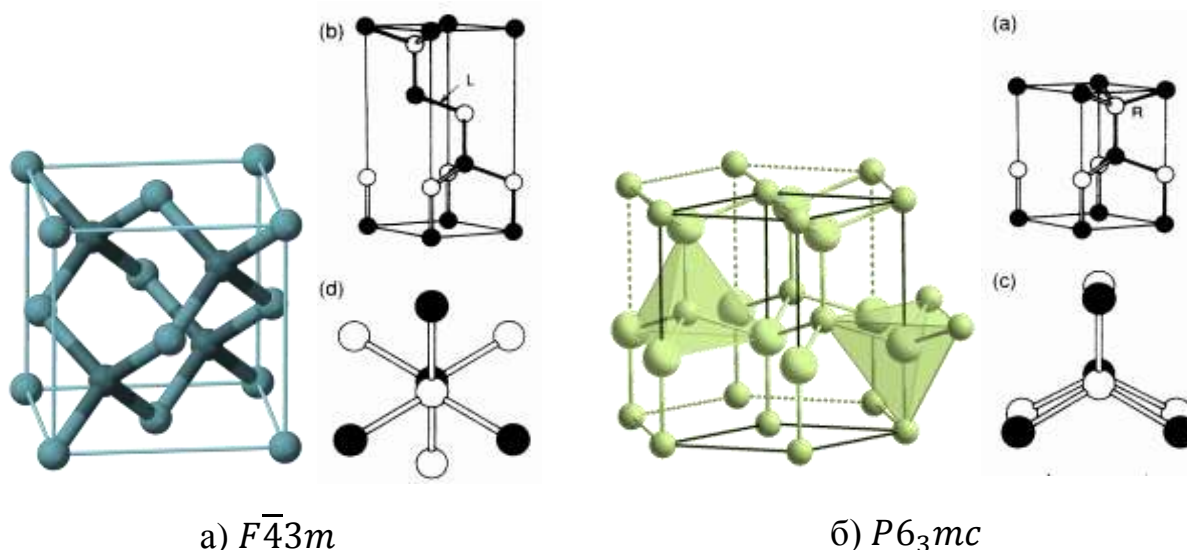


Рисунок 1.3. Схема пространственной ячейки структуры сфалерита (слева) и вюрцита (справа) [28].

Помимо вышеперечисленных фаз, существующих при нормальных статических давлениях, в системе Zn-Se как и для других бинарных соединений $A^{II}B^{VI}$ обнаружены фазы высокого давления [29, 30]. Структурные модификации ZnSe под действием высоких давлений представлены в таблице ниже (Таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Диапазон статических давлений существования фаз полиморфных модификации на основе ZnSe [31].

Структура	$F\bar{4}3m$		$P3_121$		$Fm\bar{3}m$		$Cmcm$	
	Теор.	Экс.	Теор.	Экс.	Теор.	Экс.	Теор.	Экс.
Р, МПа	0–10,2	0–11,8	10,2–13,4	Не обнаружена	13,4–36,5	11,8–48	>36,5	Не обнаружена

По результатам ДТА [32] был предложен следующий вид фрагмента Т-Х проекции с учетом полиморфного перехода в нестехиометрическом ZnSe (Рисунок 1.4) при нормальных давлениях. По мнению авторов, реакция полиморфного перехода протекает по эвтектическому механизму $S_1 \rightarrow L + S_2$ со стороны избытка обоих компонентов.

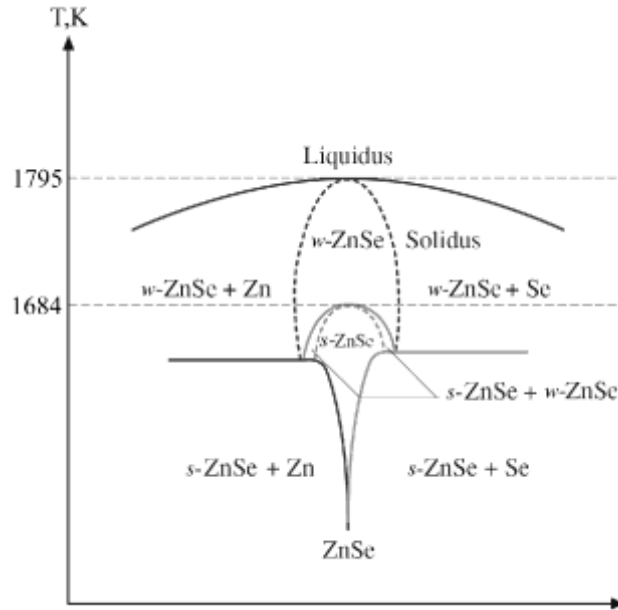


Рисунок 1.4. Фрагмент T-X проекции системы Zn-Se по данным [32].

Основные физико-химические свойства кристаллического ZnSe при нормальных давлениях, полученные экспериментальным и расчетным путем [44, 45] приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Основные физико-химические свойства селенида цинка.

Свойство	Значение, литературная ссылка
Температура плавления T_m^{max} , К	1795±2 [19]
Температура полиморфного превращения T , К	1698 [25]
Стандартная энтальпия образования $-\Delta H_{f298}^0$, кДж·моль ⁻¹	177,6±2,5 [50] 164[18]
Стандартная энтропия образования S_{f298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	71,9 84 [53]
Стандартная энтропия образования ΔS_{f298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	-13,4 [50]
Энтальпия плавления ΔH_m^0 , кДж·моль ⁻¹	51,9 [152]
Теплоемкость C_p (300 К), Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	51,9[18]
Теплопроводность, Вт·см ⁻¹ ·К ⁻¹	0,19[18]
Ширина запрещенной зоны E_g при 300 К, эВ (3С/2Н)	2,734[20]/-
Параметр решетки ($F\bar{4}3m$) при 300 К, нм	0,56687 [46]
Параметр решетки ($P6_3mc$) при 300 К, нм $a_0=b_0$; c_0 ; c_0/a_0	0,3974; 0,6503; 1,636 [47]

Свойство	Значение, литературная ссылка
Плотность при 300 К, г/см ³ (ЗС)	5,2621 [52]
Коэффициент линейного термического расширения, 10 ⁻⁶ К ⁻¹ (ЗС/2Н)	7,6 [19]/-
Показатель преломления ЗС/2Н	2,5 [49]/-
Коэффициент поглощения, см ⁻¹ (λ = 10,6 мкм)	3·10 ⁻³ [51]

1.1.2 *Нестехиометрия селенида цинка*

Основные усилия при исследовании нестехиометрии селенида цинка были направлены на установление границ областей гомогенности – положение линий солидуса и сольвуса на Т-Х проекциях, которым соответствует максимальная растворимость сверхстехиометрических компонентов при заданной температуре. Область гомогенности ZnSe исследовали методом расчета состава из данных о давлениях ненасыщенных паров [41, 42], высокотемпературной тензиметрией с применением манометра Бурбона [33], спектроскопии полого катода [34, 35], оптической тензиметрии [36], методом "замороженных равновесий" с последующим определением концентрации избыточного компонента методом «извлечения» [37, 38, 39, 40].

При определении границ области гомогенности косвенными методами использовали результаты электрофизических измерений [43]: измеряли концентрацию свободных носителей заряда и, задаваясь определенной моделью дефектообразования, осуществляли пересчет этих данных в концентрации нестехиометрических компонентов.

Основываясь на результатах исследований [39, 37, 33], проведенных на образцах с чистотой от 5N до 7N, было получено уравнение, позволяющее описать растворимость цинка в сфалеритной модификации селенида цинка (*s*-ZnSe) в диапазоне температур 1023-1323 К и давлений пара цинка $3,6 \times 10^2 \div 4,2 \times 10^5$ Па.

$$X_{Zn}^{изб.} [\text{моль изб. Zn/моль } s\text{-ZnSe}] = P_{Zn} \exp\left(-\frac{7115,6}{T} - 15,311\right) \quad (1.5).$$

В работе [38] прямым физико-химическим методом «замороженных равновесий» была изучена растворимость селена в нестехиометрическом s -ZnSe, в условиях $S_{s\text{-ZnSe}}V$ и $S_{s\text{-ZnSe}}L_{(Se)}V$ равновесий в интервале температур 850-1173 К и давлений пара селена $1 \cdot 10^4 - 5,01 \cdot 10^5$ Па на препаратах чистотой не хуже 99,999 мас. % (по данным МС-ИСП). Показано, что линия солидус носит ретроградный характер как со стороны избытка Zn, так и Se, а максимальная растворимость селена в ZnSe составляет $3,76 \times 10^{-4}$ моль изб. Se/моль ZnSe при 1173 К в пределах исследуемого диапазона температур. Полученные результаты можно считать достоверными, поскольку были проведены на препаратах с высокой чистотой.

Исследования механизмов дефектообразования при растворении сверхстехиометрического селена, проведенные в работе [38], дали возможность предположить, что процесс растворения Se в s -ZnSe происходит по экзотермической реакции с образованием преимущественно электрически неактивных дефектов – $2n$ -кратно (n – целое число) ассоциированных вакансий в подрешетке цинка $(V_{Zn})_{2n}^{\times}$. Авторам не удалось измерить концентрацию свободных носителей заряда в «закаленных» монокристаллических препаратах, синтезированных параллельно с порошкообразными препаратами, при пределе обнаружения электрофизических измерений 10^{12} см⁻³, что соответствует концентрации нестехиометрического селена на уровне 10^{-11} моль изб. Se/моль ZnSe. Поэтому был сделан вывод о том, что в интервале температур 963 – 1173 К и давлений $P_{Se_2} \in [1,05 \times 10^4 - 5,01 \times 10^5]$ Па при растворении Se в нестехиометрическом s -ZnSe образуются преимущественно электронейтральные дефекты. По аналогии с другими соединениями $A^{II}B^{VI}$ авторы [32] предположили, что при растворении селена в ZnSe наиболее вероятен вакансионный механизм дефектообразования по реакции (1.6).

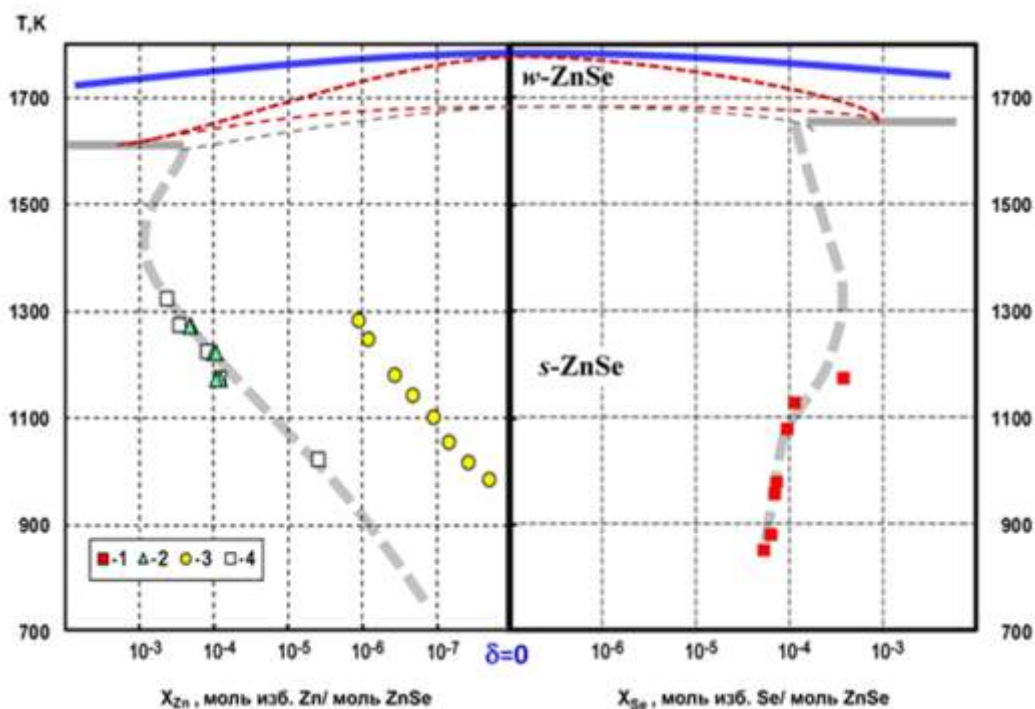
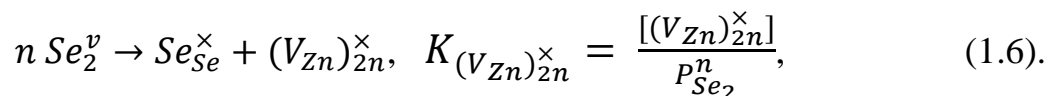


Рисунок 1.5. Фрагмент области гомогенности ZnSe, с предполагаемой схемой полиморфного перехода [32]: 1 – [38], 2 – [39], 3 – [43], 4 – [37].



где n может принимать значения $\frac{1}{2}, 1, 2, \dots, 4$, согласно квазихимической теории дефектообразования [1] и состава паровой фазы селена.

1.2 Система Fe-Se

Халькогениды железа представляют особый интерес поскольку, при отклонении состава от стехиометрического в них наблюдается такое явление как сверхпроводимость. В научной литературе можно найти огромное количество работ по исследованию соединений $FeSe_x$ и $FeSe_{1-x}Te_x$ с тетрагональной структурой $P4/nmm$ [54, 55, 56]. Явление сверхпроводимости можно наблюдать в системе Fe-Se не только на монокристаллических образцах при нормальных и повышенных давлениях (в температурном диапазоне от 8 до 36 К) [57, 58], но и в структурах тонких пленок [59, 60, 61]. Несмотря на столь большой интерес к данной системе, область гомогенности сверхпроводящей фазы FeSe изучена недостаточно полно.

Бинарная система Fe-Se была исследована при помощи рентгеновских, электрических, термических методов анализа. Результатом этих исследований [62, 63, 65, 67, 69,] стала обобщенная Т-Х-проекция системы Fe-Se в диапазоне температур 273–1873 К (0–1600 °С) (Рисунок 1.6).

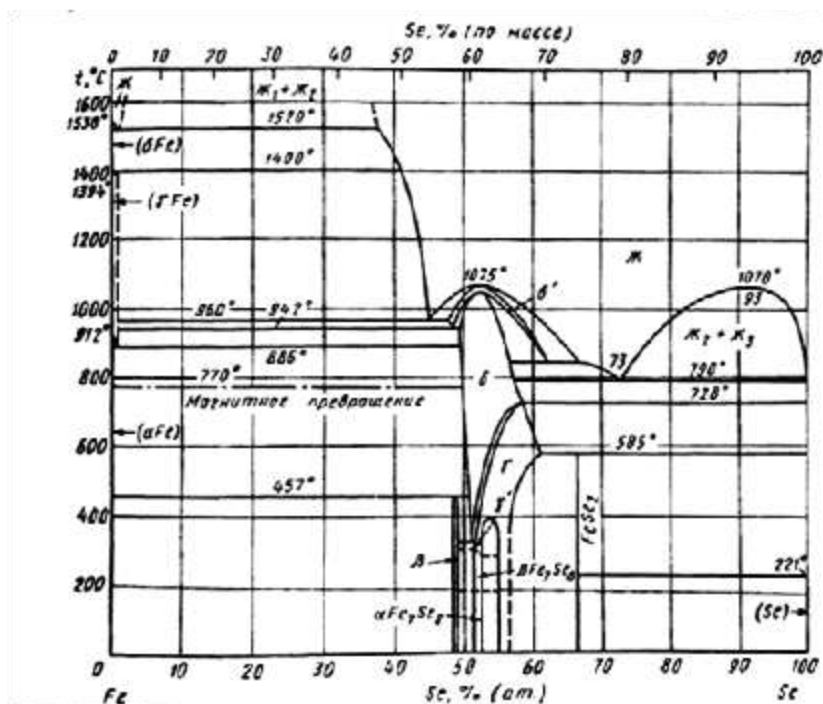


Рисунок 1.6. Т-Х проекция (без линии пара) бинарной системы Fe-Se [62].

Известно, что в системе Fe-Se существуют несколько нестехиометрических фаз, в которых соотношение компонентов может варьироваться в пределах ~ 49 ат. % Se и ~ 53 ат. % Fe при температурах выше $T = 723 \text{ K}$ (450 °C) [62]. При нормальных давлениях в системе Fe-Se обнаружены следующие три промежуточные фазы:

1. Тетрагональная фаза (тип PbO) с приближенным составом $\text{Fe}_{1,04}\text{Se}$. Фаза с избыточными атомами Fe в междуузлиях кристаллической решетки [66].
2. Гексагональная фаза (тип NiAs) существует в определенном интервале составов при нормальных условиях от 53,3 до 57,1 ат. % Se. Данная фаза приближена по составу к Fe_7Se_8 , при этом в существующем интервале концентраций селена может претерпевать деформацию в сторону образования моноклинных схожих фаз, с приблизительным составом

Fe_3Se_4 . Обобщено фаза может быть записана $Fe_{1-x}Se$, поскольку она обогащается вакансиями железа, когда возрастает избыточное количество Se [67].

- Ромбическая фаза (структура марказита) диселенида железа состава $FeSe_2$ [68].

Соединения состава $Fe_{1-x}Se$ имеют широкий диапазон областей гомогенности от 51,5 до 58,5 ат. % Se при 823 К (550 °С). Гексагональная фаза простирается от 51,5 до 54,3 ат. % Se и переходит в высокотемпературную модификацию с тетрагональной структуры и максимальной температурой трансформации 1338 К (1078 °С) при 52,8 ат. % Se.

Гексагональная фаза δ -FeSe распадается конгруэнтно при 1338 К (1065 °С) и 53,6 ат. % Se, при этом в обогащенной селеном части системы имеет место монотектическое равновесие с расслоением на две жидкости, обогащенные Se.

Ромбическая фаза $FeSe_2$ со структурой марказит существует в очень узкой области гомогенности. Она образуется по перитектической реакции из γ -FeSe и жидкого селена при 858 К (585 °С). Далее фаза γ -FeSe претерпевает эвтектоидное разложение с образование жидкой фазы селена.

Авторам работы [62] удалось обобщить результаты анализа диаграммы Fe-Se и описать их следующим образом (Таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Данные о фазовых превращениях в бинарной системе Fe-Se [62]

Реакция	Диапазон существование фаз, ат. % Se			T, К	Тип реакции
$L_1 \leftrightarrow \delta$ -Fe		0		1538	конгруэнтное плавление
δ -Fe \leftrightarrow γ -Fe		0		1394	аллотропия
γ -Fe \leftrightarrow α -Fe		0		912	аллотропия
$L_1 \leftrightarrow \delta$ -Fe + L_2	1	0	38	1520	монотектика
$L_2 + \delta$ -Fe \leftrightarrow γ -Fe	41	0	?	1400	перитектика

Реакция	Диапазон существования фаз, ат. % Se			Т, К	Тип реакции
$L_2 \leftrightarrow \gamma\text{-Fe} + \delta'\text{-FeSe}$	45	?	48,5	960	эвтектика
$\delta'\text{-FeSe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe} + \delta\text{-FeSe}$	48,5	?	49,5	942	эвтектоидная
$\gamma\text{-FeSe} \leftrightarrow \alpha\text{-Fe} + \delta\text{-FeSe}$?	0	49,5	885	эвтектоидная
$\alpha\text{-Fe} + \delta\text{-FeSe} \leftrightarrow \beta\text{-FeSe}$	0	51	49,5	457	перитектоид
$L_2 \leftrightarrow \delta'\text{-FeSe}$		52		1075	конгруэнтное плавление
$\delta'\text{-FeSe} \leftrightarrow \delta\text{-FeSe}$		52,8		1065	максимум
$\delta\text{-FeSe} \leftrightarrow \beta\text{-FeSe} + \gamma'\text{-FeSe}$	52	49,2	≥ 52	350	эвтектоидная
$\gamma'\text{-FeSe} \leftrightarrow \beta\text{-Fe}_7\text{Se}_8$		52-53		≈ 300	второго порядка
$\beta\text{-Fe}_7\text{Se}_8 \leftrightarrow \alpha\text{-Fe}_7\text{Se}_8$		52-53		180	второго порядка
$\delta'\text{-FeSe} \leftrightarrow L_2 + \delta\text{-FeSe}$	62	67	57	849	кататектика
$L_2 + L_3 \leftrightarrow L$		93		1070	синтектика
$L_2 \leftrightarrow L_3 + \delta\text{-FeSe}$	73	99,98		790	монотектика
$L_3 + \delta\text{-FeSe} \leftrightarrow \gamma\text{-FeSe}$	99,99	58	57,2	728	перитектоид
$L_3 + \gamma\text{-FeSe} \leftrightarrow \text{FeSe}_2$	100	61	58,5	585	перитектоид
$L_3 \leftrightarrow \text{FeSe}_2 + \gamma\text{-Se}$	100	66,7	66,7	≈ 221	эвтектоид
$L_3 \leftrightarrow \gamma\text{-Se}$		100	100	221	плавление

Анализ бинарной системы Fe-Se, позволяет более подробно рассмотреть и изучить тройную систему Zn-Se-Fe.

1.2.1 Термодинамические свойства селенидов железа и их получение

В работах [70, 71] представлены исследования термодинамических свойств селенидов железа различного нестехиметрического состава.

Давление паров селена в сплаве Fe-Se при температурах 700 и 1200 К и содержании селена между 50 и 60 ат. % было изучено [67]. В работе [70] парциальное давление сплава селена в диапазоне от 48,7 до 79,5 ат. % Se было

изучено при помощи ячейки Кнудсена и кварцевого манометра Бурдона. Для соединений, соответствующих формулам Fe_7Se_8 (53,33 ат. % Se) и Fe_3Se_4 (57,14 ат. % Se), были получены значения энтальпии и энергии Гиббса образования (Таблица 1.5). Скорость разложения FeSe , как и возгонка Se в интервале температуры до 1073 К (800 °С), определяется, помимо термической диссоциации FeSe , также его сублимацией.

Упругость пара FeSe при 1073 К (800 °С) не превышает 0,01-0,02 мм рт.ст. и описывается уравнением [73]:

$$\lg P(\text{мм рт.ст.}) = -8050/T + 5,77 \quad (1.8).$$

FeSe_2 и FeSe могут быть получены непосредственным сплавлением железа и селена в вакуумированных кварцевых ампулах [19, 74]. Соединение FeSe_2 можно синтезировать путем воздействия селеноводорода на FeCl_3 при темно-красном калении или длительным нагреванием FeSe .

Таблица 1.5 – Сведения об энтальпии и энергии Гиббса образования для соединений $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_x$

ат.% Se	$\Delta G_{f,973}^\circ$, кДж/моль	$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/моль	Литературная ссылка
50	-44,6	-90,4	[70]
53,33	-45,5	-40,8	[70]
	-41,7±1,7	-35,7±2,9	[71]
	–	-30,9±0,2	[72]
57,14	-43,5	-41,6	[70]
	-39,7±2,9	-36,8±3,8	[71]
	–	-30,2±0,2	[72]

Особый интерес вызывают исследования сверхпроводимости халькогенидов, которые выполнены на монокристаллических образцах. На сегодняшний день ученым удалось разработать методы выращивания монокристаллов сверхпроводящей фазы селенида железа. Наибольшую популярность получил метод выращивания из-под флюса KCl-NaCl [75, 76]. Ампула с Fe, Se и флюсом нагревалась до 1113 К (840 °С) и выдерживалась при

данной температуре в течение 30 часов для гомогенизации смеси. Далее препарат охлаждали со скоростью 0,3-0,5 К в час от 820 до 770 °С после чего извлекали препарат. Данный метод позволил получить небольшие монокристаллические образцы сверхпроводящей тетрагональной модификации FeSe с критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние порядка 37,6 К при давлении 8,9 ГПа, что на сегодняшний день уже не является рекордным показателем.

1.3 Система Fe-Zn

Изучение фазовой диаграммы бинарной системы Fe-Zn крайне важно для понимания структуры поверхности оцинкованной стали, поэтому до сих пор в мире ведутся активные исследования по получению новых сведений о равновесных фазах и их стабильных составах. При рассмотрении данной системы стоит отметить, что она содержит большое количество интерметаллических соединений.

Фазовая диаграмма состояния бинарной системы Fe-Zn была получена в ходе анализа большого количества работ [77, 78, 79]. Согласно диаграмме в системе Zn-Fe существуют следующие фазы: α , γ , Γ , Γ_1 , δ , ξ , η (Рисунок 1.7).

Линия солидус для объемноцентрированной кубической фазы α -Fe была определена в работах [79, 80]. В более поздних работах [79] было подтверждено существование γ -петли без минимума. Полученные в ходе компьютерного моделирования данные также хорошо согласуются с границами экспериментальных фаз 5,68-6,30 мас. % Zn при 1428 К (1155 °С) [81].

Согласно исследованиям [82] Γ -фаза является интерметаллическим соединением, которому приписывают состав, отвечающий формуле $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$. Она имеет кубическую объемноцентрированную решетку и образуется по перитектической реакцией (1.9) между α -Fe и жидким Zn:



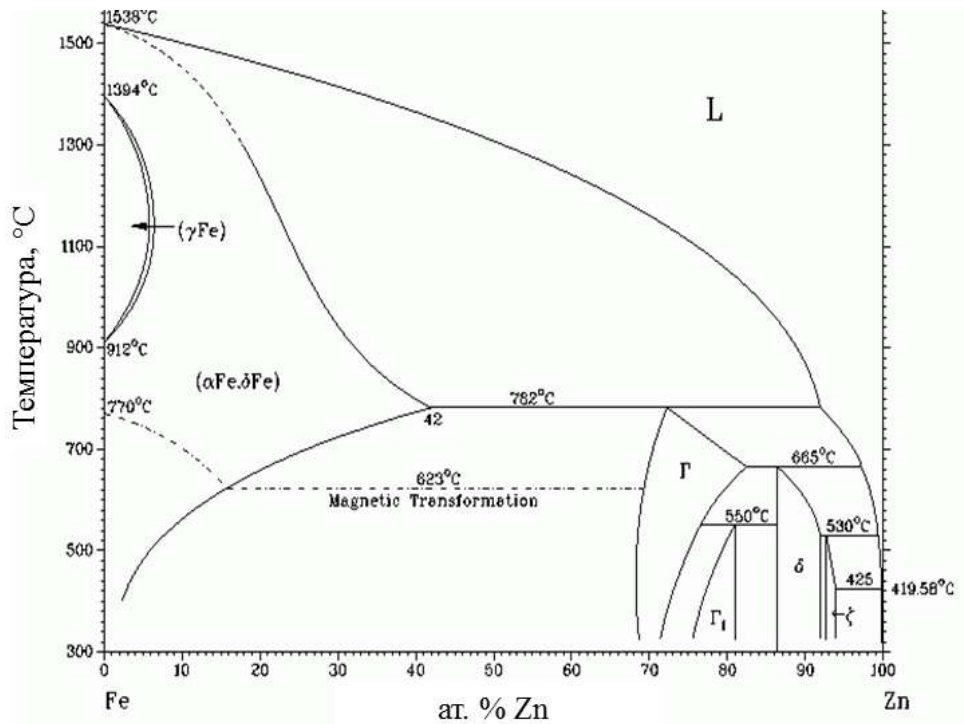


Рисунок 1.7. Диаграмма состояния бинарной системы Fe-Zn [63].

Позже в работах [84, 85] была найдена фаза Γ' , которая предположительно имеет состав $\text{Fe}_{10}\text{Zn}_{40}$. Фаза- Γ' кристаллизуется в кубической системе (ГЦК) с содержанием 17-19,5 мас. % Fe. В отличие от предыдущих фаз, она формируется путем взаимной реакции между двумя интерметаллическими фазами при температуре 823 K (550 °C):



Интерметаллическая ζ - фаза может быть стехиометрически определена как FeZn_{13} . Содержание Fe в этой фазе составляет около 5-6,2 мас. %. Она кристаллизуется в моноклинной системе в группе симметрии $C2/m$ [83] и образуется по перитектической реакции:



С повышением концентрации цинка в системе Fe—Zn наблюдается появление δ_1 -фазы с гексагональной решеткой, область гомогенности которой лежит в интервале концентраций 88,5—93,0 мас. % Zn. Стехиометрический состав δ_1 -фазы отвечает формуле FeZn_7 (11,5 мас. % Fe) [86].

При концентрациях Fe около 0,03 мас. % на диаграмме Fe-Zn находится

область существования η -фазы. Она представляет собой твердый раствор железа в цинке и имеет гексагональную решетку.

1.4 Тройная система Zn-Se-Fe

Согласно работам [88, 89, 90] максимальная растворимость железа в бинарной системе ZnSe была получена в процессе выращивания поликристаллического слитка методом Бриджмена под высоким давлением аргона и составила 22 мол. % Fe. Рентгенофазовый анализ показал, что во всем диапазоне концентрации сохранялась кубическая структура ZnSe, и параметр кристаллической решетки увеличивался с повышением концентрации железа [90]. Но столь высокое содержание примесных атомов абсолютно непригодно для получения лазерного материала, поскольку в процессе накачки системы наблюдается нежелательное концентрационное тушение. Однако и такие кристаллы с концентрациями железа порядка 10-20 мол. % нашли свое применение. Их используют в качестве полумагнитных полупроводников, у которых при воздействии магнитного поля может изменяться проводимость [91].

Достоверные сведения о фазовой диаграмме системы Zn-Fe-Se в литературе отсутствуют.

1.5 Функциональные материалы на основе легированных кристаллов селенида цинка

Номинально чистые кристаллы ZnSe (с чистотой 99,9999 мас.%) получают как *n*-, так и *p*-типа проводимости. Тип проводимости кристаллов зависит от способа их получения, наличия легирующих примесей, а также концентрации собственных избыточных компонентов. Так при наличии избыточного Zn кристаллы обладают *n*-типом, а при избытке Se *p*-типом проводимости. Нелегированные кристаллы обладают высоким удельным сопротивлением на уровне $\sim 10^{10}-10^{14}$ Ом·см, которое определяется концентрациями остаточных примесей. Достаточно высокое значение

эффективного атомного номера $Z_{\text{eff}} = 32$ и ширины запрещенной зоны селенида цинка $E_g = 2,734$ эВ (при 300 К) делают его перспективным материалом для создания рентгеновских детекторов не требующих охлаждения [90].

Легированные различными химическими элементами кристаллы ZnSe обладают уникальными характеристиками. Так, введение различных изовалентных примесей (ИВП) в кристаллическую решетку, позволяет получить материалы для создания инжекционных светодиодов (ZnSe:Mg), излучающих в сине-голубой области спектра, сцинтилляционных детекторов (ZnSe:Te(O)). Большой интерес вызывают кристаллы ZnSe легированные *d*-элементами: Cr^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Переходные металлы в кристаллическом селениде цинка позволяют создавать перестраиваемые лазеры для спектрального диапазона 2–5 мкм [49].

1.5.1 *Влияние легирующих элементов на функциональные свойства ZnSe*

В современной промышленности контролируемое введение легирующей добавки стало неотъемлемой частью многих технологий. В металлургии даже незначительное количество примеси, например, бора на уровне 0,001-0,02 мас.%, сильно влияет на конечные свойства получаемых сталей, а именно пластичность и износостойкость [92]. Так и в полупроводниковой промышленности легирование кристаллов для достижения необходимых характеристик стало общепринятой практикой.

Кристаллы ZnSe в зависимости от легирующей примеси могут быть использованы в совершенно различных областях: легирование переходными элементами приводит к образованию лазерной генерации возможности создания перестраиваемых твердотельных лазеров [3, 4, 94, 100], а значительное увеличение (5-20 мас. %) примеси придает им свойства разбавленных магнитных полупроводников [93], примесь кислорода или теллура делает кристаллы ZnSe отличным сцинтилляционным материалом [95].

Лазерный материал.

Анализы оптической плотности и фотолюминесценции, обуславливающие оптические переходы, показали, что переходные элементы, в частности железо, в кристаллах ZnSe занимают места в узлах цинка, принимая зарядовое состояние Fe^{2+} . Это предположение было подтверждено теоретическими расчетами энергетических состояний двухзарядных ионов переходных элементов в кристаллах селенида цинка [101, 103]. Однако, это утверждение является лишь частично верным, поскольку железо может занимать позиции и в междоузлии.

Проведенные исследования [103, 112] показали наличие зависимости оптической ширины запрещенной зоны в кристаллах легированных переходными металлами ZnSe от концентрации легирующих компонентов (Рисунок 1.8).

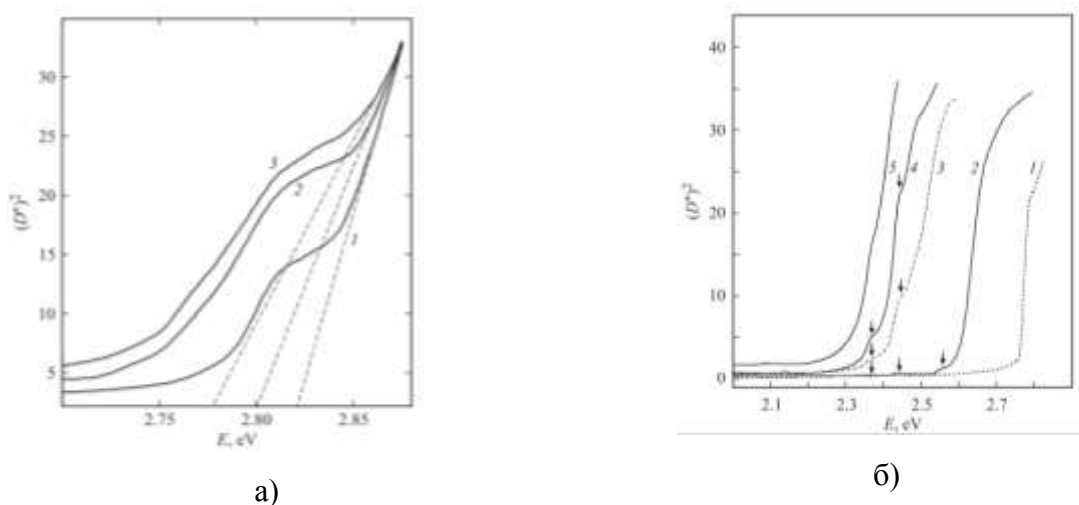


Рисунок 1.8. Спектры оптической плотности легированных кристаллов ZnSe: а) 1– $C_{Fe} = 0$ cm^{-3} ; 2– $C_{Fe} = 8 \cdot 10^{17} cm^{-3}$; 3– $C_{Fe} = 2 \cdot 10^{18} cm^{-3}$; б); (1) и по-разному легированных кобальтом кристаллов ZnSe: 2 — диффузия кобальта из металлического слоя в вакууме при 1173 К в течение 0,5 ч; (3–5) — отжиг кристаллов в порошкообразном кобальте в атмосфере аргона в течение 10 ч при 1173, 1223 и 1273 К, соответственно.

Авторами [106] выдвинуто предположение, что ионы переходных металлов (Ti, V, Cr, Fe, Co) и Ni, влияют на электропроводность кристаллов, путем внедрения в подрешетку цинка и генерации межузельных ионов Zn_i^+ , тем

самым изменяя концентрацию доноров.

Согласно периодической системе химических элементов, Fe^{2+} имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ (5D_4). В процессе легирования ионы железа располагаются в тетраэдрическом окружении Se. За счет спин-орбитального и электронно-колебательного взаимодействия, происходит расщепление уровня 5D на подуровни 5T_2 и 5E , которые характеризуются линией поглощения в средней ИК-области на 2,8 мкм (0,44 эВ) [113, 114] (Рисунок 1.9). У более высоких уровней спины ниже, чем у нулевого и первого возбужденных уровней, и это существенно снижает возможность значительного возбужденного поглощения на длинах волн накачки (Рисунок 1.10).

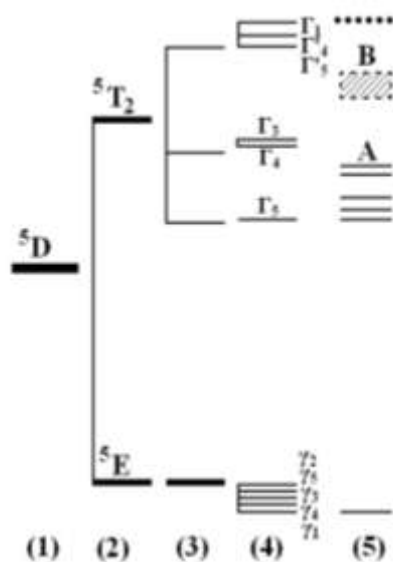


Рисунок 1.9. Структура энергетических уровней иона Fe^{2+} при снятии вырождения термина 5D (1) из-за взаимодействия с кристаллическим полем ZnSe (2), с учетом спин-орбитального взаимодействия первого (3) и второго (4) порядков, а также с учетом электронно-колебательного взаимодействия (5) [114].

Ионы Fe имеют меньшее расщепление кристаллического поля в соединениях $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ по сравнению с ионами Cr, что приводит к длинноволновому смещению полос поглощения и излучения (3,7-5,0 мкм) [115].

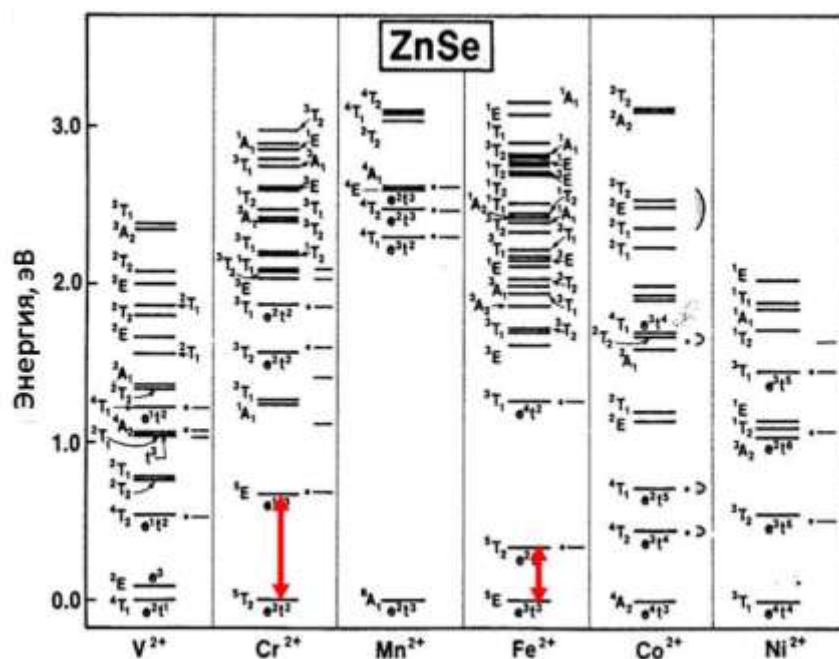


Рисунок 1.10. Расчетная мультиплетная структура для *d*-элементов в кристаллической структуре ZnSe со структурой сфалерита [105].

Сами спектры люминесценции имеют широкую полосу в диапазоне от 3,5 до 4,7 мкм и при повышении концентрации железа уширяются в длинноволновую область (Рисунок 1.11).

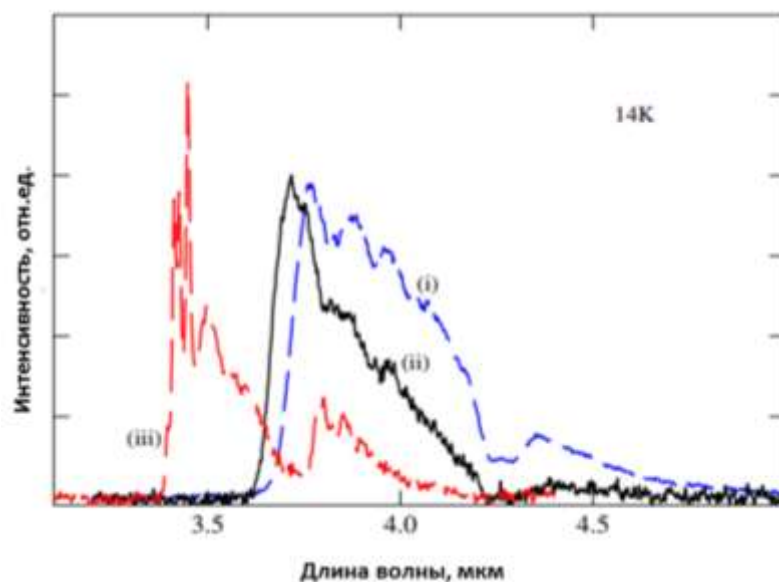


Рисунок 1.11. Спектры ИК-люминесценции образцов Fe:ZnSe при T = 14 K ((i) $C_{Fe} = 112 \cdot 10^{18} \text{ см}^3$ и (ii) $C_{Fe} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^3$); (iii) $C_{Fe} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^3$ для Fe: ZnS [107]).

При получении легированных кристаллов методом диффузного отжига, важной информацией является коэффициент диффузии примеси в данном

материале. В зависимости от растворимости и ионного радиуса элемента значение коэффициента диффузии для различных элементов будет варьироваться в широком диапазоне. Так в работе [37] были получены данные о предельной растворимости хрома и кобальта в кристаллическом селениде цинка при температуре 1127 К на уровне $2,9 \times 10^{-4}$ ($6,5 \times 10^{-3}$) моль Cr(Co)/моль ZnSe, соответственно. При этом данные хорошо согласуются с результатами других авторов [98, 99].

В [110] было выдвинуто предположение, что коэффициент диффузии для переходных металлов в кристаллической решетке селенида цинка при $T=1219$ К изменяется согласно:

$$D_{Fe} < D_{Co} < D_{Ni} < D_{Cr}$$

Но анализ литературных данных показал, что коэффициенты диффузии для никеля при различных температурах выше, чем у хрома (Таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Коэффициенты диффузии *d*-элементов в монокристаллическом ZnSe (сфалерит) при различных температурах.

Температура, К	Коэффициент диффузии, см ² /с				Литературная ссылка
	Cr	Co	Fe	Ni	
1173		$1,5 \cdot 10^{-10}$		$4,5 \cdot 10^{-8}$	[104]
1179	$4,06 \cdot 10^{-9}$				[105]
1220 1225			$1,0 \cdot 10^{-10}$ $2,1 \cdot 10^{-10}$ [для ориентации (110)] $1,0 \cdot 10^{-10}$ [для ориентации (100)] $2,4 \cdot 10^{-10}$ [для ориентации (111)]	$7,0 \cdot 10^{-7}$	[106] [109]
1268			$4,4 \cdot 10^{-10}$ [для ориентации (100)] $4,7 \cdot 10^{-10}$ [для ориентации (111)]		[109]
1273	$5,4 \cdot 10^{-10}$		$7,95 \cdot 10^{-10}$		[111]

Стоит отметить, что в работе [109] авторам удалось исследовать

зависимость коэффициента диффузии железа от кристаллографической ориентации пластин ZnSe. Было показано незначительное изменение термической диффузии при температурах выше 1220 К от кристаллографической ориентации кристалла.

Сцинтилляционный материал.

Если при рассмотрении легированного ZnSe используемого в качестве лазерного материала особое внимание уделялось коэффициентам диффузии, однородности распределения примеси, поиску оптимальных концентраций легирующего компонента, то для детекторных материалов важными характеристиками являются интенсивность рентгенолюминесценции (световыход), время затухания люминесценции, энергетическое разрешение и радиационная стойкость кристаллов [116].

Среди широкого выбора сцинтилляционного материала ZnSe:Te занял особое место, поскольку он позволяет реализовать оптимальное сочетание испускаемого и регистрируемого сигнала для создания детекторов типа «сцинтиллятор-фотодиод» (Рисунок 1.12).

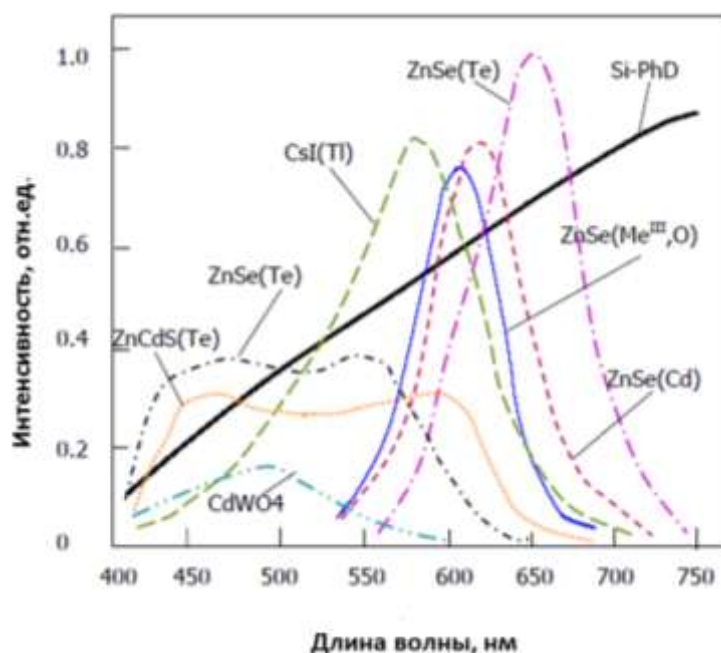


Рисунок 1.12. Спектры излучения для сцинтилляторов на основе A^2B^6 [118].

Изовалентные примеси (ИВП) можно разделить на два типа: первые

формируют в зоне локальные одиночные состояния, а вторые участвуют в формировании разрешенных зон, т.е. формируют непрерывный ряд твердых растворов. Легирование теллуридом кристаллов ZnSe, вследствие существенных различий в атомных и ионных радиусах Se и Te, сопровождается локальным искажением кристаллической решетки и локализацией дырки в окрестности замещенного атома, все это приводит к генерации новых СТД [117] (Рисунок 1.13).

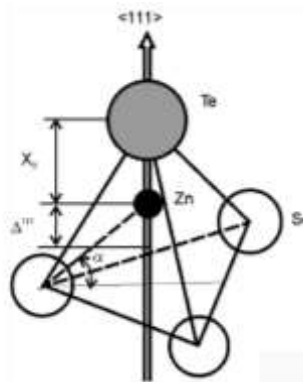


Рисунок 1.13. Смещение атома Zn в структуре ZnSe при легировании ИВП [117].

Величина уровня послесвечения сцинтиллятора определяет динамический диапазон чувствительности, как детектора, так и интроскопической системы в целом. Поэтому длительное послесвечение является нежелательной характеристикой любого сцинтилляционного материала. Спектр люминесценции ZnSe:Te характеризуется широкой полосой в области 600–650 нм (оранжево-красное свечение) с временем релаксации $\tau = 6,5 \pm 0,5$ мкс и максимумом излучения на 640 нм [119]. Для достижения таких времен релаксации, выращенные расплавленным методом кристаллы, отжигают в парах Zn при температурах ~ 1273 К. Такая обработка ведет к увеличению концентраций вакансии по Френкелю $[V_{Zn}Zn_i]$, повышению вероятности образования рекомбинационного центра и росту интенсивности полосы люминесценции при $\lambda = 640$ нм. Этот этап является неотъемлемой частью процесса получения материала детекторного качества. При этом в [120] было отмечено, что введение избыточного цинка непосредственно в исходную шихту не приводит к

формированию необходимых центров рекомбинации, а напротив препятствует образованию $[Zn_iV_{Zn}Te_{Se}]$ и приводит к формированию Se_i и V_{Se} , которые создают в запрещенной зоне глубокие донорные уровни с энергией $E=0,3-0,45$ эВ.

1.5.2 Способы получения легированных кристаллов ZnSe

Введение контролируемой концентрации легирующей примеси является трудоемкой и достаточно сложной задачей. Для создания перестраиваемых лазеров в спектральном диапазоне 1-6 мкм широкое применение получили кристаллы ZnSe, легированные ионами *d*-элементов. Данные лазерные материалы используются для экологического контроля загрязнений окружающей среды, а также в различных медицинских и специальных целях [121–125].

Внедрение легирующих ионов в кристаллическую решетку может проводиться как непосредственно в процессе роста [126], так и из паровой фазы с использованием физического или химического транспорта [130]. Другим вариантом является выращивание номинально чистого кристалла ZnSe последующим термо-диффузным легированием. При этом нелегированный кристалл может быть выращен разными методами: из расплава; из растворов в расплаве; из газовой фазы с использованием химического или физического транспорта, а пленка легирующего металла наносится на поверхность кристалла электронно-лучевым испарением, вакуумно-термическим напылением или в результате импульсного лазерного нагрева в вакууме.

Однако многие способы имеют принципиальные технологические ограничения, которые не позволяют получать материал, обладающий сочетанием всех требуемых свойств. Причинами могут быть как фундаментального характера (рост из расплава на границе области гомогенности, изменение коэффициента распределения по длине неоднородно охлаждаемой були), так и технологического характера (контроль над нестехиометрией растущего кристалла, недостаточно высокая оптическая однородность кристаллов).

Поскольку выходные характеристики лазера зависят от качества лазерной

среды, ее химического состава и структуры, то совершенствование процессов получения легированных кристаллов остается актуальной задачей современного производства.

Большое распространение при выращивании как легированных, так и нелегированных полупроводниковых кристаллов получил метод Бриджмена [96, 128, 129]. Поликристаллическую шихту ZnSe помещают в автоклав и нагревают до температуры 1873 К (1600 °С) до полного проплавления под давлением инертного газа 2-20 МПа. Затем контейнер с расплавом перемешают через зону с температурным градиентом 10-20 К/см. Первые образцы номинально чистого ZnSe из расплава были выращены Фишером в 1960 году [127]. При вертикальном перемещении монокристаллы селенида цинка могут расти как на затравку, так и за счет спонтанного зарождения на дне контейнера (коническая форма дна) (Рисунок 1.14). При выращивании легированных монокристаллов следует учитывать коэффициент разделения примесей, а также факторы влияющие на его изменение, включая чистоту легирующего компонента.

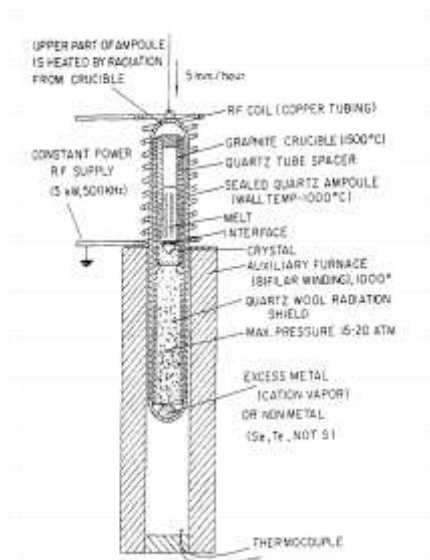


Рисунок 1.14. Метод роста Бриджмена под регулируемым давлением в кварцевой ампуле [127].

В работе [126] авторами был выращен кристалл ZnSe:Cr^{2+} диаметром 40 мм в многозоной печи методом Бриджмена при давлении аргона выше 1,5 МПа.

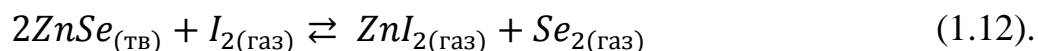
Полученные кристаллы по данным МС-ИСП имели достаточно равномерное распределение хрома по кристаллу $3,8 \cdot 10^{17} - 3,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что объясняется близкими к единице коэффициентом распределения хрома и близкими температурами плавления ZnSe (1798 К) и CrSe (1768 К). Данным методом авторам удалось получить лазерный материал с дифференциальной эффективностью по поглощенной мощности выше 60 %.

Главные преимущества расплавного способа заключаются в простоте оборудования, возможности получения крупных (диаметром до 200 мм) кристаллов, возможности создания контролируемых условий (температура, давление, состав газовой атмосферы) и проведения низкотемпературного отжига получаемых кристаллов. Последний прием довольно часто используется для повышения степени однородности легирующей примеси по объему кристалла. Однако, достаточно высокая температура плавления (1798 К) и высокие давления паров собственных компонентов, вызывают затруднения при выращивании данным способом. Кроме того, наличие полиморфного перехода «вюрцита – сфалерит» приводит к формированию двойников во время роста из конгруэнтного расплава, что затрудняет получение кристаллов ZnSe с высоким структурным совершенством.

Одним из перспективных технологий получения легированных лазерных кристаллов является метод выращивания из газовой фазы. Этот метод удобен тем, что позволяет фиксировать заданное отношение концентрации примеси и основного материала. Данный метод роста легированных кристаллов ZnSe можно разделить на химический транспорт паров (CVT- Chemical Vapor Transport), физический транспорт паров (PVT- Physical Transport of Vapors) и осаждение из паровой фазы в результате протекания химической реакции (CVD- Chemical Vapor Deposition).

В методе химических транспортных паров (CVT) в качестве транспортного реагента могут выступать различные газы: гелий, аргон, йод и т.д., а условия синтеза напрямую зависят от легирующей примеси.

В работе [130] для получения кристаллов ZnSe легированных Cr, Yb, Gd в качестве транспортного агента использовани элементарный йод. Синтез протекал согласно реакции 1.12:



Небольшие кристаллы для исследования характеристик материалов были получены в кварцевых ампулах, после извлечения проводилась обработка поверхности кристаллов от остатков йода при помощи помывки в кипящем этаноле. Стоит отметить, что все кристаллы содержали йод в качестве примеси, что сказывалось на характеристиках полученного материала.

Авторам работы [131] удалось получить при росте на затравку PVT-методом с применением в качестве транспортного реагента – гелия, кристаллы ZnSe:Fe, ZnSe:Cr, CdSe:Cr, CdSe:Fe и CdS:Cr с уровнем концентрации легирующей примесив диапазоне 10^{17} — 10^{18} см⁻³ (Рисунок 1.15). Рост кристаллов осуществлялся из различных источников ZnSe (CdSe, CdS) и CrSe (FeSe).

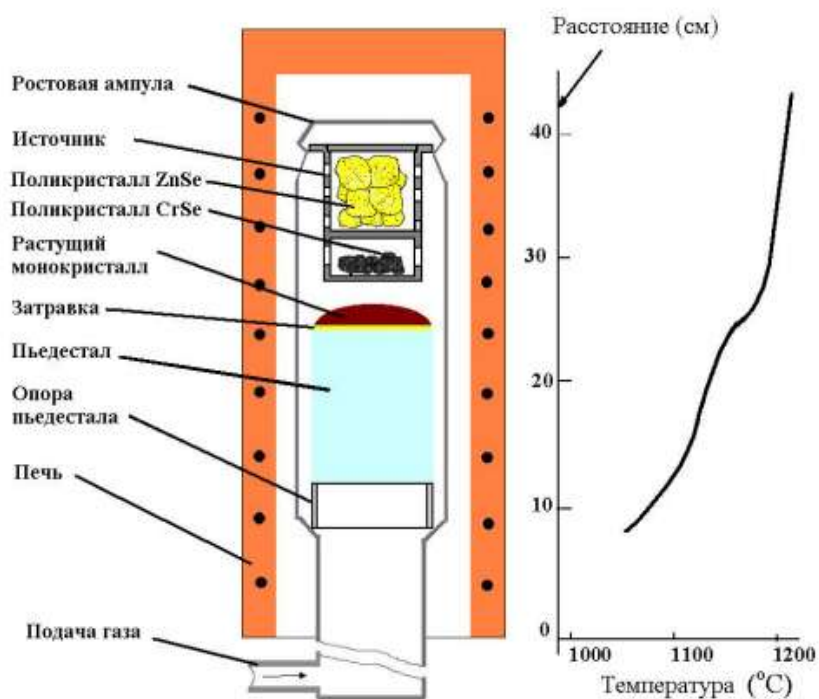


Рисунок 1.15. Схема выращивания кристаллов халькогенидов, легированных ионами переходных металлов PVT-методом, на примере Cr:ZnSe [131].

Непрерывный поток гелия захватывал вещества и переносил их в область

формирования кристалла. Градиент температур позволял осадить вещество на поверхность затравки, формируя будущий кристалл. Полученные кристаллы не содержали двойников и обладали высокой оптической однородностью (Рисунок 1.16).

Исследование лазерных характеристик проводили на активных элементах ZnSe:Fe длиной 10 мм с поперечным сечением 17×10 мм. Лазер с данными активными элементами имел выходную энергию ~ 0,2 Дж с при КПД ≈ 43% при 77 К.

Основными недостатками метода являются сложности в достижении однородного распределения примеси по кристаллу и получение сильно легированных монокристаллов, а так же контроль примеси при использовании двух и более допантов.

Подобная техника выращивания кристаллов так же использовалась для получения кристаллов твердых растворов [131].

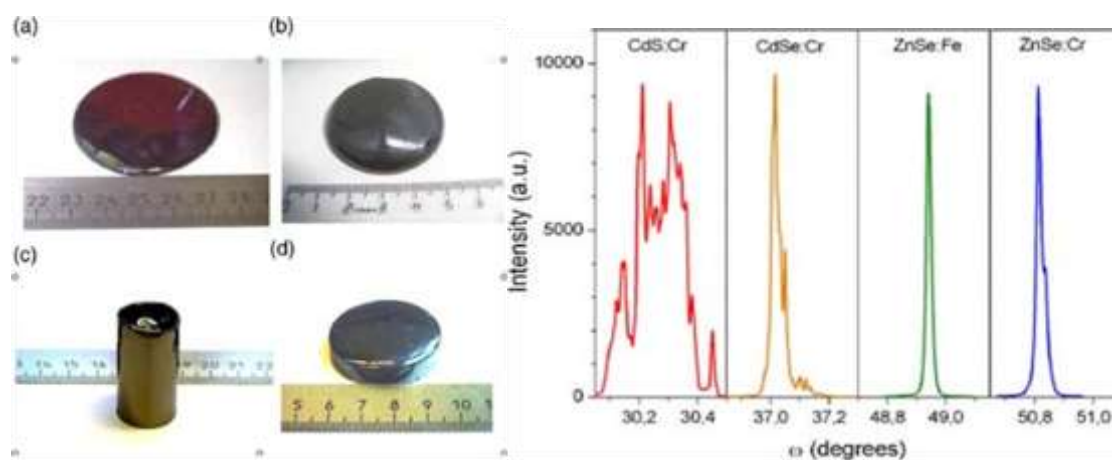


Рисунок 1.16. Легированные кристаллы, полученные PVT-методом [131]: ZnSe:Cr (a), ZnSe:Fe (b), CdSe:Cr (c) и CdS:Cr (d) и их кривые качания.

PVT – метод аналогичен CVT. Он основан на пересублимации соединений, поэтому имеет некоторые преимущества над методами роста из расплава:

- 1) низкая температура выращивания;
- 2) высокая степень очистки в результате различий давлений паров собственных компонентов и примесей;
- 3) наибольшая морфологическая стабильность межфазных границ твердой

– паровой фаз.

Кристаллы селенида цинка легированные хромом были получены PVT методом в горизонтальной и вертикальной модификации метода [132]. Исходный материал CrSe (99,5% от Alfa Inc.) подвергали термообработке путем отжига при температуре 1123 К (850 °С) в динамическом вакууме в течение 2 часов, а затем отжигали при 1173 К (900 °С) в течение 31 дня. Смесь из ZnSe (класс ВЧ) и термически обработанного CrSe, загружали в ампулы и вакуумировали до остаточного давления 10^{-6} мм рт.ст. Для удаления оксидов с поверхности веществ проводили отжиг при давлением водорода 0,5 атм и температуре 1273 К (1000 °С) в течение 30 мин. После отжига и вакуумирования ампулу с препаратом помещали в трехзонную горизонтальную или вертикальную печь. Центральная зона обеспечивала тепловой максимум, который поддерживался примерно на 10 К выше, чем температура зоны с шихтой (источник), в то время как изотермическая холодная зона поддерживалась примерно на 120 К ниже, чем источник. Первоначально конический наконечник ампулы располагался в области центральной зоны. Печь передвигалась к источнику в ходе чего происходило зарождение кристалла, когда конический кончик перемещали в холодную зону, наступало состояние пересыщения. Общее количество и состав исходного материала вместе с параметрами роста для каждой ампулы приведены в Таблица 1.7.

Таблица 1.7 – Условия роста легированных кристаллов ZnSe PVT-методом [132].

Условия роста	ZnSe-36 (горизонтальная)	ZnSe-37 (горизонтальная)	ZnSe-38 (вертикальная)
Количество шихты (г)	8,5153	8,6345	8,9307
Состав шихты ($Zn_{1-x}Cr_x$)Se	0,0367	0,0209	0,0382
Температура на источнике (°С)	1140	1140	1150
Градиент в печи	13,5	20	14

Условия роста	ZnSe-36 (горизонтальная)	ZnSe-37 (горизонтальная)	ZnSe-38 (вертикальная)
(°C/см)			
Скорость перемещения ростовой ампулы, (мм/день)	2,17	1,92	1,87
Время отжига, день	4,2	8,3	9,4

Авторы [132] отметили, что скорость роста легированных кристаллов немного ниже, чем нелегированных образцов. Также различались и механизмы роста в горизонтальной и вертикальной модификации печи. Для горизонтального варианта характерен ступенчатый рост, а для вертикального – двумерное зародышеобразование.

Термическая диффузия группы переходных металлов (Cr, Fe, Co, Ni) уже давно изучается и активно используется для получения легированных кристаллов $A^{IV}B^{VI}$. Первым этапом термической диффузией считается нанесение металлической пленки переходных элементов на поверхность кристалла с использованием импульсного лазерного осаждения, вакуумного термического осаждения или магнетронного распыления. На втором этапе происходит отжиг в герметичных вакуумированных ампулах при температуре 900-1100 °C в течение 5-20 дней. Легирующий компонент может вводиться в кристалла из паровой фазы, формируемой как из элементарных Cr, Fe, Co, Ni, так и из соединений CrS, CrSe, FeSe. Конкретные детали процесса термодиффузии приведены в [102, 112].

Метод термической диффузии по сравнению с ростом легированных кристаллов более прост в исполнении. При этом данный метод обладает рядом недостатков: трудно изготовить кристаллы с заранее заданной концентрацией легирующей примеси, получить равномерное легирование, создать большие градиенты концентрации, предотвратить деградацию оптического качества кристаллов из-за сублимации подрешеток Zn и Se, необходимость проведения

длительных отжигов (Рисунок 1.17). Поэтому подготовка крупногабаритных образцов с гомогенным распределением ионов и низкими оптическими потерями требует специальных технологических схем. При этом существует возможность разделения технологического процесса на две, относительно независимые стадии, что повышает стабильность технологического процесса.

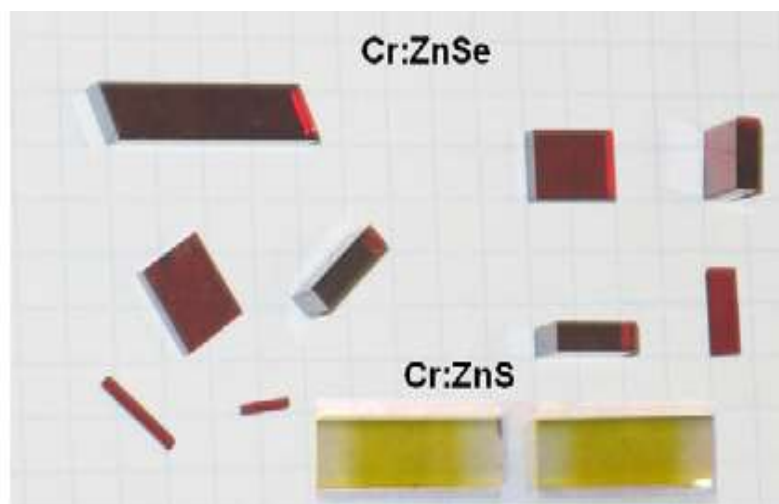


Рисунок 1.17. Термодиффузионные легированные кристаллы Cr: ZnSe и Cr: ZnS. Кристаллы Cr: ZnS с нелегированными концами были изготовлены направленной диффузией активных ионов в кристалле [120].

Метод газовых потоков нашел широкое применение при выращивании кристаллов, легированных высококипящими примесями, поскольку уровень легирования в данном случае задается потоком транспортного реагента через испаритель. При работе с легколетучими примесями транспортный газ захватывает большое количество примеси, что приводит к необходимости последующего разбавления газовой смеси до необходимой концентрации. Все это усложняет технологический процесс.

На сегодняшний день широкую популярность получил метод химического осаждения (CVD). Отличительной особенностью метода является непосредственный синтез селенида цинка согласно следующим реакциям:





где Hal = Br, Cl и R = C_nH_{2n+1}, n = 1, 2, 3.

В работе [133] использовали CVD-метод с последующей барометрической обработкой для получения легированных железом пластин селенида цинка лазерного качества. Авторы впервые продемонстрировали возможность введения ионов допанта в процессе химического осаждения объемных пластин селенида цинка из газовой фазы. Рост проводили на монокристаллическую затравку. В качестве летучего соединения железа был выбран хлорид железа (II). Подача паров FeCl₂ в реактор осуществлялась потоком газа-носителя Ar одновременно с подачей пара Zn и газообразного H₂Se. В образцах отсутствовала однородность: концентрация железа увеличивалась к месту ввода потока носителя с железом. За 40-50 часов авторам удалось получить пластины толщиной 4 мм с концентрацией железа (5-7)·10¹⁸ см⁻³. Последующая барометрическая обработка (горячее изостатическое прессование - HIP) при давлении 100 МПа и температуре 1523 К (1250 °С) в течений 34 часов позволила снизить оптические потери и увеличить коэффициент пропускания.

Серия экспериментов показала перспективность использования таких образцов в качестве активных элементов ZnSe:Fe²⁺ лазера.

В патенте [134] авторы оптимизировали технологию создания активных лазерных элементов, найдя подходящие условия диффузионного отжига: давление от 90 МПа до 200 МПа, температура от 1373 К (1100 °С) до 1623 К (1350 °С). Позволяющие получать многослойные структуры легированного селенида цинка CVD-методом с последующим диффузным легированием.

Авторы патента [135] наносили пленку легирующих компонентов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) при помощи импульсного лазерного напыления. Для ускорения диффузии противоположную сторону от легированной поверхности пластинки ZnSe наносилась алюминиевая или серебрянная пленка. Далее к пленкам подводилась разность потенциалов с напряженностью

электрического поля до 30 кВ/см. Одновременно с этим проводился отжиг при температурах от 1103-1373 К (830-1100 °С) в течении 3-20 дней (Рисунок 1.18). Такой подход позволил снизить время отжига, но приводил к загрязнению образцов алюминием или серебром, что впоследствии могло сказаться на конечных характеристиках активных элементов. В результате изготовленные кристаллы толщиной до 7 мм оказались равномерно легированными хромом и имели низкие потери рассеяния 1-2 % на 1 см для образцов с концентрацией хрома $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

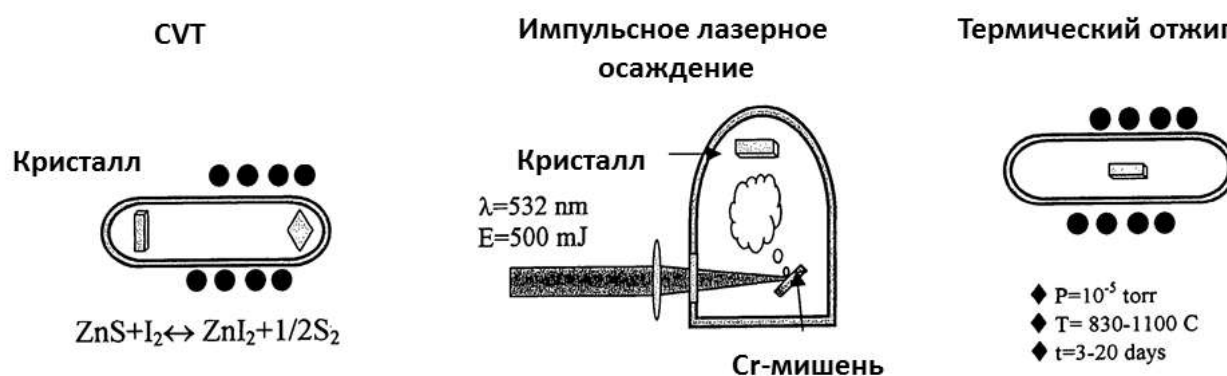


Рисунок 1.18. Схема последовательности операции получения ZnSe:Cr [135].

Лазерная керамика на основе ZnSe

Современное оборудование позволяет получать не только кристаллические лазерные элементы, но также создавать керамические изделия, обладающие рядом своих преимуществ: передовая керамическая обработка, обеспечивающая доступное массовое производство; однородность распределения легирующего компонента; создание различного дизайна лазерных элементов.

Впервые лазерная активная керамика на ZnSe:Cr была представлена в [136, 137]. Керамика ZnSe:Cr была получена с использованием порошковой подготовки и многоступенчатым процессом нагрева и прессования. Образцы для горячего прессования изготавливали путем смешивания чистого ZnSe и предварительно приготовленной смеси ZnSe-CrSe (1 мол. %). Эта смесь содержала частицы размером менее 10 мкм. Перед горячим прессованием

образцы сначала обрабатывали при комнатной температуре под давлением 60 МПа. Затем полученные с различными концентрациями CrSe образцы подвергались горячему прессованию при 1400-1500 К и осевом сжатии до 350 МПа. После 10-15 минут спекания образцы охлаждали до комнатной температуры. Первая генерация лазерной керамики на основе ZnSe:Cr была продемонстрирована в работах [136, 137]. В режиме с переключением с усилением при возбуждении излучением Nd:YAG-лазера (1908 нм) была достигнута эффективность 5 % и максимальная выходная энергия 2 мДж [136]. В режиме непрерывной генерации была достигнута максимальная выходная мощность 0,25 Вт при 20 % эффективности поглощенной мощности Er-волоконного лазера [137], что сильно уступает эффективности кристаллических образцов. Возможно, в качестве альтернативы лазерная керамика найдет свою нишу за счет простоты изготовления элементов, разнообразия форм и масштабирования. Однако оптическое качество получаемого керамического материала по-прежнему остается недостаточным для создания эффективных лазеров.

1.6 Выводы из обзора литературы

В настоящее время кристаллы ZnSe, легированные ионами переходных металлов, являются перспективным материалом для создания активных сред перестраиваемых твердотельных лазеров, а введение изовалентных примесей в ZnSe делает его прекрасным сцинтилляционным материалом.

Кристаллы ZnSe:Fe²⁺ представляют большой интерес, обусловленный целым рядом их достоинств: возможность плавной перестройки частоты генерации лазера в широком спектральном диапазоне, получения высокого КПД, а также генерация лазерного излучения в импульсном и непрерывном режимах. Широкие полосы поглощения упрощают выбор источников накачки лазеров. При этом анализ научной литературы показал, что, несмотря на столь большой интерес к соединениям системы Zn-Se-Fe, до сих пор не существуют

полных и достоверных сведений о фазовой диаграмме тройной системы Zn-Se-Fe [87]. Большой спрос на данные материалы ведет к активному развитию и совершенствованию технологий выращивания кристаллов, позволяющих получать высококачественный материал с заданными характеристиками. Во всем мире ведется поиск наиболее оптимального и эффективного метода получения данного материала. Среди последних разработок особое внимание стоит уделить CVD-методу с последующей барометрической обработкой, поскольку именно этим методом удалось получить активные лазерные элементы с высокими показателями дифференциального и полного КПД при комнатной температуре.

Кристаллы ZnSe:Te как сцинтилляционный материал уже широко применяется в устройствах неразрушающего контроля для анализа присутствия взрывчатых и отравляющих веществ. В литературе достаточно подробно описаны механизмы дефектообразования, найдены способы повышения качества и функциональных характеристик производимых сцинтилляционных кристаллов. Но к сожалению, в работах часто не упоминают примесную чистоту получаемых кристаллов, которая с большой вероятностью отличается от первоначально взятой шихты. Ввиду отсутствия этих сведений, выдвигать предположения о механизмах дефектообразования становится затруднительным.

В виду отсутствия данных о диаграммах фазовых равновесий тройной системы Zn-Se-Fe, а также согласованных данных о растворимости железа в ZnSe и достоверных сведений о влиянии примесей и избыточных компонентов на формирование собственных точечных дефектов в *s*-ZnSe, проведение таких исследований становится актуальным для получения фундаментальной информации, необходимой для разработки физико-химических основ технологии материалов с улучшенными функциональными свойствами.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материалы и реактивы

В настоящей работе были использованы реактивы и материалы, приведенные в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Материалы и реактивы

Наименование	Квалификация	Марка/ГОСТ/ТУ	Примечание
CVD-кристалл ZnSe:Fe			Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН, г. Нижний Новгород
Кристаллический ZnSe:Te			Производство АО «НИИ Материаловедения», г. Зеленоград
Элементарный селен (Se)	ОСЧ 17-3	ТУ 6-09-2521-77	
Карбонильное железо (Fe)	ОСЧ 6-2	ТУ 6-09-05808009-262-92	
Азотная кислота HNO ₃	ОСЧ 18-4	ГОСТ 11125-84	
Бром Br ₂	Ч	ГОСТ 4109-79	
Спирт метиловый CH ₃ OH	ОСЧ		Продукция компании MERCK
Ацетон CH ₃ COCH ₃	ОСЧ	СТП ТУ COMP 2-001-06	Продукция компании MERCK
Муравьиная кислота CH ₂ O ₂	ОСЧ		Продукция компании MERCK
Толуол C ₆ H ₅ CH ₃	ОСЧ 22-5	ТУ 2631-002-29483781-05	для спектроскопии
Вода бидистиллированная		ГОСТ 6709-72	
Фольга алюминиевая пищевая		ГОСТ 745-2003	
Кварцевое стекло	ОСЧ	Марка КС-1 ТУ 21-23-238-88	
Аргон газообразный	ВЧ	ГОСТ 10157-79	

2.2 Методика исследования области гомогенности нестехиометрического селенида цинка, легированного железом

2.2.1 Подготовка препаратов $ZnSe$, $Fe_{1-x}Se_x$

Подготовка ампул

Отжиги нестехиометрического препарата $ZnSe$ проводили в ампулах из кварцевого стекла (ТУ 5932-014-00288679-01) с различным диаметром, в зависимости от поставленной экспериментальной задачи.

Подготовку ампул проводили по следующим этапам:

1. Механическая чистка внутренней и внешней поверхности ершиком с использованием ПАВ для удаления загрязнений.
2. Промывка водопроводной водой.
3. Промывка в кипящей азотной кислоте (х.ч.) в течение 20-25 мин.
4. Многократная промывка бидистиллированной водой (не менее 5 раз).
5. Высушивание в сушильном шкафу, затем вакуумирование до давления остаточных газов не менее 10^{-2} Па при помощи вакуумного поста и последующий полирующий отжиг кислородно-пропановой.

Внутреннюю поверхность ампул для синтеза препаратов, проводимых при температурах выше 1000 К, графитизировали пиролизом ацетона марки «ОСЧ» (СТП ТУ СОМР 2-001-06), что позволяло предотвратить диффузию кислорода через стенки ампулы.

При работе с высокочистыми веществами требуется тщательная подготовка всего используемого инструмента, поэтому для загрузки различных порошкообразных препаратов использовались индивидуальные кварцевые воронки.

Препарат $ZnSe$

Исходный кристаллический $ZnSe$ был предоставлен Институтом химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятовых РАН (г. Нижний Новгород), полученный CVD-методом [138].

Кристаллические слитки $ZnSe$ во избежании поверхностного окисления

измельчали в агатовой ступке в боксе под атмосферой аргона марки «ВЧ» до частиц со средним размером 20 ± 10 мкм (Раздел 2.2.1) по данным гранулометрического анализа (ANALYSETTE 22 NanoTec plus Fritsch, Germany). Полученный препарат хранили в боксе с атмосферой аргона.

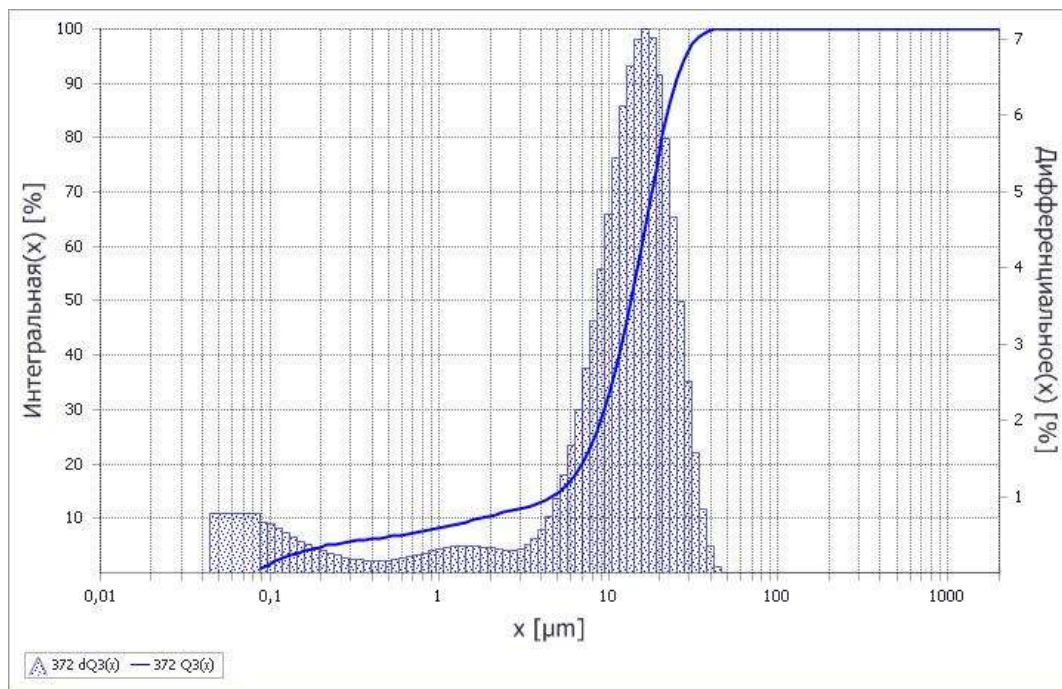


Рисунок 2.1. Результаты гранулометрического анализа препарата ZnSe.

Чистота препарата по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (NexION 300D, Perkin Elmer Inc.) была не хуже, чем 5N (Таблица 2.2), без учета газообразующих примесей.

Таблица 2.2 – Результаты анализа примесной чистоты ZnSe методом МС-ИСП производства ИХВВ РАН.

Элемент	мас.%	Элемент	мас.%	Элемент	мас.%
Li	< 5,09E-05	Nb	1,55E-05	Ho	8,43E-09
Be	< 2,23E-09	Mo	< 1,20E-04	Er	1,21E-08
B	< 6,00E-04	Ru	< 2,23E-09	Tm	1,22E-07
Na	3,48E-05	Rh	< 2,23E-09	Yb	< 2,23E-09
Mg	2,93E-04	Pd	< 2,23E-09	Lu	3,93E-09
Al	2,83E-05	Ag	2,28E-06	Hf	< 5,80E-08
Si	< 1,08E-04	Cd	7,90E-05	Ta	4,29E-09
K	< 3,65E-04	In	3,85E-06	W	< 1,44E-06
Ca	< 2,07E-05	Sn	< 3,30E-06	Re	< 2,23E-09
Sc	< 2,23E-09	Sb	< 4,28E-07	Os	< 2,23E-09

Элемент	мас.%	Элемент	мас.%	Элемент	мас.%
Ti	8,72E-06	Te	2,87E-06	Ir	< 2,18E-06
V	1,01E-07	Cs	< 1,61E-07	Pt	< 5,26E-07
Cr	< 2,73E-06	Ba	< 3,51E-06	Au	< 3,12E-08
Mn	< 5,05E-06	La	< 8,70E-08	Hg	< 8,34E-07
Fe	< 1,61E-05	Ce	1,12E-07	Tl	2,89E-08
Co	< 5,71E-07	Pr	< 1,12E-08	Pb	< 6,16E-07
Ni	< 3,66E-05	Nd	< 2,23E-09	Bi	< 5,00E-07
Cu	3,99E-04	Sm	3,32E-07	Th	< 2,23E-09
Rb	< 1,23E-06	Eu	2,52E-07	U	< 2,23E-09
Sr	< 2,23E-09	Gd	< 2,83E-07		
Y	1,98E-07	Tb	2,48E-08	Σ	99,99901

Синтез FeSe

Синтез селенида железа (FeSe) проводили непосредственным сплавлением элементарных Fe и Se в ампулах из кварцевого стекла с графитизированными стенками. В ампулу загружали элементарные Se и Fe в мольном отношении 1,2:1, затем вакуумировали до давления остаточных газов $\sim 0,013$ Па и герметично запаивали. При синтезе точность поддержания температуры была не хуже ± 1 К [140]. Температура и время синтеза составили 1173 К и 10 суток, соответственно. После синтеза ампулу медленно охлаждали до 773 К, а затем закаливали в холодной воде. Полученный препарат представлял собой поликристаллический спек. Спек измельчали в агатовой ступке под атмосферой инертного газа, затем порошок загружали в ампулу для повторного отжига в тех же условиях. Данная операция способствовала гомогенизации препарата FeSe. Фазовый состав полученных образцов проводили при помощи рентгеновского дифрактометра EQUINOX 2000 (France) ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение) (Таблица 2.3, Рисунок 2.2).

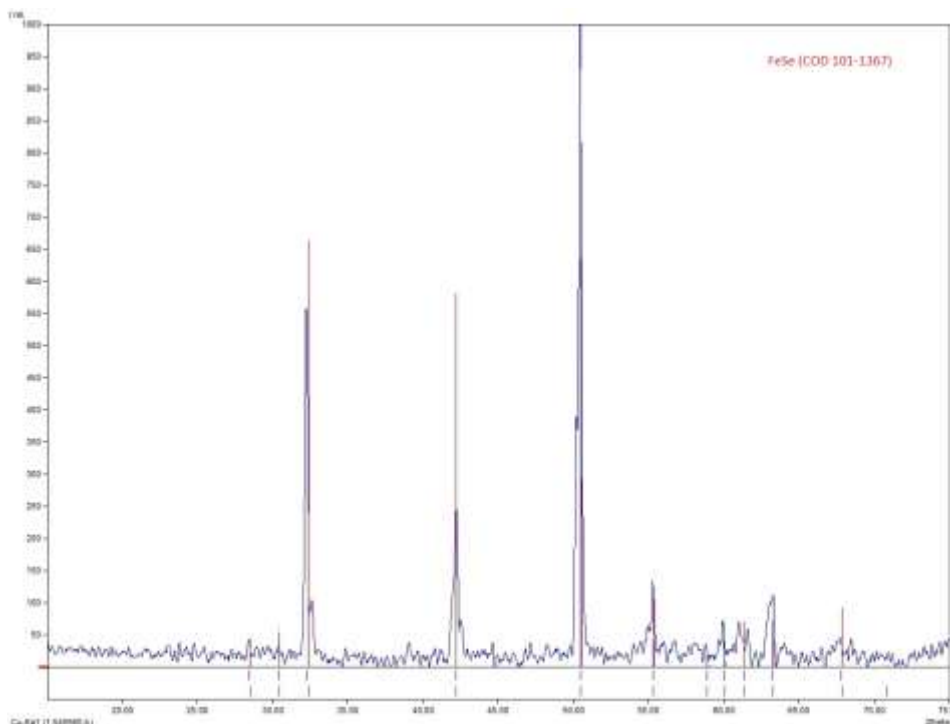


Рисунок 2.2. Рентгенограмма синтезированного препарата FeSe.

Таблица 2.3 – Результаты РФА синтезированного препарата FeSe.

Параметры	Экспериментальные данные	Справочные данные COD-101-1367
a=b, нм	0,3612(3)	0,3610
c, нм	0,5877(9)	0,5870
$\alpha=\beta, \gamma$	90, 90, 120	90, 90, 120

2.2.2 Методика синтеза нестехиометрического селенида цинка легированного железом в условиях моно- и бивариантного равновесий

Исследования растворимости легирующего компонента в нестехиометрическом селениде цинка проводили в условиях моно- и бивариантных равновесий. Для проведения исследований использовали ампулы следующей конструкции (Рисунок 2.3).

При исследовании моновариантных равновесий ампула с препаратами находилась практически в изотермических условиях: препарат ZnSe был на 2-3 К перегрет относительно гетерофазной смеси и чистого компонента (Рисунок 2.3, а).

При исследовании бивариантных равновесий ампулы находились в

градиенте температур: температура компонента Se (Zn) задавала парциальное давление пара в условиях бивариантного равновесия (Рисунок 2.3, б). Температура гетерофазной смеси была на 1-2 К ниже температуры синтезируемого нестехиометрического легированного ZnSe и предотвращала попадание второй фазы в синтезируемый препарат. Выбор длительности отжига зависел от времени диффузии легирующих компонентов: при размере частиц не более 50 мкм расчетное время диффузии не превышало 142 часов при температуре 1073 К. Для достижения гарантированного результата время отжига увеличивали на 30 % по сравнению с расчетным значением.

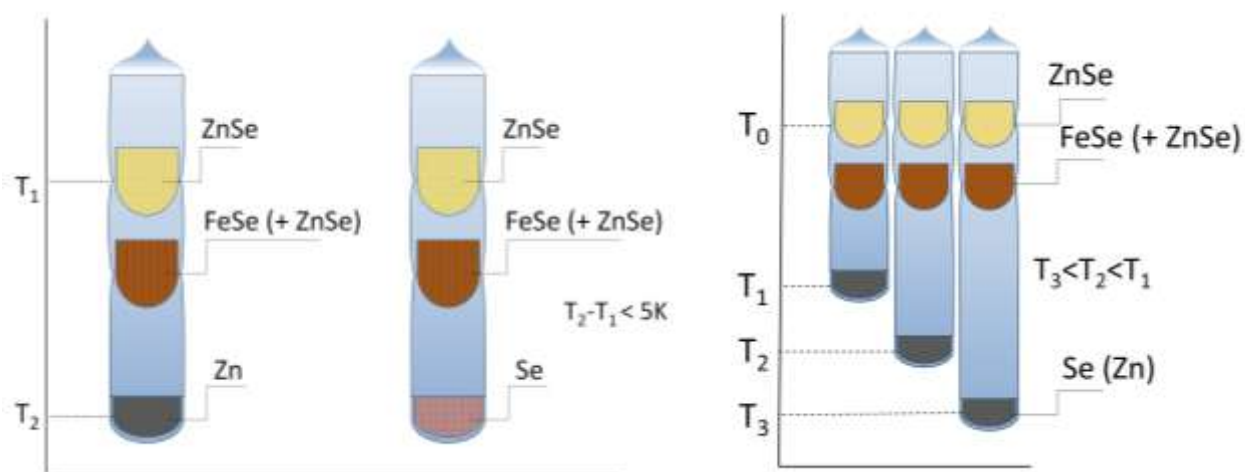


Рисунок 2.3. Схема ампул для исследования а) моновариантных ($S_{ZnSe:Fe}S_{FeSe:Zn}L_{Se(Zn)}V$) и б) бивариантных ($S_{ZnSe:Fe}L_{Se(Zn)}V$) состояниях в тройной системе Zn-Se-Fe.

В процессе синтеза происходило укрупнение зерен селенида цинка с 20 до 50-60 мкм. Это не сказывалось на времени достижения равновесия поскольку рост зерна происходил при условиях максимально приближающихся к равновесным для термодинамических параметров синтеза. Далее проводили закалку препарата сбрасыванием ампулы в воду со льдом [1]. С учетом особенностей метода «извлечения» при закалке требовалось сохранять высокотемпературное дефектное состояние кристалла. Достаточно было, чтобы сверхстехиометрический компонент остался в объеме кристалла [40].

Исследование растворимости железа в объемных кристаллических образ-

цах ZnSe проводили в себя 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 железа, избыточных компонентов (см. раздел 2.3) и примесную чистоту.

Анализ P_{Se_2} -T проекции для бинарных систем Zn-Se и Fe-Se показал, что парциальное давление P_{Se_2} для бивариантного равновесия $S_{ZnSe:Fe}L_{Se}V$ имеет интервал давлений 1-3 атм при температуре 1073 К и 0,2-10 атм при 1273 К (Рисунок 2.4.), что позволяло проводить отжиги с контролируемым парциальным давлением селена в ампуле из кварцевого стекла.

В случае исследования бивариантного равновесия $S_{ZnSe:Fe}L_{Zn}V$ было выбрано парциальное давление P_{Zn} в 2 раза меньше, чем давление насыщенного пара Zn при $T=1073$ К.

Отжиги проводили в двухзонных печах сопротивления с контролируемым профилем распределения температуры и поддержанием температуры с точностью ± 1 К при температуре 1073 К и 1273 К в течение 8 суток. После отжига проводили «закалку» ампул с образцами в воде со льдом.

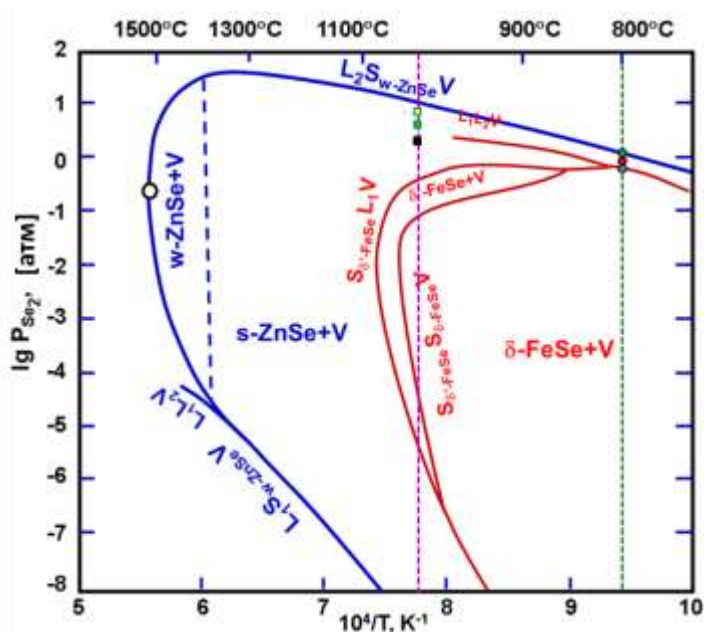


Рисунок 2.4. P_{Se_2} – T проекции систем Zn – Se [18, 19, 152] и Fe-Se [70] и условия синтеза нестехиометрического ZnSe:Fe.

2.3 Методика «извлечения» избыточных компонентов из легированных нестехиометрических препаратов на основе s-ZnSe

Ранее на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева была отработана методика «извлечения» для различных бинарных соединений типа $A^{II}B^{VI}$ [37, 141], в том числе и для номинально чистого кристаллического ZnSe [38]. Полученные автором [38] режимы отжига препаратов при извлечении избыточных компонентов послужили основой для постановки экспериментов применительно к легированным кристаллам ZnSe.

Подготовку ампул для «извлечения» проводили по методике, описанной в разделе 2.2.1.

Образцы легированных кристаллов ZnSe массой от 0,6 г до 1,2 г измельчали в агатовой ступке в атмосфере аргона марки «ВЧ» до частиц со средним размером 20 ± 5 мкм (см. раздел 2.2.1). Полученный препарат взвешивали на электронных весах CCS Services SA с точностью 0,0001 г. Аккуратно, не задевая внутренние стенки ампулы носиком кварцевой воронки, помещали порошок на дно. Воронку извлекали из ампулы, не допуская ее касания стенок ампулы. Ампулу с помощью грибкового уплотнения подсоединяли к вакуумному откачному посту, откачивали до давления остаточных газов $< 10^{-3}$ Па и герметично запаивали. Процесс «извлечения» избыточного компонента проводили в двухзонной печи.

Выбор температурного режима отжига осуществляли на основе данных [38]: анализируемый препарат на основе селенида цинка находился в наиболее горячей части ампулы при температуре извлечения (T_1) равной 773 К, а избыточный компонент конденсировался в «холодной» части ампулы при температуре $T_2 = 500$ К (Рисунок 2.5). 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.

После отжига ампулу охлаждали до комнатной температуры, затем

ампулу разрезали, отделяя часть с конденсатом от части с порошковым препаратом. Далее проводили 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 1×10^{-8} г/мл по селену и 2×10^{-8} г/мл по цинку (Таблица 2.4).

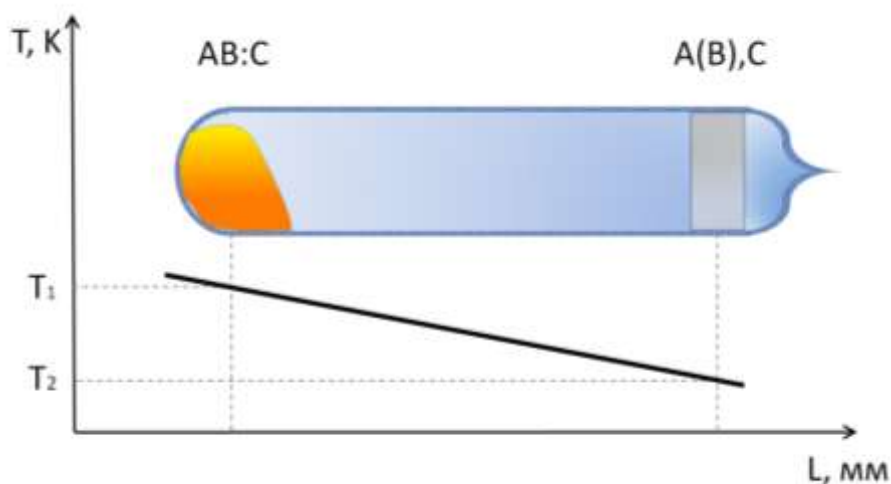


Рисунок 2.5. Аппаратная схема и температурный профиль для метода «извлечения» легированных кристаллов ZnSe.

Расчет концентрации избыточных компонентов проводили по формуле с учетом концентрации легирующих компонентов:

$$X_{Hal}^{изб.} = \frac{\frac{m_{Hal}}{M_{Hal}} - \left[\frac{m_{Me1}}{M_{Me1}} + \frac{m_{Me2}}{M_{Me2}} \right]}{\frac{m_{ZnSe}}{M_{ZnSe}}}, \quad (2.1)$$

где m_{ZnSe} – масса нестехиометрического препарата ZnSe:X; m_{me1} и m_{Hal} – масса металлов и халькогенов в конденсате после извлечения, соответственно; M_{Hal} , M_{Me1} , M_{Me2} , M_{ZnSe} – молекулярные массы халькогенов, металлов и селенида цинка, соответственно.

Показано, что определение концентрации сверхстехиометрических компонентов в ZnSe свыше 10^{-6} моль изб. Hal/моль ZnSe(Fe;Te) методом «извлечения» возможно при следующих условиях: продолжительность «извлечения» 72 часа, $T_1 = 773$ К «горячей» области, а температура «холодного»

конца – в диапазоне 500-673 К (Рисунок 2.6).

Таблица 2.4 – Результаты определения концентрации избыточного компонента в ZnSe(Fe;Te) при различном времени отжига.

ZnSe(Te)						
T	Время	m _{ZnSe}	m _{Zn}	m _{Se}	m _{Te(Fe)}	X _{Hal}
К	ч	г	мкг	мкг	мкг	моль изб. Hal/моль ZnSe
773	5	0,9010	1,00±0,10	5,58±0,34	52,30±2,00	(7,41±0,87)×10 ⁻⁶
	24	0,9201	0,50±0,01	7,00±0,30	63,45±2,00	(9,04±0,36)×10 ⁻⁶
	72	0,9100	1,30±0,10	7,39±0,43	57,62±1,78	(1,03±0,36)×10 ⁻⁵
	96	0,8205	0,50±0,03	6,96±0,34	80,75±2,34	(1,10±0,22)×10 ⁻⁵
	120	1,0209	12,30±0,20	22,01±0,17	102,00±0,81	(1,12±0,01)×10 ⁻⁵
ZnSe(Fe)						
773	5	0,7100	0,17±0,01	1,58±0,05	0,40±0,01	(3,53±0,87)×10 ⁻⁶
	10	0,7105	0,151±0,01	1,60±0,10	0,39±0,03	(3,78±0,36)×10 ⁻⁶
	24	0,7172	0,685±0,003	2,45±0,02	0,42±0,01	(4,20±0,36)×10 ⁻⁶
	72	0,6109	0,29±0,01	3,80±0,01	0,47±0,03	(1,06±0,22)×10 ⁻⁵
	120	0,7300	0,246±0,002	4,96±0,02	0,33±0,01	(1,18±0,01)×10 ⁻⁵

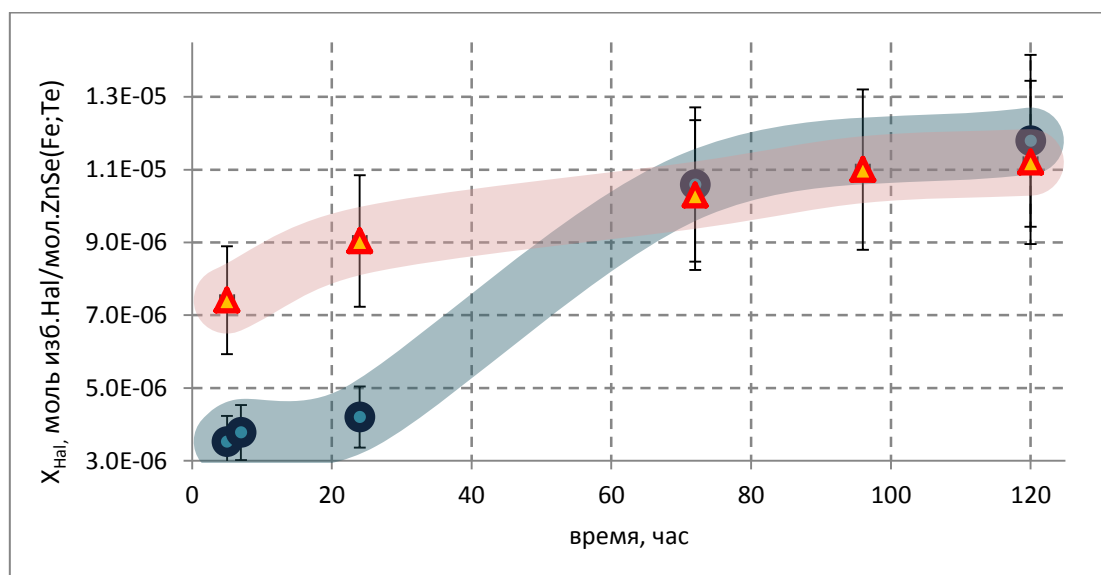


Рисунок 2.6. Зависимость относительного количества «извлеченного» компонента от времени «извлечения» для препаратов ZnSe(Fe) (Δ) и ZnSe(Te) (o).

Полученные результаты совпали с временным интервалом описанным в

[38] при определении условий извлечения сверхстехиометрического Se из номинально чистого кристаллического ZnSe.

2.4 Методика исследования моновариантных равновесий в тройной системе Zn-Se-Fe²

Подготовку ампул для проведения высокотемпературных исследований моновариантных равновесий в тройной системе Zn-Se-Fe проводили по методике, описанной в разделе 2.2.1. Ампулы имели минимальный свободный объем для того, чтобы снизить вероятность сублимации легколетучих препаратов и, как следствие, уменьшить изменение соотношений исходных компонентов (Рисунок 2.7).

Соотношения загружаемых исходных компонентов: карбанильного железа, металлического цинка, гранулированного селена, были выбраны исходя из теоретически построенных изотермических сечений T-X-Y-проекции P-T-X-Y диаграммы трехкомпонентной системы Zn-Se-Fe (см. раздел 3.1). На фазовой диаграмме при выбранной температуре в области существования моновариантного равновесия выбиралась точка и производился расчет соотношений загружаемых в ампулу элементарных компонентов [142]. Отжиг проводили при различных температурах выбранных изотермических сечений в течение 10 суток. При отжиге использовали двухзонную резистивную печь. Ампулу размещали таким образом, чтобы градиент в ампуле не превышал 2 К (Рисунок 2.7).

После синтеза ампулу с препаратом извлекали из печи и «закаливали» в воде со льдом. Полученный спекизмельчали в агатовой ступке в атмосфере аргона. После чего вновь загружали ампулы для повторного отжига в тех же условиях.

2Зыкова 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. Т. 19. №2. С.87-94.

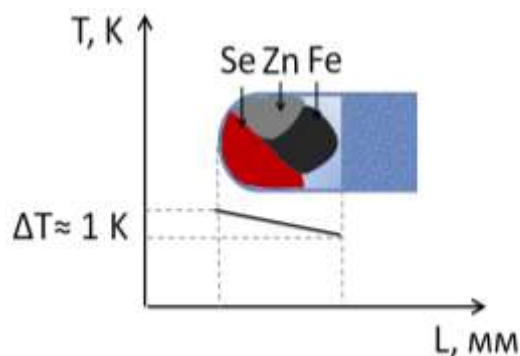


Рисунок 2.7. Вид ампулы с препаратом для фазовых исследований моновариантных равновесий в системе Zn-Se-Fe.

Для построения или уточнения фазовых равновесий, а также определения условий существования образующихся в системе фаз, могут быть использованы различные методы: дифференциально-термический анализ, электронная микроскопия высокого разрешения, термодинамическое моделирование, уравнивание составов с последующим рентгенофазовым анализом. Из всех возможных подходов наиболее надежным является последний. По сравнению с другими методами он позволяет исследовать фазовый состав смеси, полученной в условиях высокотемпературного равновесия.

Синтезированные образцы исследовали методом рентгеновской порошковой дифрактометрии при помощи рентгеновского дифрактометра EQUINOX 2000 (Inel Inc., France) (Рисунок 2.8).

Согласно закону Вульфа-Брэгга определить межплоскостные расстояния d в кристалле возможно при условии, что известна длина волны пучка рентгеновского излучения, а угол вычисляется экспериментально:

$$n \cdot \lambda = 2 d \sin \theta, \quad (2.2)$$

где n – целое число, являющееся порядком отражения, λ – длина волны, падающего рентгеновского излучения $1,54056 \text{ \AA}$, d – расстояние между плоскостями кристаллической решетки, θ – угол падения рентгеновских лучей на атомную плоскость в кристалле.

Порошковый препарат с размером частиц 10-20 мкм помещали в кювету для образцов, плечико кювету ставили в держатель дифрактометра.

Рентгеновское излучение попадало на германиевый монохроматор, где происходило разделение $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$. Далее при помощи вертикальной и горизонтальной щели рентгеновский луч корректировали и отрезали излучение $K_{\alpha 2}$. Полученные рентгенограммы обрабатывали при помощи программного обеспечения Match2!.



Рисунок 2.8. Внутреннее устройство дифрактометра Equinox 2000 (Inel Inc, France).

Параметры съемки представленные в Таблица 2.5.

Таблица 2.5 – Параметры съемки для дифрактометра INEL 2000.

Параметр	Установленное значение
Напряжение рентгеновской трубки, кВ	30
Сила тока рентгеновской трубки, мА	30
Монохроматор Ge (111), град	27,283
Ширина щели, мм	0,2
Шаг, град	0,01
Начальный угол 2θ , град	4
Конечный угол 2θ , град	114
Скорость вращения образца, об/мин	30
Время измерения, сек	2400
Длина волны, Å ($K\alpha 1$)	1,54056

2.5 Методика определения микроколичеств собственных и примесных элементов в препаратах на основе селенида цинка методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Современное аналитическое оборудование, позволяющее определять как химические элементы, так и их изотопы, на сегодняшний день достигло высоких пределов чувствительности. Одним из таких методов является метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. В настоящей работе данный метод был реализован с помощью МС-ИСП спектрометра NexION 300D (Perkin Elmer, USA) (Рисунок 2.9). Пределы обнаружения по различным химическим элементам составляет 10^{-9} – 10^{-12} г/г.

Основными объектами анализа в методе МС-ИСП являются растворы. Твердые образцы требуют тщательной пробоподготовки – вскрытия пробы в высокочистых минеральных кислотах. В случае труднорастворимых проб применяют автоклавное растворение.

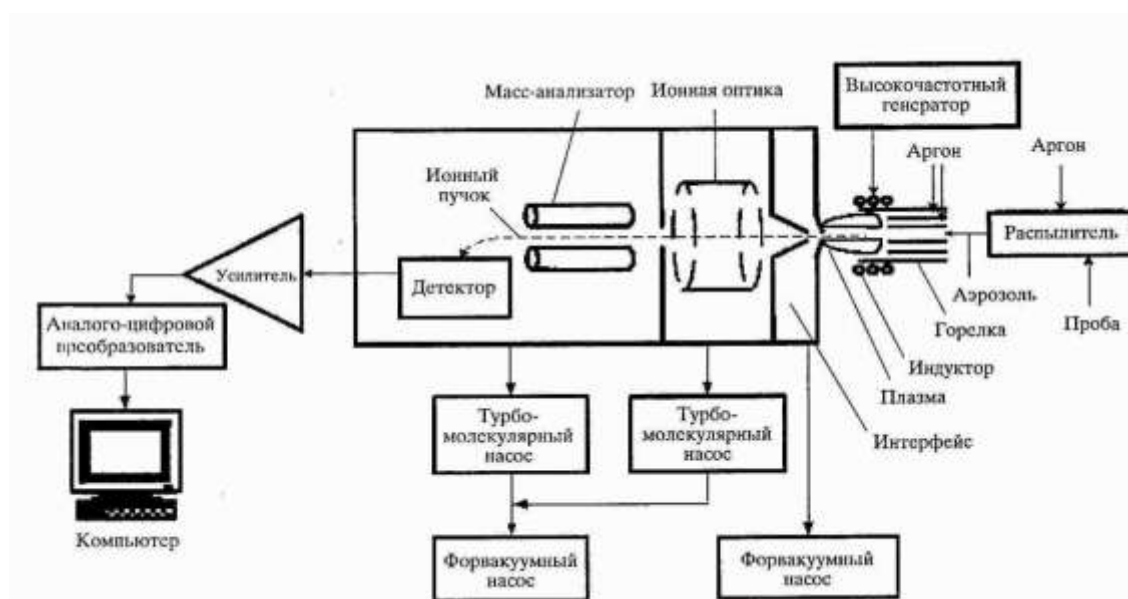


Рисунок 2.9. Принципиальная схема масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой [148].

В настоящей работе использовалось микроволновое разложение проб автоклавах из PTFE в системе Berghof Speed Wave four (Berghof GmbH, Германия). Методика позволяет проводить анализ по 68 примесным элементам.

Подготовленная проба помещается в прободержатель, далее с помощью перистальтического насоса раствор подается в распылитель, где потоком высокочистого аргона переносится к плазменной горелке с температурой пламени порядка 7000 К. Газообразная проба диссоциирует на атомы и ионизируется. После чего при помощи ионной оптики заряженные ионы попадают в масс-анализатор, где происходит разделение ионов по соотношению массы к заряду (m/z) и детектирование их интенсивности. Обработка сигналов выполняется пакетом программного обеспечения от NexION фирмы Perkin Elmer. Режим работы масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой приведен в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Условия работы масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой

Параметр прибора	Установленное значение
Распыляющий поток аргона, л/мин	1,03
Вспомогательный поток аргона, л/мин	1,2
Охлаждающий поток аргона, л/мин	16
Мощность, подводимая к плазме, Вт	1450
Потенциал на аналоговом сегменте детектора, В	-1750
Потенциал на импульсном сегменте детектора, В	1100
Порог дискриминации детектора	12
Потенциал на дефлекторе, В	-10,5
Потенциал на стержнях квадруполя, В	-12
Ускоряющее напряжение на входе в ячейку, В	-8
Ускоряющее напряжение на выходе из ячейки, В	-24
Потенциал на стержнях ячейки, В	-15

3Автор благодарит Можевитину Е. Н. к.х.н., с.н.с. кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, за проведение микропримесного анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Параметр прибора	Установленное значение
Потенциал аксиального поля, В	475
Постоянная составляющая потенциала, приложенного к стержням квадрупольной ячейки, В	0
Высокочастотная составляющая потенциала, приложенного к стержням квадрупольной ячейки, В	0,25
Поток коллизионного газа, л/мин	4,6
Число циклов сканирования на цикл чтения	8
Число циклов чтения на реплику	1
Время анализа образца, мин	3

2.6 Методика определения профиля распределения железа в кристаллических образцах ZnSe

В качестве способов определения профиля распределения легирующей примеси были применены два подхода:

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

Исследуемыми образцами были кристаллические пластины ZnSe одной или двумя легированными поверхностями. Построение зависимостей распределения легирующего компонента по глубине пластины требовало достоверных данных о толщине снятого слоя. Для этого проводили измерение толщины образца при помощи микрометра МК 0-25 с точностью ± 2 мкм. Толщину снятого слоя варьировали от 10 до 1000 мкм. Поскольку первые слои содержали высокую концентрацию легирующего компонента, то первоначально проводили снятие слоя на уровне 10 мкм, далее толщину снятого слоя увеличивали. После выбора исследуемой стороны, проводили сошлифовывание слоя образца на пластине из монокристаллического кварца,

имеющей специальную шероховатую поверхность. Для равномерного снятия слоев в процессе обработки кристалл через небольшие промежутки времени поворачивали вокруг своей оси на 45 градусов.

Далее проводили смывание сошлифованного слоя кристаллического порошка с кварцевой пластины при помощи горячей ультрачистой азотной кислоты до полного растворения слоя в стакане из высокочистого фторопласта. Полученный раствор через фторопластовую воронку сливали в пробирку из PTFE (Sarstedt Inc Screw Cap Tube, 15 мл) для микропримесного анализа. После многократной промывки бидистиллированной водой, кварцевая пластина обдувалась потоком сжатого воздуха.

Анализ концентрации легирующего компонента в снятом слое проводили методом МС-ИСП (Раздел 2.5). Концентрацию легирующего компонента в снятом слое определяли, исходя из расчета концентрации цинка в исходной аликвоте, которая определяла содержание ZnSe в снятом слое.

Другим методом определения распределения легирующей примеси по толщине кристалла был энергодисперсионный анализ (EDX) с помощью анализатора INCA Energy 3D-MAX (Oxford Instruments), встроенного в сканирующий электронный микроскоп (SEM) VEGA-3 LMU (Tescan Orsay Holding) в диапазоне энергий 0-20 кэВ с разрешением 3-2 нм в режиме высокого вакуума. Относительная погрешность не превышала $\pm 3\sigma$.

2.7 Методика измерения лазерных характеристик и спектров фотолюминесценции

Фотолюминесценция

Исследования фотолюминесценции (ФЛ) проводили с помощью спектрофотометрического комплекса Ocean Optics (USA). Спектрофотометрический комплекс Ocean Optics включал в себя спектрофотометр QE65000 (HSR4000) с дифракционной решеткой ($\lambda=328,0-1112,3$ с шагом 0,78 нм), систему оптических волноводов, независимые

источники возбуждения с лазерными диодами, различные виды ячеек, детектор на основе двумерной ПЗС-матрицы размером 1044×64 пикселей с покадровым переносом (FFT-CCD) Hamamatsu S7031-1006.

Съемку спектров ФЛ порошковых препаратов проводили при помощи запатентованной кюветы [149] (Рисунок 2.10). Точное позиционирование контейнера достигалось с помощью специального плоского прижима, которым контейнер запрессовывался в отверстие кюветы. Конструкция кюветы позволяла получать спектры с хорошей воспроизводимостью по интенсивности, при этом максимальное отклонение интенсивности от среднего математического не превышало 7-10 %.

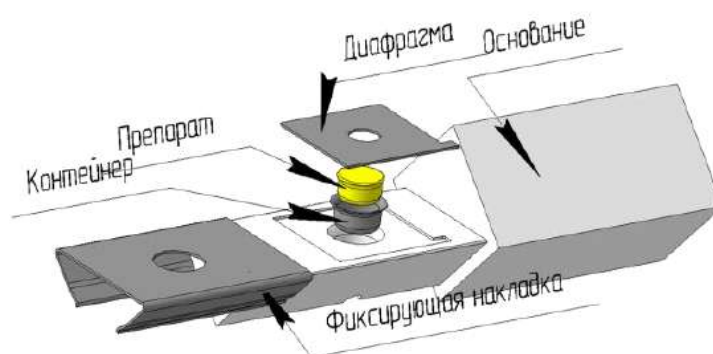


Рисунок 2.10. Кювета для измерения спектров фотолюминесценции порошковых препаратов [149].

Обработку спектров фотолюминесценции проводили с использованием программного пакета Origin 8 Pro.

Исследование лазерных характеристик

Изучение излучательных характеристик лазерных элементов на основе ZnSe:Fe^{2+} были проведены в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН⁴.

Излучение нецепного электроразрядного HF-лазера с длительностью импульса по полуамплитуде ~140 нс, ослабляемое набором калиброванных

⁴Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам ИОФ РАН за помощь в исследовании лазерных характеристик.

светофильтров F, фокусировалось на поверхность образца сферической линзой L с фокусным расстоянием 45 см (Рисунок 2.11). Диаметр пятна излучения накачки на поверхности кристаллов варьировался в диапазоне $d=3,9\div 14,5$ мм с помощью ирисовой диафрагмы D. Нецепной HF-лазер работал в моноимпульсном режиме [143]. В условиях настоящих экспериментов накачка кристалла осуществляется на множестве линий в спектральном интервале $\lambda=2,7\div 3,1$ мкм, генерируемых в одном импульсе.

Угол падения излучения накачки на поверхность кристалла составлял $\sim 20^\circ$. Резонатор ZnSe:Fe^{2+} лазера длиной 130 мм был образован вогнутым зеркалом M_1 (зеркало с золотым покрытием на подложке из кварца) с радиусом кривизны 0,5 м и плоским выходным зеркалом M_2 с интерференционным покрытием на подложке из CaF_2 , имевшее коэффициент отражения 40 % на длинах волн $\lambda=4\text{--}5$ мкм.

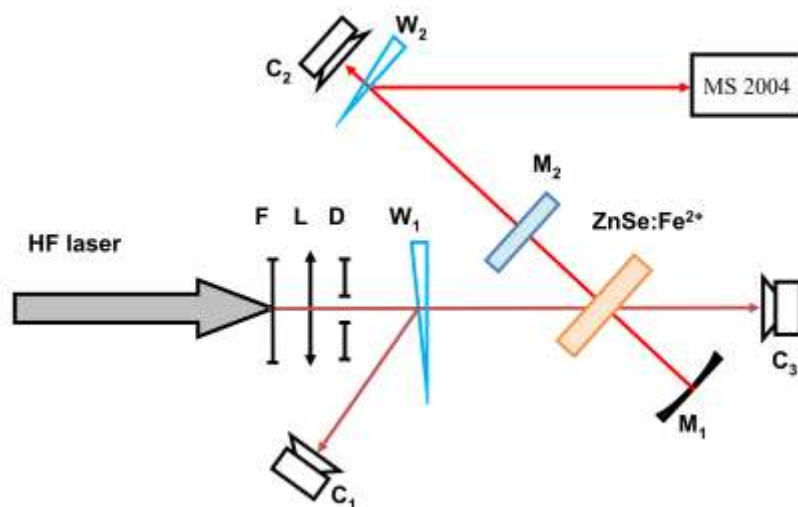


Рисунок 2.11. Схема эксперимента: M_1 , M_2 – зеркала резонатора; F – набор калиброванных ослабителей; L – сферическая линза; D – ирисовая диафрагма; W – оптический клин; C_1 , C_2 , C_3 – калориметры.

Кристаллы устанавливались в резонаторе так, чтобы их полированные грани были перпендикулярны оптической оси резонатора. Величины энергии падающего на образец излучения HF-лазера, прошедшего через образец излучения и генерации твердотельных лазеров измерялись калориметрами C_1 – C_3 фирм «Molelectron» (C_1 , C_3) и «Gentec-EO» (C_2), соответственно.

3. ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Zn-Se-Fe

3.1 Т-Х-У-диаграмма тройной системы Zn-Se-Fe⁵

Анализ литературных данных показал отсутствие сведений о фазовой Р-Т-Х-У диаграмме тройной системы Zn-Se-Fe. Поэтому для построения изотермических сечений Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe на первом этапе потребовалось провести теоретический анализ Т-Х проекций бинарных систем Zn-Se, Fe-Se и Zn-Fe в диапазоне температур 450-1850 К. Для анализа мы использовали технику графической термодинамики [143]. Особое внимание было уделено пределам растворимости твердых фаз, которые были построены в увеличенном масштабе. Принципиальная схема построения теоретических изотермических сечений Т-Х-У включает в себя треугольник Гиббса с отложенным по граням Т-Х проекциями бинарных систем (без линии пара) (Рисунок 3.1). В приложении 1 (рис. П1-П54 (Приложение 1)) построены изотермические сечения Т-Х-У проекции тройной системы Zn-Se-Fe. Построение начинается с температуры, при которой в системе существует только расплав в равновесии с паром, а заканчивается субсолидусными равновесиями, при которых не происходит дальнейших фазовых превращений в тройной системе. Анализ 54 теоретических изотермических сечения Т-Х-У проекции системы Zn-Se-Fe позволил предположить наличие 38 моновариантных и 11 нонвариантных равновесий в температурном диапазоне от 450-1850 К (Таблица 3.1). Построение сечений дало возможность сделать выводы о существующих фазовых равновесиях в системе и провести целенаправленное экспериментальное исследование в температурном диапазоне.

⁵Gavrishchuk E., Zykova M. , Mozhevitina E., Avetisov R., Ikonnikov V. , Savin D. , Rodin S. , Firsov K. , Kazantsev S., Kononov I. Avetissov I. Investigations of Nanoscale Defects in Crystalline and Powder ZnSe Doped With Fe for Laser Application // Phys. Status Solidi A. 2018. V. 215. № 1700457.

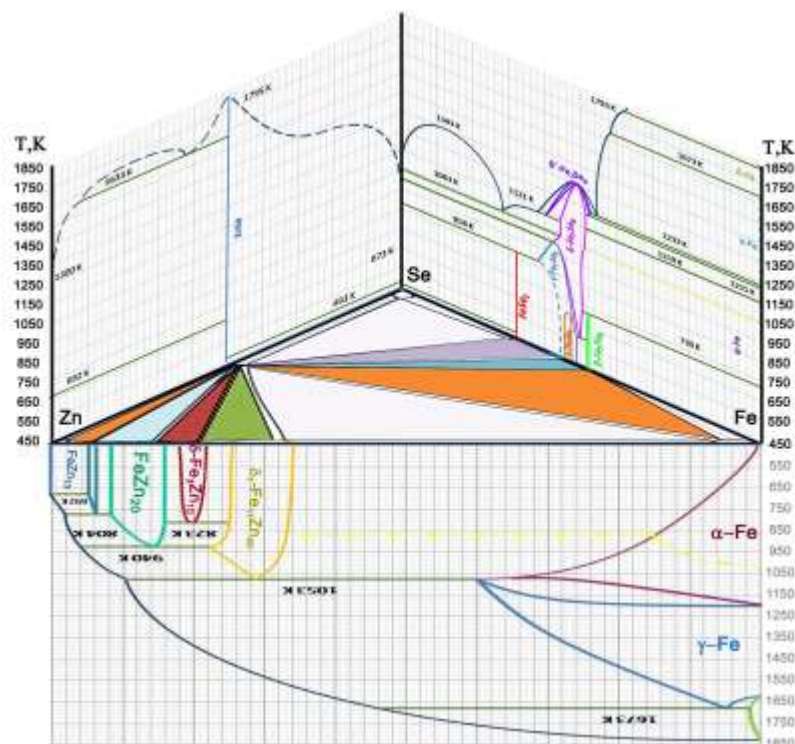


Рисунок 3.1. Схема для построения изотермических сечений T-X-Y-проекции P-T-X-Y-проекции тройной системы Zn-Se-Fe в диапазоне температур от 450-1850 К.

Далее в виде таблицы описано равновесное состояние конденсированных фаз в субсолидусной области в каждом из выбранных изотермических сечений. Построенная диаграмма явилась основой для дальнейшего выбора термодинамических условий легирования ZnSe:Fe при моно- и бивариантного равновесиях и исследования растворимости собственных компонентов в кристаллическом *s*-ZnSe.

Таблица 3.1 – Расчётные неинвариантные (А-Д) и моновариантные (1-38) равновесия в системе Zn-Se-Fe в диапазоне температур 450 -1850 К.

№	Тип равновесия	Температуры существования равновесий, К
А	$S_{s-ZnSe}-L_1-L_7-S_{\delta-FeSe}-V$	1170
Б	$S_{\delta-Fe_3Zn_{10}}-S_{\alpha-Fe}-S_{\gamma-Fe}-L_1-V$	1053
В	$S_{\alpha-Fe}-S_{\gamma-Fe}-S_{\delta-FeSe}-L_1-V$	1045
Г	$S_{s-ZnSe}-L_1-S_{\alpha-Fe}-S_{\delta-FeSe}-V$	985
Д	$S_{s-ZnSe}-S_{\gamma-FeSe}-S_{\delta-FeSe}-L_6-V$	900

Продолжение таблицы 3.1.

№	Типа равновесия	Температуры существования, К
Е	$S_{s-ZnSe}-S_{\alpha-Fe}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-L_1-V$	820
Ж	$S_{FeZn_{10}}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-S_{\delta-Fe_3Zn_{10}}-L_1-V$	814
З	$S_{s-ZnSe}-S_{\gamma-FeSe}-L_6-S_{FeSe_2}-V$	804
И	$S_{s-ZnSe}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-S_{\delta-Fe_3Zn_{10}}-L_1-V$	725
К	$S_{s-ZnSe}-S_{\alpha-Fe}-S_{\delta-FeSe}-S_{\beta-Fe_7Se_8}-V$	720
Л	$S_{\delta-FeSe}-S_{\gamma-FeSe}-S_{\beta-Fe_7Se_8}-V$	623
1	$S_{\delta-Fe}-L_1-L_2-V$	1793-1720
2	$S_{w-ZnSe}-S_{s-ZnSe}-L-V$	1698-1672
3	$S_{\delta-Fe}-S_{\gamma-Fe}-L_1-V$	1673-1670
4	$S_{s-ZnSe}-L_1-L_4-V$	1633-1450
5	$S_{\delta'-FeSe}-S_{\delta-FeSe}-L_1-V$	1233-1121
6	$S_{\delta-FeSe}-S_{\gamma-Fe}-L_1-V$	1215-1045
7	$S_{s-ZnSe}-S_{\delta-FeSe}-L_7-V$	1170-900
8	$S_{s-ZnSe}-S_{\delta-FeSe}-L_1-V$	1170-985
9	$S_{\delta-FeSe}-L_6-L_7-V$	1063-1025
10	$S_{\alpha-Fe}-S_{\gamma-Fe}-L_1-V$	1055-1045
11	$S_{\alpha-Fe}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-L_1-V$	1053-820
12	$S_{\alpha-Fe}-S_{\delta-FeSe}-L_1-V$	1045-985
13	$S_{s-ZnSe}-S_{\alpha-Fe}-L_1-V$	985-820
14	$S_{\delta-FeSe}-S_{s-ZnSe}-S_{\alpha-Fe}-V$	985-820
15	$S_{\delta-FeSe}-S_{\gamma-FeSe}-L_6-V$	1001-900
16	$S_{\delta-FeSe}-S_{s-ZnSe}-S_{\gamma-FeSe}-V$	900-623
17	$S_{s-ZnSe}-S_{\gamma-FeSe}-L_6-V$	900-804
18	$S_{\delta-Fe_3Zn_{10}}-S_{FeZn_{10}}-L_1-V$	940-814
19	$S_{FeSe_2}-S_{\gamma-FeSe}-L_6-V$	858-804
20	$S_{\delta-Fe_3Zn_{10}}-S_{FeZn_{10}}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-V$	823-814
21	$S_{s-ZnSe}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-L_1-V$	820-725
22	$S_{s-ZnSe}-S_{\alpha-Fe}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-V$	820-725

Продолжение таблицы 3.1.

№	Типа равновесия	Температуры существования, К
23	$S_{FeZn10}-S_{\delta'-Fe3Zn10}-L_1-V$	814-715
24	$S_{\delta-Fe3Zn10}-S_{\delta'-Fe3Zn10}-L_1-V$	814-725
25	$S_{FeZn13}-S_{FeZn10}-L_1-V$	804-470
26	$S_{s-ZnSe}-S_{\gamma-FeSe}-S_{FeSe2}-V$	804-450
27	$S_{s-ZnSe}-S_{FeSe2}-L_6-V$	804-494
28	$S_{\delta-FeSe}-S_{\alpha-Fe}-S_{\beta-Fe7Se8}-V$	730-720
29	$S_{s-ZnSe}-S_{\delta-Fe3Zn10}-S_{\delta'-Fe3Zn10}-V$	725-450
30	$S_{s-ZnSe}-S_{\delta'-Fe3Zn10}-L_1-V$	725-715
31	$S_{s-ZnSe}-S_{\delta-FeSe}-S_{\beta-Fe7Se8}-V$	720-623
32	$S_{s-ZnSe}-S_{\alpha-Fe}-S_{\beta-Fe7Se8}-V$	720-450
33	$S_{s-ZnSe}-S_{FeZn10}-L_1-V$	715-692
34	$S_{s-ZnSe}-S_{\delta-Fe3Zn10}-S_{FeZn10}-V$	715-450
35	$S_{s-ZnSe}-S_{FeZn13}-S_{Zn}-V$	692-450
36	$S_{s-ZnSe}-S_{FeZn13}-S_{FeZn10}-V$	692-450
37	$S_{s-ZnSe}-S_{\gamma-FeSe}-S_{\beta-Fe7Se8}-V$	623-450
38	$S_{s-ZnSe}-S_{FeSe2}-S_{Se}-V$	494-450

Экспериментальное подтверждение правильности построенных изотермических сечений T-X-Y проекции при температурах 730, 814 и 1073 К осуществляли путем «замораживания» высокотемпературных равновесий с последующим анализом гетерофазных смесей методом РФА. В таблице 3.2 приведены соответствующие валовые составы исходных гетерофазных смесей и фаз, полученных в результате высокотемпературного отжига и закалки по методике, описанной в разделе 2.3. При температуре 730 К со стороны избытка цинка (I), помимо фаз, существующих в равновесии была зафиксирована кристаллическая структура $\Gamma_1-Fe_{11}Zn_{40}$. Известно [146], что $\Gamma_1-Fe_{11}Zn_{40}$ имеет

общее структурное родство с фазой Γ - $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$, но ее существование простирается в области с большим содержанием цинка, поэтому их нередко обнаруживают в смеси. Этим можно объяснить наличие Γ - $\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$ в образце (I). Так же при рассмотрении изотермического среза при температуре 1073 К в области моновариантного равновесия $S_{\text{ZnSe}}\text{-}S_{\text{FeSe}}\text{-}L_{\text{Se}}\text{-}V$ были получены следующие фазы: ZnSe , $\delta\text{-FeSe}$, Fe_3Se_4 .

Таблица 3.2 – 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	$\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$	$F4\bar{3}m$
					s-ZnSe	$F4\bar{3}m$
					$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	$I4\bar{3}m$
					Zn	$P63/mmc$
II	730	0,15	0,52	0,33	FeSe_2	$Pnmm$
					$\gamma\text{-Fe}_7\text{Se}_8$	$P3121$
					ZnSe	$F4\bar{3}m$
III	814	0,66	0,17	0,17	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	$I4\bar{3}m$
					s-ZnSe	$F4\bar{3}m$
					Fe	$Im\bar{3}m$
IV	814	0,10	0,55	0,35	FeSe_2	$Pnmm$
					Fe_7Se_8	$P3121$
					Se (аморфный)	-
V	1073	0,25	0,50	0,25	$\delta\text{-FeSe}$	$P6/mmc$
					s-ZnSe	$F4\bar{3}m$
					Fe_3Se_4	$P112/n$
VI	1073	0,35	0,30	0,25	$\delta\text{-FeSe}$	$P6/mmc$
					s-ZnSe	$F4\bar{3}m$

Наличие структуры Fe_3Se_4 объясняется тем, что в бинарной системе Fe-Se при увеличении содержания селена до 3,7 мол. % приводит к сильному искажению гексагональной ячейки фазы FeSe_{1+x} и превращению ее в моноклинную фазу Fe_3Se_4 [58, 60]. Возможно, при попытке провести «закалку» высокотемпературного равновесия со стороны избытка селена, часть $\delta\text{-FeSe}$ претерпела структурные изменения с образованием структуры Fe_3Se_4 , чего не наблюдается в моновариантном равновесии $\text{S}_{\text{ZnSe}}\text{-S}_{\delta\text{-FeSe}}\text{-L}_{(\text{Zn})}\text{-V}$ со стороны избытка цинка.

Полученные рентгенограммы изотермических сечений исследуемых областей в тройной системе Zn-Se-Fe при температурах 730, 814, 1073 К, подтверждают наличие фаз, участвующих в данных равновесиях, и корректность построенных сечений.

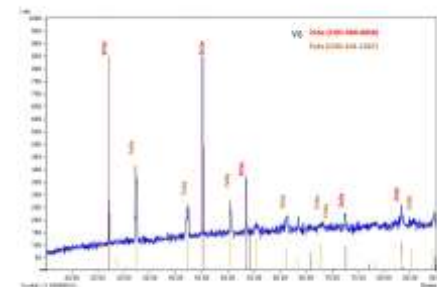
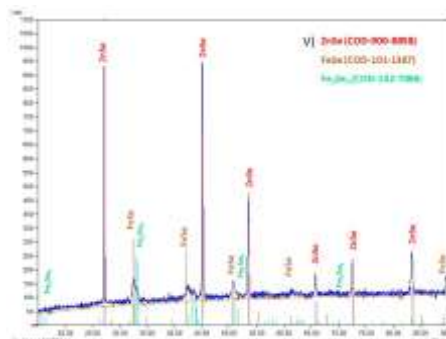
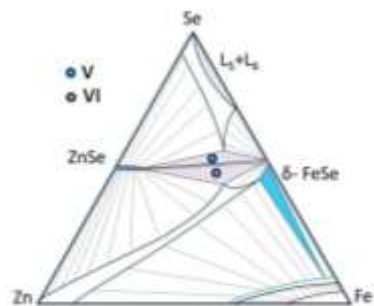
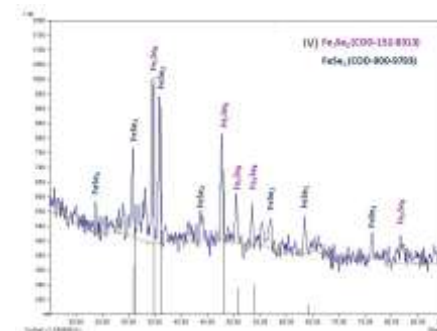
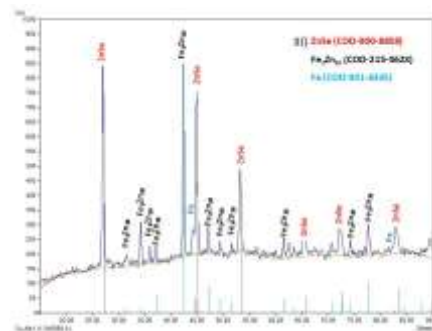
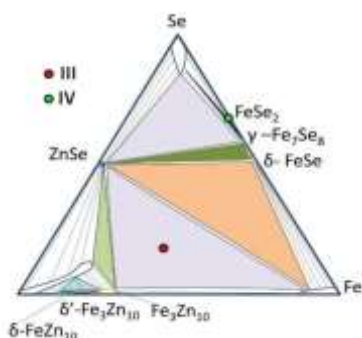
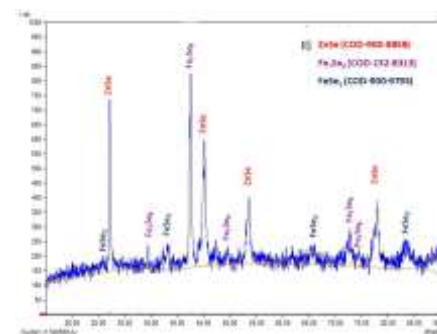
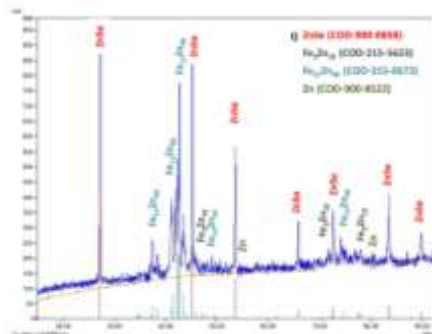
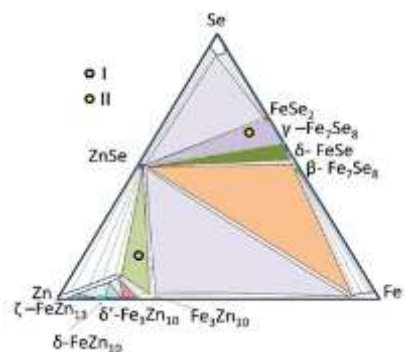


Рисунок 3.2. Схемы изотермических сечений T-X-Y проекций P-T-X-Y диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe при 730 К (верхний ряд), 814 К (средний ряд) 1073 К (нижний ряд), и дифрактограммы гетрофазных смесей, составы которых указаны точками на соответствующих сечениях.

3.2 Исследование растворимости железа в нестехиометрическом ZnSe

3.2.1 Анализ нестехиометрии кристаллических препаратов ZnSe:Fe

На основе разработанной методики (раздел) были проведены отжиги 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.

Синтез нестехиометрических порошковых препаратов $s-ZnSe$, легированных Fe, был проведен с применением метода «закалки» высокотемпературных равновесий при фиксированной температуре 1073 К в условиях моновариантного $S_{s-ZnSe}-S_{\delta-FeSe}-L_{Se(Zn)}-V$ и бивариантных равновесий $S_{s-ZnSe:Fe}-L_{(Se)}-V$ и $S_{s-ZnSe:Fe}-L_{(Zn)}-V$. Обнаружено, что равновесная концентрация Fe может быть, по крайней мере, на порядок выше по сравнению с концентрацией сверхстехиометрического компонента в $s-ZnSe$ (Таблица 3.3). При этом растворимость железа оказалась на порядок выше для кристаллов ZnSe:Fe, отожжённых в условиях моновариантного равновесия $S_{s-ZnSe}S_{\delta-FeSe:Zn}L_{(Zn)}V$ при температуре 1073 К, чем для равновесия $S_{s-ZnSe}S_{\delta-FeSe:Zn}L_{(Se)}V$.

Полученные экспериментальные данные позволили нам предположить, что положение солидуса фазы $s-ZnSe:Fe$ при температуре 1073 К сильно отклоняется в сторону избытка селена относительно линии стехиометрического состава и зависит от концентрации Fe системе. (Рисунок 3.3, а).

Таблица 3.3 – Результаты определения концентрации избыточного компонента в $s-ZnSe:Fe$ при 1073 и 1273 К.

№	Тип равновесия	$P_{\text{общ}} \times 10^{-5}$, [Па]	$X_{Se(Zn)}^{\text{excess}}$ извл. моль Se(-Zn)/моль ZnSe	X_{Fe}	
				Моль Fe/моль ZnSe	см ⁻³
T=1073 К					
1	$S_{s-ZnSe}L_{(Se)}V$	1,75	$(9,96 \pm 0,15) \times 10^{-6}$	$(1,19 \pm 0,12) \times 10^{-4}$	$6,75 \times 10^{18}$
2	$S_{s-ZnSe}L_{(Se)}V$	1,82	$(1,71 \pm 0,64) \times 10^{-5}$	$(1,11 \pm 0,13) \times 10^{-4}$	$6,30 \times 10^{18}$
3	$S_{s-ZnSe}L_{(Se)}V$	2,11	$(9,52 \pm 0,20) \times 10^{-5}$	$(2,19 \pm 0,18) \times 10^{-4}$	$1,24 \times 10^{19}$
4	$S_{s-ZnSe}L_{(Se)}V$	2,32	$(4,96 \pm 0,23) \times 10^{-6}$	$(3,27 \pm 0,17) \times 10^{-4}$	$1,86 \times 10^{19}$

№	Тип равновесия	$P_{\text{общ}} \times 10^{-5}$, [Па]	$X_{\text{Se(Zn)}}^{\text{excess}}$ ИЗВЛ. МОЛЬ Se(-Zn)/МОЛЬ ZnSe	X_{Fe}	
				Моль Fe/моль ZnSe	см^{-3}
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_{Zn} , моль Zn/моль FeSe.

При температуре 1273 К были также получены данные о растворимости цинка в кристаллическом FeSe (Таблица 3.3, № 15). Предельная растворимость цинка в селениде железа составила $(8,50 \pm 2,07) \times 10^{-4}$ моль Zn/моль FeSe (Рисунок 3.4), что согласуется с предельной растворимостью Zn при данной температуре в системе-аналоге Zn-S-Fe [151].

Известно, что номинально чистые кристаллы $s\text{-ZnSe}$, полученные методом химического осаждения из парой фазы (CVD-методом), содержат избыток Zn относительно стехиометрического состава [153], в то время как кристаллы $s\text{-ZnSe}$, легированные Fe, с применением высокотемпературного газостатического прессования (HIP – High Isostatic Pressing), содержат избыток халькогена⁶. При этом нестехиометрия кристаллов $s\text{-ZnSe:Fe}$, напрямую зависит от уровня легирования Fe и технологических условий.

⁶Gavrishuk E., Ikonnikov V., Kotereva T., Savin D., Rodin S., Mozhevitina E., Avetisov R., Zykova M., Avetissov I., Firsov K., Kazantsev, S. 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.

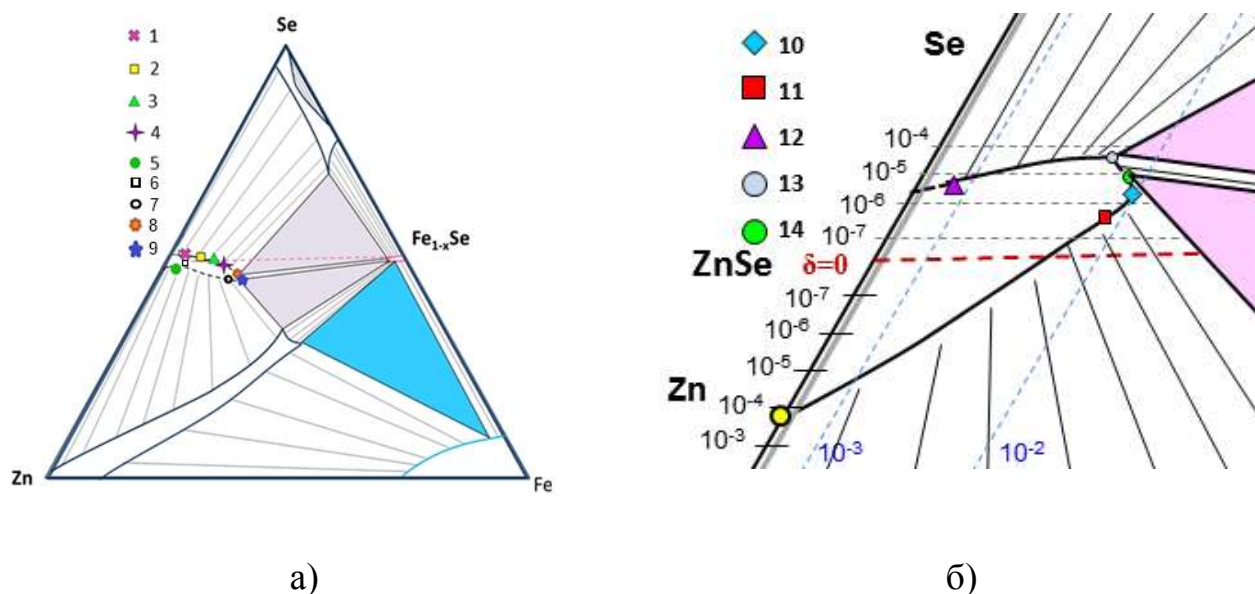


Рисунок 3.3. Фрагмент P-T-X-Y системы Zn-Se-Fe: а) 1073 К, б) 1273 К. (для наглядности с увеличенным масштабом вблизи фазы ZnSe). Цифры соответствуют номерам образцов в таблицах 3.3 и 3.4.

Полученные экспериментальные данные позволили предположить, что положение солидуса фазы $s\text{-ZnSe:Fe}$ при температуре 1073 К и 1273 К отклоняется в сторону избытка селена относительно линии стехиометрического состава. При этом требуемая концентрация Fe в селениде цинка для производства лазерных элементов составляет порядка $10^{17}\text{-}10^{19}\text{ см}^{-3}$ (т.е. $\sim (2\text{-}6)\times 10^{-1}$ мас. %).

В отличие от литературных данных, согласно которым растворимость Fe в ZnSe равна 22 мол. % [86] при температуре близкой к максимальной температуре плавления, результаты настоящего исследования показали, что предельная растворимость Fe в $s\text{-ZnSe}$ составляет $2,1\pm 0,2$ мол. % Fe при 1073 К. Повышение температуры до 1273 К приводит к снижению предельной равновесной растворимости Fe в $s\text{-ZnSe}$ до $0,879\pm 0,011$ мол. % Fe. Возможно два объяснение различия полученных и литературных данных.

1) Можно предположить, что в [26] речь шла о предельной концентрации Fe в исходном расплаве ZnSe-Fe (22 мол. %), из которого монокристаллы выращивались без осаждения 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 текста статьи, авторами не проводилось.

- 2) Имеет место сильная разупорядоченность в структуре селенида цинка при переходе от сфалеритной к вюрцитной модификации, аналогично тому как это происходит в CdS и CdSe [165] и полученные в [26] данные относятся к растворимости железа в w -ZnSe, которая может быть сильно разупорядоченной фазой (см. Рисунок 1.5).

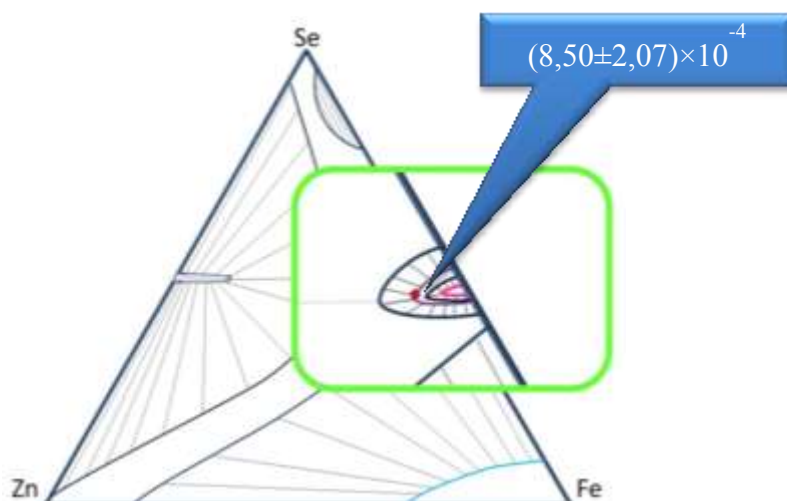


Рисунок 3.4. Фрагмент изотермического сечения Т-Х-У проекции системы Zn-Se-Fe при 1273 К.

3.2.2 Оптические свойства лазерных элементов $ZnSe:Fe^{2+}$

В результате контроля собственных точечных дефектов и уровня легирования железом удастся получать высококачественные кристаллические материалы с заданными свойствами. С учетом новых сведения о растворимости железа в s -ZnSe и фазовых равновесиях в тройной системе Zn-Se-Fe Институтом химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН (г. Нижний Новгород)⁷ были изготовлены лазерные элементы $ZnSe:Fe^{2+}$ (Рисунок 3.5).

⁷Автор выражает огромную благодарность д.х.н. Гавришуку Е.М. и всем сотрудникам лаборатории высокочистых оптических материалов ИХВВ РАН за предоставление кристаллов ZnSe:Fe, а также сотрудников ИОФ им.

Кристаллический s -ZnSe получали CVD-методом и подвергали HIP обработке при давлении аргона 100 МПа в течений 34-150 часов при температурах в интервале 1573 К. Легирование железом осуществляли с двух сторон кристаллов методом прямой диффузии. Активные элементы представляли собой пластины диаметром до 50-70 мм и толщиной около 4 мм.



Рисунок 3.5. Активный элемент ZnSe:Fe^{2+} лазера.

Описание методики измерения лазерных характеристик активных элементов на основе s -ZnSe легированные железом представлено в разделе 2.7.

Исследования зависимости плотности энергии генерации ZnSe:Fe^{2+} лазера от параметра E_{abs}/S (плотность энергии генерации определяется как E/S , где E – энергия генерации, S – площадь пятна излучения накачки на поверхности образца, E_{abs} – поглощенная в образце энергия), снятые при диаметрах пятна накачки на поверхности поликристалла $d=6,7 - 14,5$ мм (использовался образец диаметром 63 мм, время HIP обработки 100 часов) показали, что точки, снятые при разных размерах пятна накачки описываются линейной зависимостью (Рисунок 3.6). Рассчитанная величина дифференциального КПД лазера составила $\eta_{\text{slope}}=52$ %. Использование активных элементов с увеличенными поперечными размерами (50-70 мм), а также увеличение времени HIP обработки свыше 50 часов позволило подавить паразитную генерацию при

больших диаметрах пятна накачки. На образце диаметром ~ 65 мм при диаметре пятна накачки $d=14,5$ мм получена энергия генерации 1,52 Дж с дифференциальным КПД $\eta_{\text{slope}}=53\%$ и полным КПД по поглощенной в активном элементе энергии $\eta_{\text{abs}}\approx 50\%$.

Эффективное преобразование излучения накачки показывает, что образцы обладают высоким оптическим качеством, полученных по методике описанной выше.

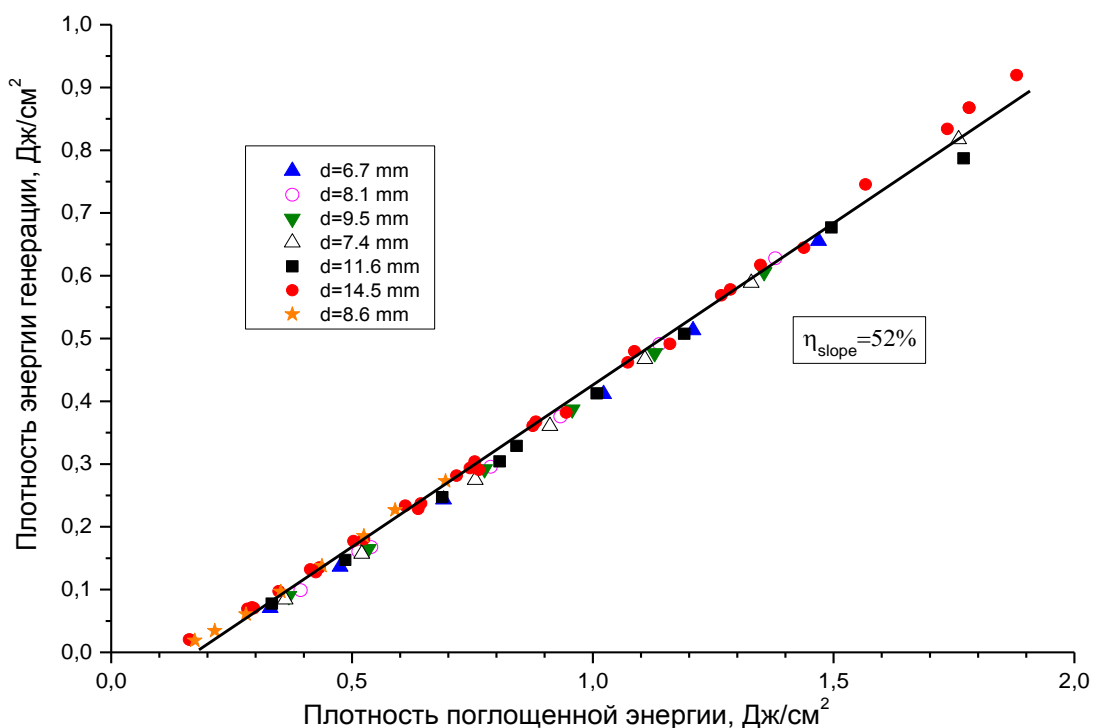


Рисунок 3.6. Зависимости плотности энергии генерации ZnSe:Fe²⁺ лазера от плотности энергии ИФ лазера, поглощенной в кристалле, снятые при разных диаметрах пятна облучения.

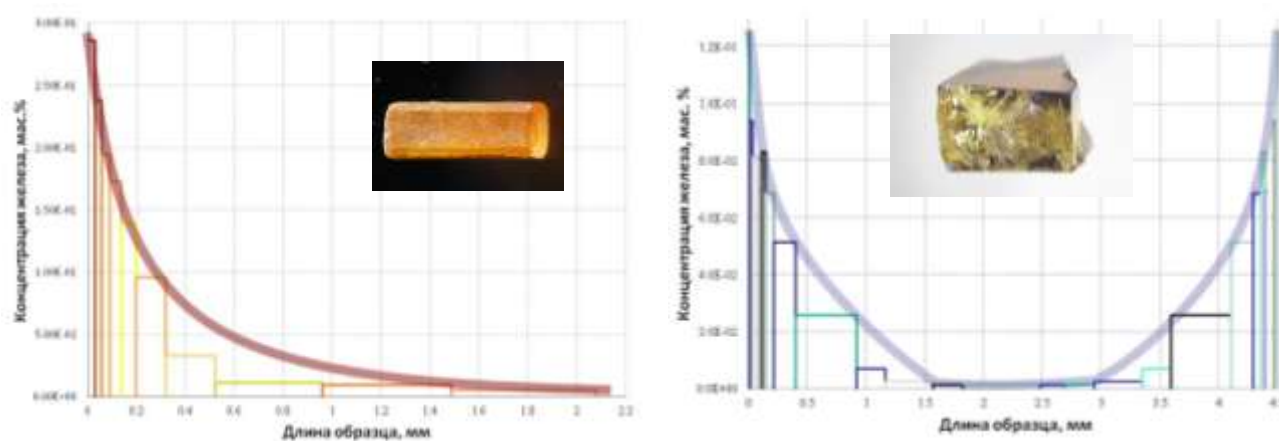
Таким образом, анализ лазерных характеристик на полученных кристаллах показал возможность получения кристаллов ZnSe с контролируемой концентрацией железа методом твердофазной рекристаллизации с использованием баротермического воздействия, а также создания лазерных элементов для работы в среднем ИК-диапазоне.

3.3 Анализ морфологии поверхности сращивания и профиль распределения Fe в образцах ZnSe:Fe⁸

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 были получены лазерные элементы ZnSe:Fe²⁺ и предоставлены для анализа профиля распределения железа по глубине пластины. Все образцы в своей основе содержали селенид цинка сфалеритной модификации, поэтому в дальнейшем описании индекс «s» опущен.

Первоначально были изготовлены круглые пластины ZnSe (Ø 20x2 мм) CVD-методом с последующей полировкой поверхностей. В вакуумной системе с электронно-лучевым распылением (ВУ-2М, Россия) в первом случае на одну из поверхностей (пластина №1), во втором на обе поверхности (пластина №2) наносили пленку железа толщиной ≈ 1 мкм. Далее образцы исследовали методом послойного снятия слоев (см. раздел 2.6).

Анализ профиля распределения концентрации Fe в образце №1 показал, что максимальное значение C_{Fe} наблюдалось в приповерхностном слое и составляло 0,25 мас. %. На глубине ~0,16 мм C_{Fe} уменьшилась вдвое.



8. 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:Fe²⁺ // Journal of Crystal Growth. 2018. V. 495. P. 36-41.

а)

б)

Рисунок 3.7. Профиль распределения железа для образцов: а) №1; б) №2.

Первые эксперименты позволили провести оценку распределения железа вглубь пластины. Поэтому далее были созданы многослойные структуры с тремя разными способами обработки.

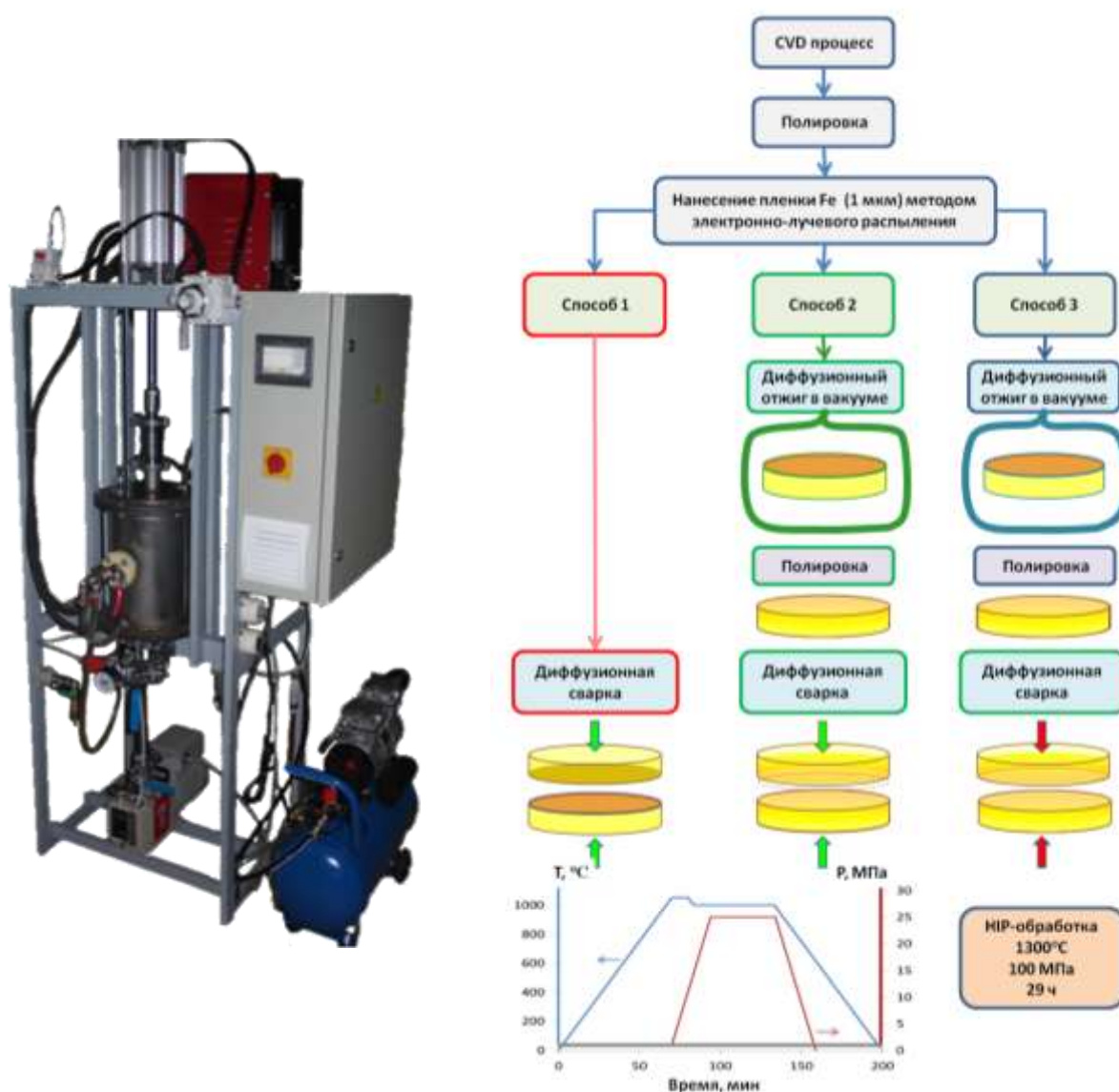
Пластины ZnSe:Fe^{2+} были получены тем же способом, что и в первых экспериментах (CVD-метод). Затем, полученные оптические элементы подвергались трем различным способам обработки (обозначение «/» указывает на границу раздела фаз при вакуумном формировании структур; «//» указывает на механический контакт двух элементов сборки лазерного элемента).

1. Способ 1. Элементы укладывали друг на друга таким образом, чтобы они находились в контакте пленками железа, образуя следующую структуру ZnSe/Fe//Fe/ZnSe . Изготовленную сборку помещали в графитовую пресс-форму, изолированную от ZnSe фольгой из термически расширенного графита. Пресс-форму помещали в установку для горячего прессования, затем нагревали до 1273 К под вакуумом с временем выдержки 60 мин и применением одноосного давления 25 МПа. Этот процесс приводил к диффузионной сварке элементов [155, 157].
2. Способ 2. Элемент ZnSe/Fe помещали в ампулу из кварцевого стекла, затем заполняли аргоном и отпайвали. В другом случае элемент ZnSe/Fe помещался в графитовый контейнер горячего изостатического прессы установки УГЛ-200 (Россия). В обоих случаях элемент ZnSe/Fe отжиги, и пленка железа диффундировала внутрь матрицы ZnSe . Затем элементы ZnSe/Fe полировали, укладывали их в сборку и проводили диффузионную сварку. Условия сварки были аналогичными способу 1.
3. Способ 3. Образцы, полученные по способу 2 дополнительно подвергали HIP-обработке при $P = 100$ МПа, $T = 1573$ К в течение 29 часов.

Схема способов обработки представлена ниже (Рисунок 3.8).

После завершения процедуры сварки и HIP все полученные образцы были

отполированы для проведения оптических измерений и анализа морфологии поверхности, исследование профиля распределения примеси по методикам описанным в разделе 2.6.



а)

б)

Рисунок 3.8. а) Установка изостатического пресования УГЛ-200; б) Схема изготовления лазерных элементов на основе ZnSe: Fe с использованием трех видов обработки. Ниже показаны параметры процесса диффузионной сварки.

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. В на границе сращивания наблюдали крупные дефекты в виде пор с размером

до 2 мкм (Рисунок 3.9).

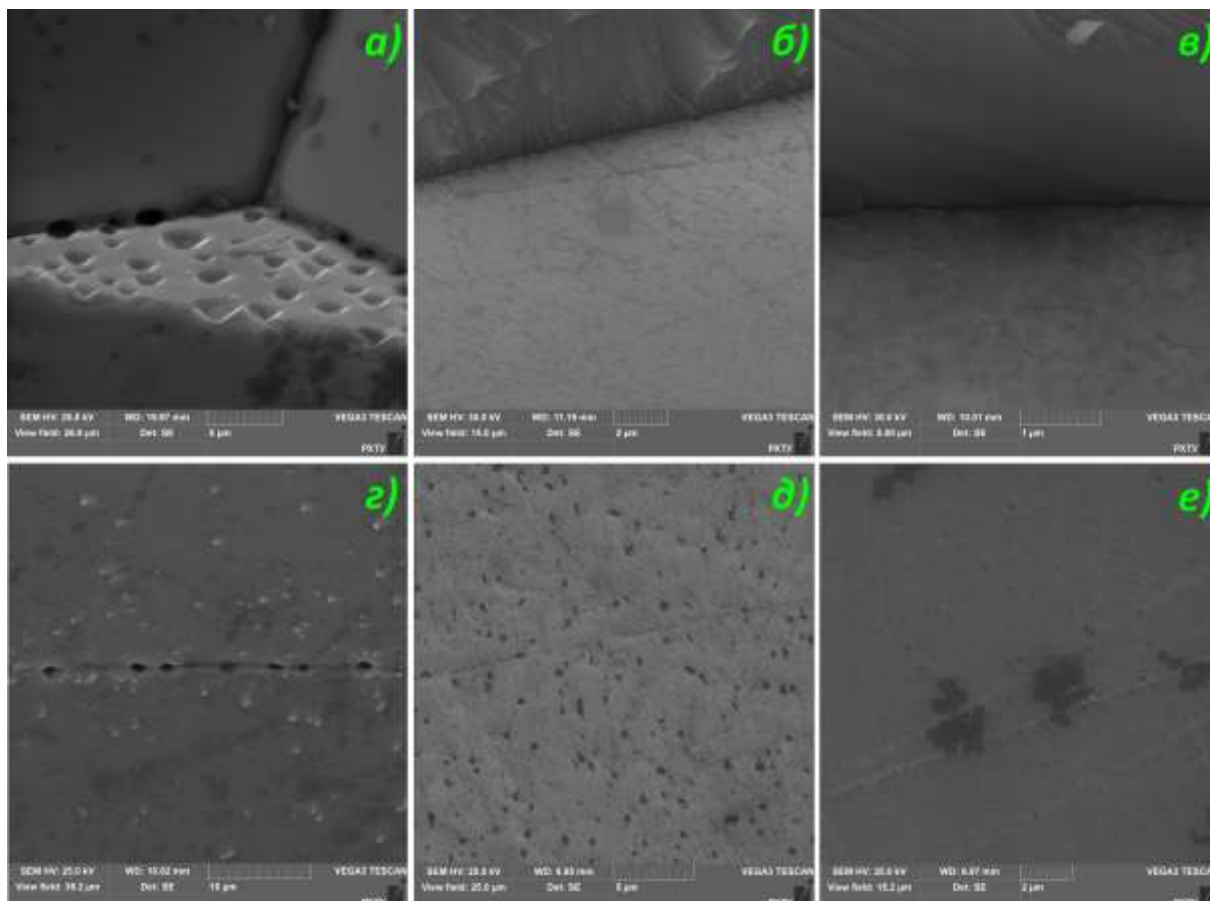


Рисунок 3.9. SEM-изображения кристаллов ZnSe/Fe/ZnSe и ZnSe/Fe/ZnSe, полученных способом 1 (а, г), способом 2 (б, д), способом 3 (в, е): кристаллы, расщепленные вдоль плоскости сварки (а, б, в); поперечные разрезы (г, д, е).

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 образовыванию сферических пор вдоль границы сращивания.

На поверхности образцов после обработки способом 2 наблюдали границу сращивания с размером $\sim 0,1-0,2$ мкм, а также небольшие расщепления до $0,5$ мкм (Рисунок 3.9. (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.

Анализ распределения железа (SEM, EDX) в поперечном сечении образцов после обработки способом 2 (№37) и способом 3 (№38) четко показал область с более высокой концентрацией Fe (Рисунок 3.10).

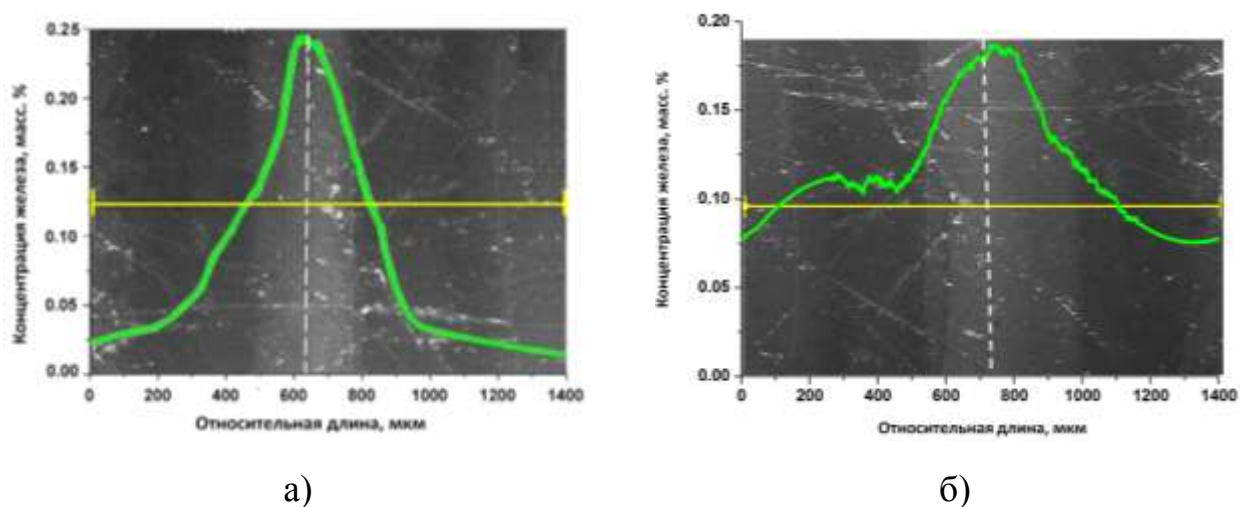


Рисунок 3.10. SEM-изображение поперечного сечения образца №37 (а) и №38 (б) с распределением Fe (зеленая линия) вблизи границы сварки (белая штриховая линия).

Оценка концентрации методом послойного снятия слоев и рентгенофлуоресцентного анализа (Рисунок 3.11) показали, что около 40 % от общего количества растворенного железа распределялось в области шириной 0,35 мм вблизи границы сращивания для образца №37 и 0,5 мм для образца №38.

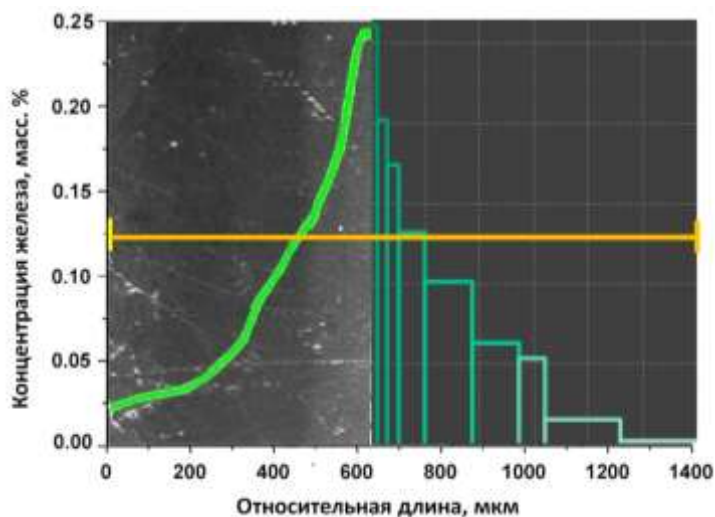


Рисунок 3.11. Анализ профиля распределения железа для образца №37 методами SEM-EDAX и послойного снятия слоев.

Далее была проведена оценка влияния морфологии поверхностей сращивания на функциональные характеристики лазерного материала. Исследование

лазерных характеристик полученных структур проведено согласно методике, описанной в разделе 2.7.

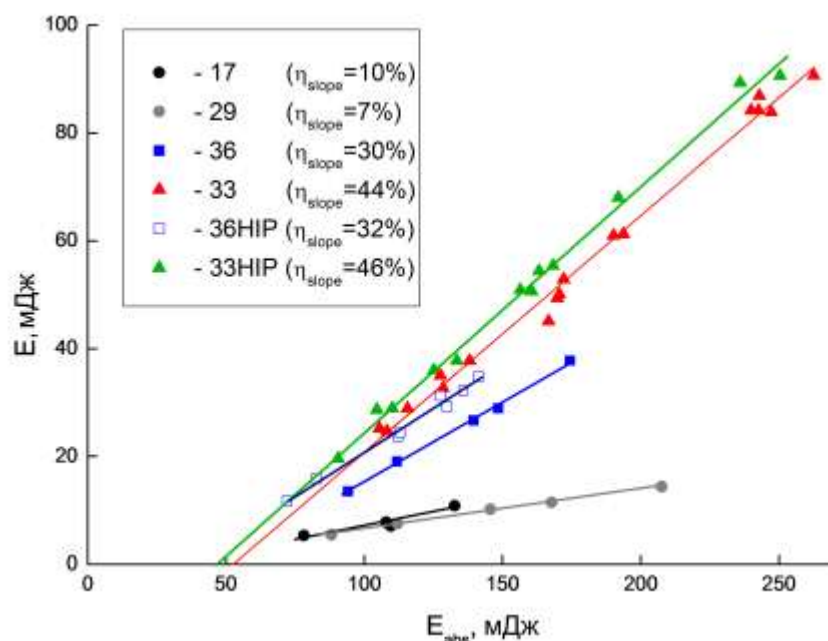


Рисунок 3.12. Лазерная генерация при диаметре пятна накачки 3,9 мм по сравнению с поглощенной энергией для образцов № 17 (способ 1), 33, 36 (способ 2); 29, 36НIP, 33НIP (способ 3).

Наклонная эффективность по поглощенной энергии для образцов №17 и №29 оказалась очень низкой. Дифференциальный КПД не превышал 10 %. Относительная погрешность определения эффективности составляла не более 7 %.

Наклонная эффективность для образцов №33 достигла 44 %, что значительно выше, чем у предыдущих образцов. Также эти образцы выдерживали значительно более высокую плотность накачки. Более высокая наклонная эффективность наблюдалась на образце №33. Вероятно, это связано с тем, что перед сращиванием элементы сборки подвергали НIP-обработке в течение 32 часов, что привело к увеличению глубины диффузии легирующей примеси в кристалле и уменьшению концентрации ионов железа на границе сращивания.

После дополнительной НIP-обработки лазерных кристаллов №33-НIP, №36-НIP эффективность генерации лазеров $ZnSe:Fe^{2+}$ стала выше (Рисунок 3.13). В то же время наблюдали снижение порога оптического разрушения. Наибольшее влияние дополнительной НIP-обработки проявлялось в возможно-

сти более чем двукратного увеличения выходной энергии лазера ZnSe:Fe^{2+} за счет увеличения диаметра пятна накачки. Энергия лазера увеличивалась линейно с диаметром пятна накачки вплоть до $d_{\text{pump}} = 6$ мм.

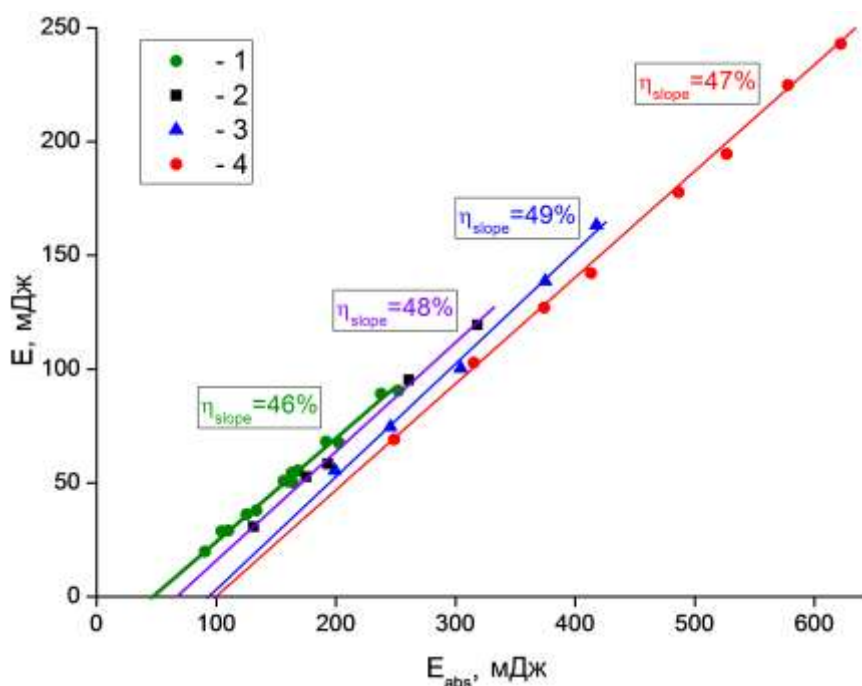


Рисунок 3.13. Лазерная генерация ZnSe:Fe^{2+} № 36 (способ 2) при диаметрах пятна накачки: 1 – 3,9 мм; 2 – 4,5 мм; № 33: 3 – 5,3 мм.

Исследования лазерных характеристик изготовленных элементов позволили создать эффективный лазер 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. %).

Аппроксимация полученных в разделе 3.2 данных позволяет предположить, что максимальная концентрация растворенного железа в селениде цинка при получении лазерных элементов при 1573 К может достигать 4,0 мол. %. Таким образом, существует потенциальная возможность увеличения концентрации растворенного железа в кристаллах селенида цинка в 4-5 раз при условиях получения лазерных элементов.

4. ИССЛЕДОВАНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ ZnSe:Te ДЕТЕКТОРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

4.1 Анализ примесного состава и нестехиометрии кристаллов ZnSe:Te

Кристаллы селенида цинка легированные теллуром (АО «Научно-исследовательский институт материаловедения им. А.Ю. Малинина», г. Зеленоград)⁹ были выращены методом Бриджмена из расплава (Рисунок 4.1).

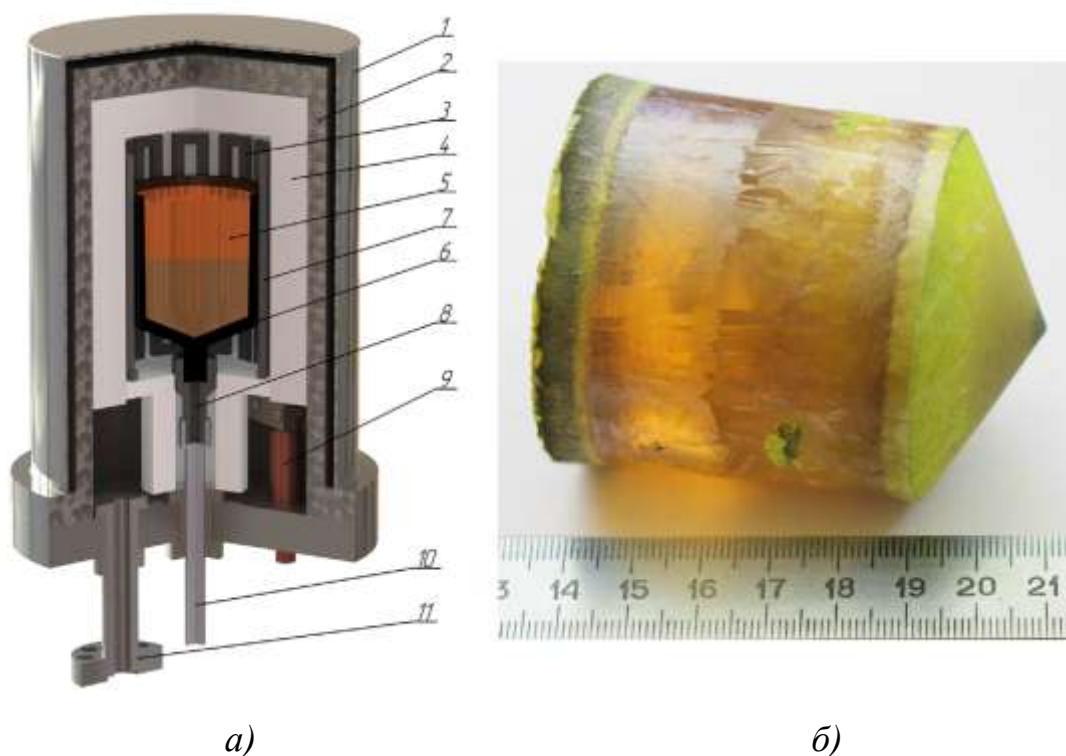


Рисунок 4.1. Кристаллический слиток ZnSe:Te (б) выращен из расплава под высоким статическим давлением Ag в ростовой установке (а): 1 – водоохлаждаемая крышка, 2 – стальная камера, 3 – графитовый нагреватель, 4 – теплоизоляция, 5 – расплав ZnSe, 6 – графитовый или стеклографитовый тигель, 7 – кристалл ZnSe, 8 – опора тигля, 9 – токовводы, 10 – шток, 11 – фланец для соединения с вакуумной системой.

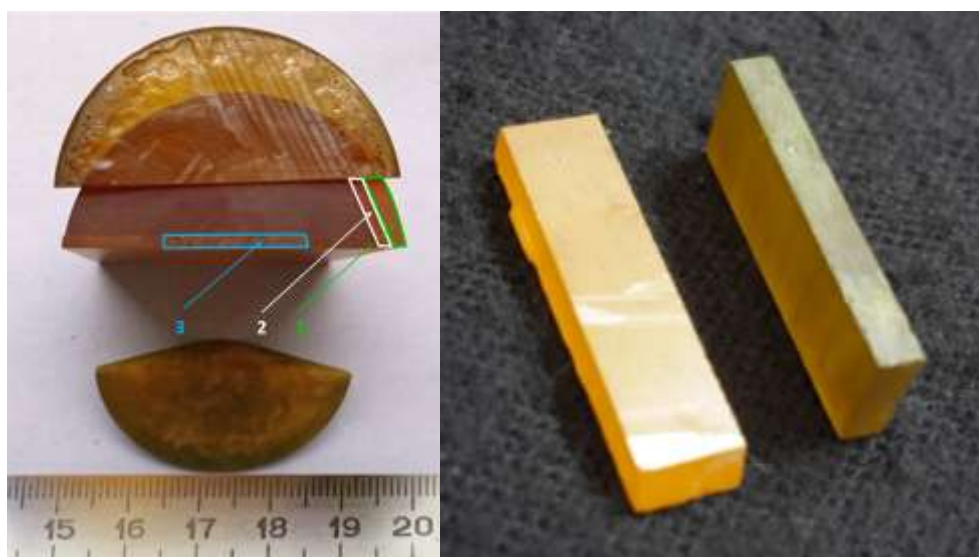
В ростовой тигель загружалась шихта состоящая из смеси ZnSe и ZnTe, в первом случае доля ZnTe составляла 0,5 мас. % (кристалл №1 $\text{ZnSe}_{0,995}\text{Te}_{0,005}$), во втором – 2 мас.% (кристалл №2 $\text{ZnSe}_{0,98}\text{Te}_{0,02}$). Препарат CVD-ZnSe (шихта) имел чистоту 99,9991 мас. % по данным анализа МС-ИСП, а порошковый ZnTe

⁹Автор выражает огромную благодарность к.х.н. Чегнову В.П. за предоставленные кристаллы ZnSe:Te и помощь в исследовании кинетики рентгенолюминесценции.

соответствовал качеству не ниже ОС.Ч. После полного проплавления шихты при температуре 1870 К начинали процесс выращивания кристаллов направленной кристаллизацией расплава при скорости перемещения тигля 10 мм/ч.

Выращенные кристаллы представляли собой булы диаметром 50 мм и длиной цилиндрической части ~ 50 мм (Рисунок 4.1, б). От булы отрезали коническую и хвостовую части, затем резали кристалл на пластины размером 20×5×3 мм согласно схеме разделки (Рисунок 4.2). Для очистки поверхностей пластин от механических загрязнений их погружали на 2 минуты в травильный раствор 5 об. % Br_2 в CH_3OH [139]. Удаление остатков растворителя с поверхности пластин проводили путем отжига в ампуле из кварцевого стекла при динамической откачке в вакууме при $T=470\pm 20$ К в течение 20 минут.

Изучение отклонения от стехиометрии кристаллов ZnSe:Te требовало измельчения пластин, которое проводили в атмосфере аргона марки «ВЧ» в агатовой ступке.



a)

б)

Рисунок 4.2. Схема разделки кристалла (*a*): 1-боковая поверхность, 2) 4 мм от боковой поверхности, 3) середина и фотография кристаллических образцов ZnSe:Te (*б*).

Для удобства, все пластины были пронумерованы согласно схеме (Рисунок 4.3).

2 (0,5) вес. % Те		
боковая поверхность	4 мм от боковой поверхности	Середина
10(40)	20(50)	30(60)
11(41)	21(51)	31(61)
12(42)	22(52)	32(62)
13(43)	23(53)	33(63)
14(44)	24(54)	34(64)
15(45)	25(55)	35(65)
16(46)	26(56)	36(66)
17(47)	27(57)	37(67)
18(48)	28(58)	38(68)
19(49)	29(59)	39(69)

Рисунок 4.3. Нумерация кристаллических элементов, вырезанных из були ZnSe:Te.

Исследование профиля распределения теллура в полученных кристаллах показало, что суммарная концентрация теллура в пластинах не соответствует номинально концентрации в исходной шихте. Большая часть теллура в процессе роста концентрируется в верхней части були. Подобное изменение объясняется тем, что давление пара ZnTe превышает давление пара ZnSe почти в 10 раз [156]. В кристалле №1 концентрация теллура вдоль слитка изменялась от конуса к хвосту були от 0,03 до 0,15 мас. %, для №2 – от 0,7 до 1,08 мас. %, соответственно (Рисунок 4.4). Для всего поперечного сечения були наблюдали снижение концентрации Te и Al на длине 20 мм от конической части були, причем более характерный перегиб концентрации заметен в кристалле №2 с более высоким содержанием теллура.

В ходе анализа примесного состава полученных кристаллов ZnSe:Te было установлено, что самую высокую концентрацию имели примеси Al и Cu. При этом в кристалле №1, концентрация Al оказалась на порядок выше, чем в кристалле №2 (Рисунок 4.5). Появление Al в шихте можно объяснить тем, что куски шихты ZnSe перед загрузкой в тигель раскалывали при помощи корундового молотка. Таким образом, частицы Al₂O₃ попадали в исходную шихту, и примесь Al легировала кристалл. Что касается кислорода, то с учетом того, что

процесс проводили в графитовых тиглях при температурах выше 1700 К, кислород взаимодействовал с углеродом с образованием СО (согласно термодинамическим расчетам) и практически не растворялся в селениде цинка. По данным вторично-ионной масс-спектрометрии, выполненной на чистых кристаллах ZnSe, выращенных в этой же установке, концентрация растворенного кислорода не превышала 3×10^{-4} мас. % в цилиндрической части були [38].

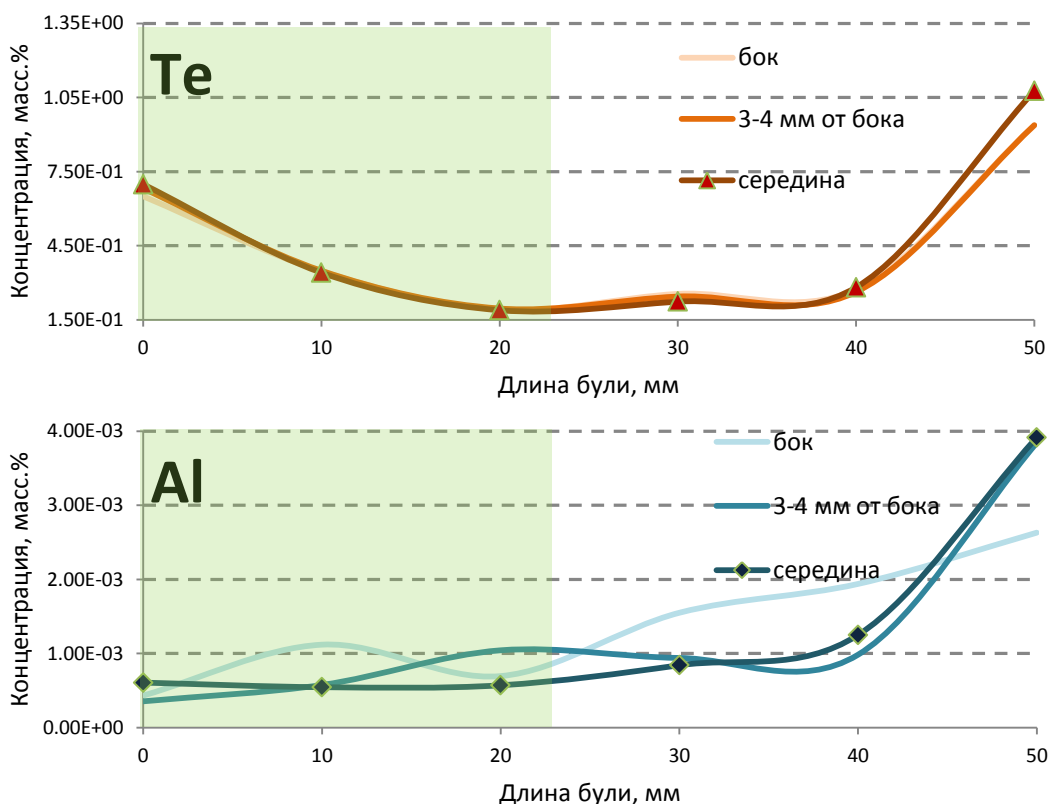


Рисунок 4.4. Распределение Te и Al по длине кристалла №2.

Как оказалось, примесь алюминия достаточно неравномерно распределялась по кристаллам и в процессе охлаждения оттеснялась в область расплава. Максимальная концентрация Al была зафиксирована в кристалле №1 в верхней части слитка и составила $2,84 \times 10^{-2}$ мас. %.

Примесь Cu во всех образцах была на уровне 5×10^{-4} мас. % (Рисунок 4.6). Медь является распространенной фоновой примесью для кристаллов ZnSe, которая наследуется из шихты и попадает в расплав из медных электродов, контактирующих с графитовым нагревателем.

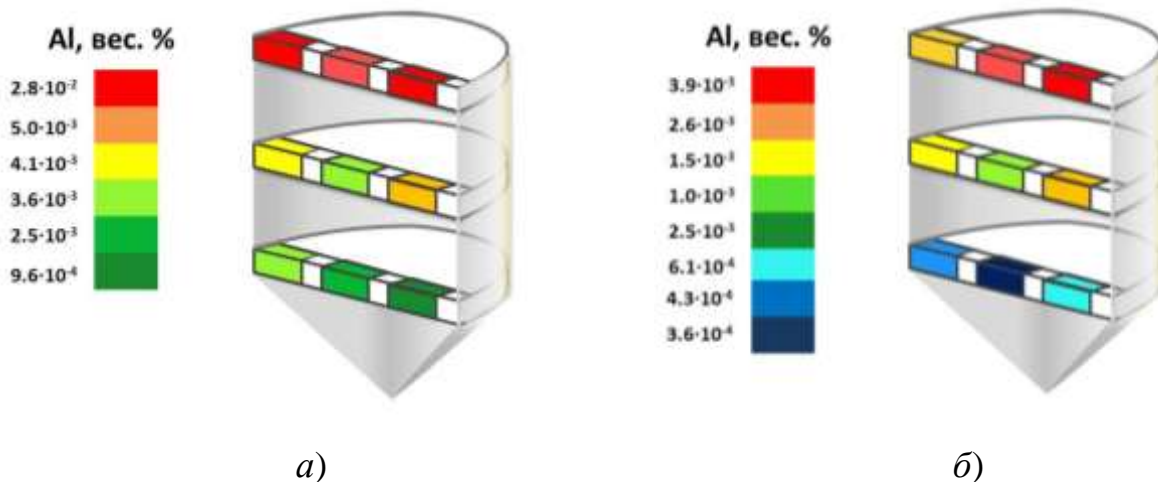


Рисунок 4.5. Распределение примесей Al в кристаллах ZnSe, легированных теллуром. Кристалл №1 (а), кристалл №2 (б).

Оценка суммарной концентрации примесей в каждом кристалле, показала, что без учета легирующей добавки и Al из корундового молотка, кристалл № 1 оказался чище (до 99,999 мас. %), чем кристалл №2 с высоким содержанием теллура. Концентрация таких примесей как Na, K, Mg, Ni в кристалле №2 возросла на порядок по сравнению с кристаллом №1 (Рисунок 4.7, Рисунок 4.8). Очевидно, что большое количество примесей в данном процессе поступало из исходного ZnTe. Анализ избыточных компонентов, содержащихся в образцах, был выполнен по методике «извлечения», описанной в разделе 2.3. (Таблица 4.1, Таблица 4.2)

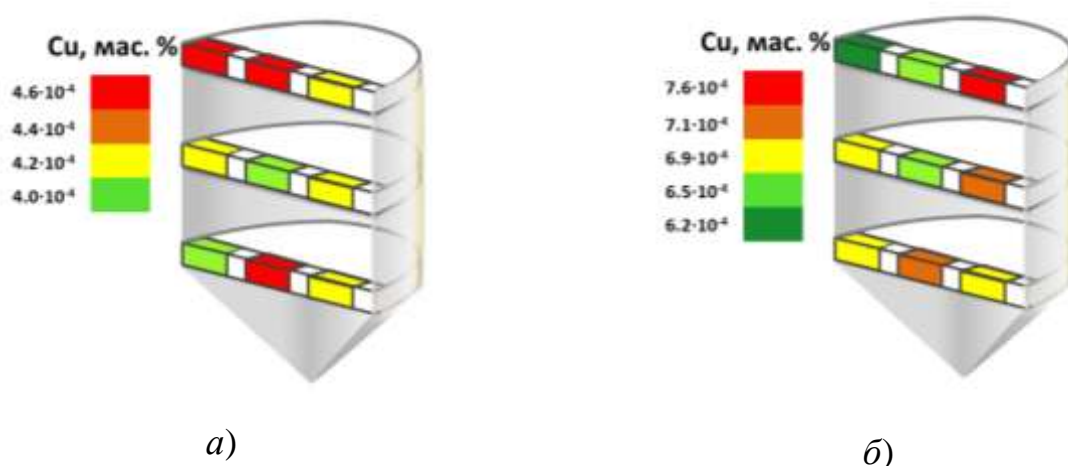


Рисунок 4.6. Распределение примесей Cu в кристаллах ZnSe, легированных теллуром. Кристалл №1 (а), кристалл №2(б).

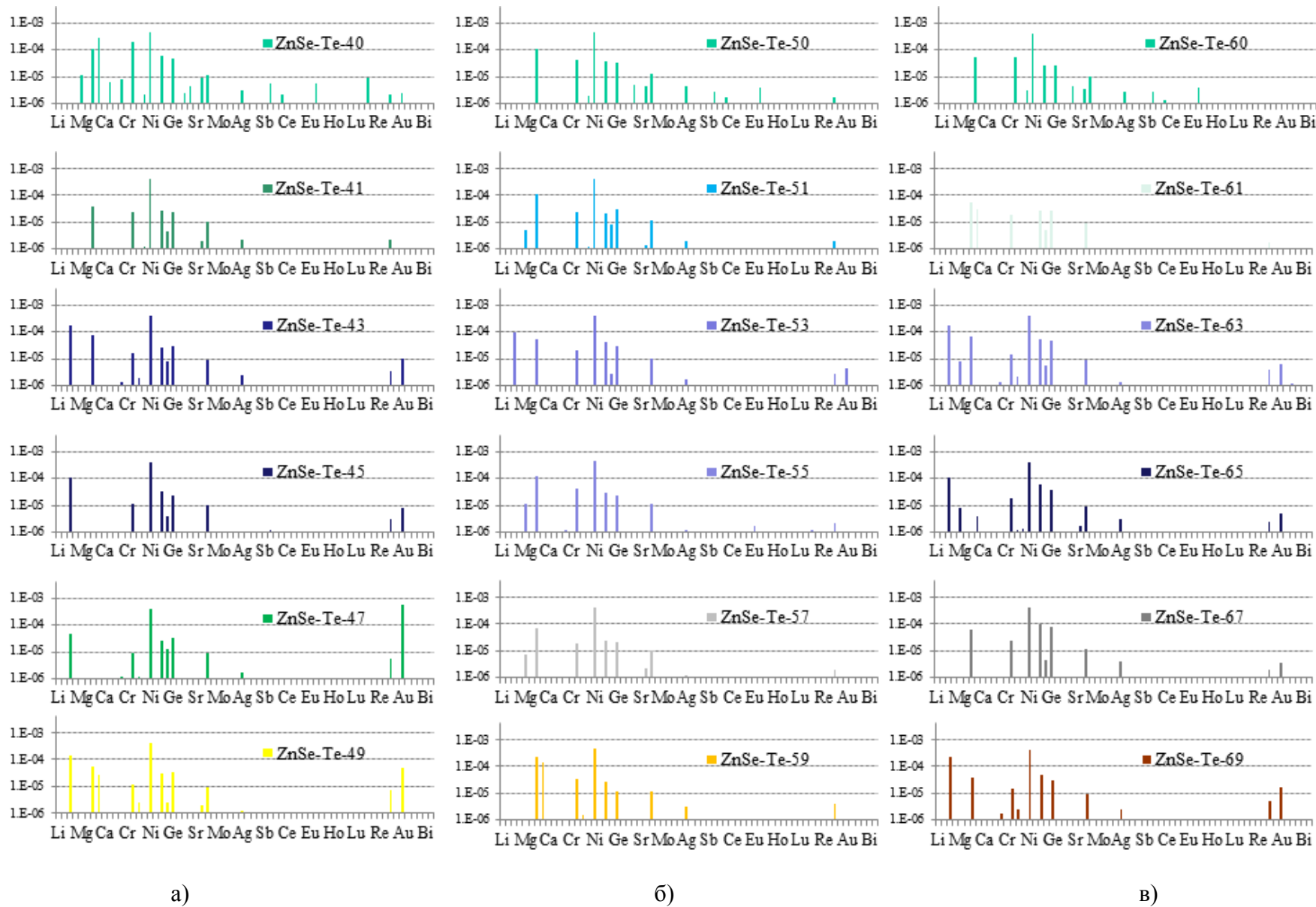


Рисунок 4.7. Распределение примесей в кристалле №1: а) боковая часть, б) 3-4 мм от боковой части, в) центр були.

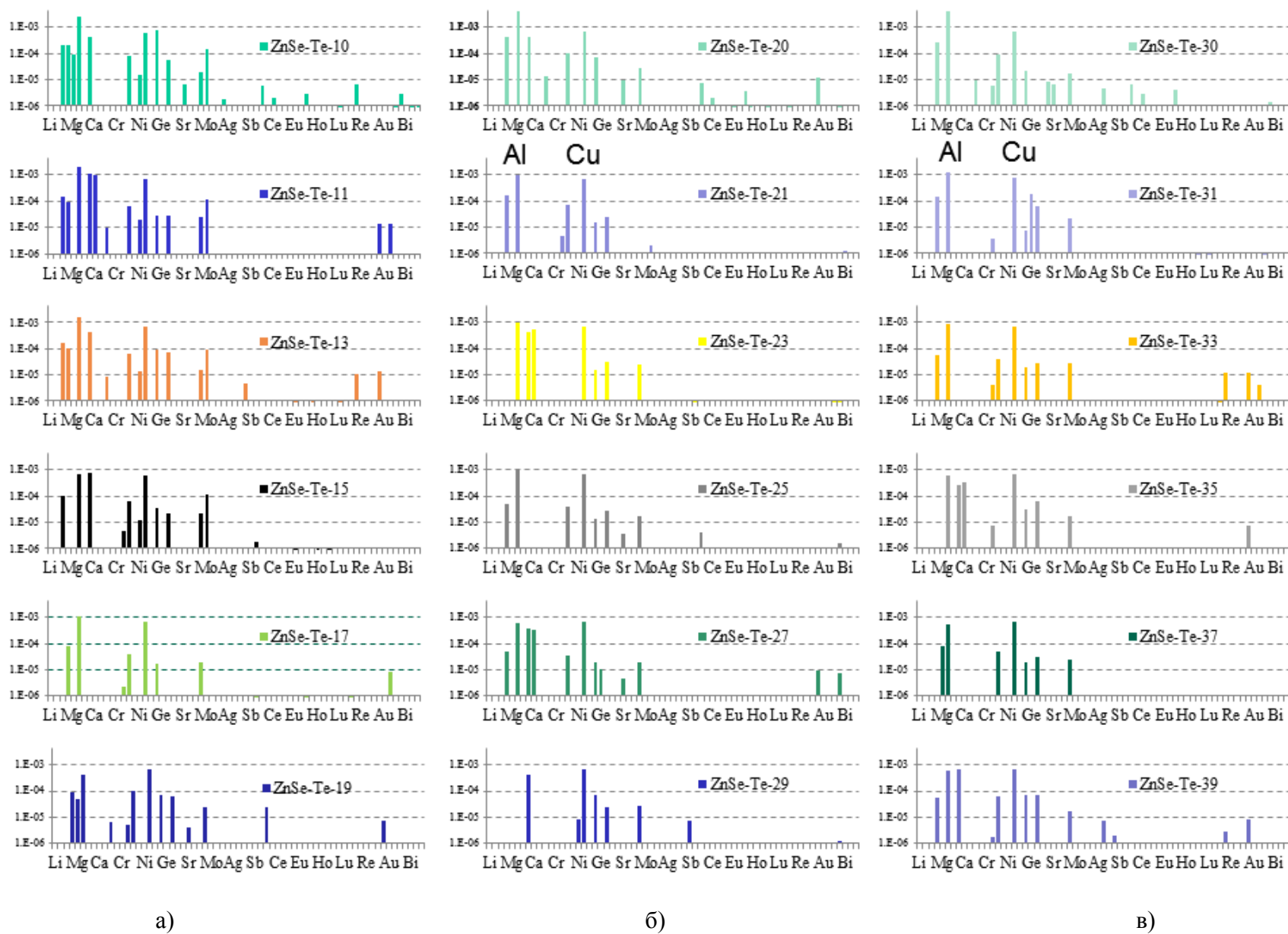


Рисунок 4.8. Распределение примесей в кристалле №2: а) боковая часть, б) 3-4 мм от боковой части, в) центр були.

Таблица 4.1 – Результаты определения избыточных компонентов в кристаллическом ZnSe:Te №1, выращенных в АО «Научно-исследовательский институт материаловедения им. А.Ю. Малинина».

№ образца	$m_{\text{ZnSe:Te}}$, г	C_{Te} мас. %	m_{Zn} , мкг	m_{Se} , мкг	m_{Te} , мкг	$\frac{\text{изб. Halk(Zn)}}{\text{Моль изб. Hal/ моль (ZnSeTe)}}$	
40	0,9989	$(2,00 \pm 0,22) \cdot 10^{-1}$	0,43 ± 0,01	270,13 ± 1,53	60,26 ± 1,79	$(0,907 \pm 0,118) \cdot 10^{-5}$	изб. Se
41	0,8758	$(3,98 \pm 1,05) \cdot 10^{-2}$	0,051 ± 0,002	66,63 ± 1,86	11,67 ± 0,22	$(7,82 \pm 0,0002) \cdot 10^{-5}$	изб. Se
43	0,8876	$(4,13 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$	0,18 ± 0,01	73,66 ± 0,90	8,33 ± 0,13	$(3,78 \pm 0,003) \cdot 10^{-5}$	изб. Se
45	0,8380	$(3,33 \pm 0,76) \cdot 10^{-2}$	0,62 ± 0,01	28,51 ± 0,77	5,19 ± 0,05	$(3,23 \pm 0,001) \cdot 10^{-5}$	изб. Se
47	0,7843	$(2,99 \pm 0,73) \cdot 10^{-2}$	0,37 ± 0,01	1,44 ± 0,05	1,11 ± 0,04	$(2,37 \pm 0,736) \cdot 10^{-6}$	изб. Se
49	0,8066	$(3,29 \pm 1,00) \cdot 10^{-2}$	0,26 ± 0,01	11,54 ± 0,29	7,45 ± 0,19	$(1,72 \pm 0,67) \cdot 10^{-6}$	изб. Se
50	0,8748	$(1,5 \pm 0,99) \cdot 10^{-1}$	0,29 ± 0,01	384,82 ± 4,08	87,35 ± 0,27	$(1,66 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$	изб. Se
51	0,9912	$(4,57 \pm 1,57) \cdot 10^{-2}$	0,11 ± 0,01	68,99 ± 4,83	12,07 ± 0,68	$(1,82 \pm 0,0002) \cdot 10^{-5}$	изб. Se
53	0,8747	$(4,42 \pm 1,11) \cdot 10^{-2}$	0,567 ± 0,004	56,24 ± 0,07	8,18 ± 0,04	$(3,46 \pm 0,024) \cdot 10^{-5}$	изб. Se
55	1,0208	$(3,46 \pm 0,98) \cdot 10^{-2}$	0,55 ± 0,01	33,37 ± 0,30	8,24 ± 0,29	$(1,58 \pm 0,001) \cdot 10^{-5}$	изб. Se
57	0,7989	$(2,89 \pm 0,51) \cdot 10^{-2}$	0,60 ± 0,03	32,31 ± 1,54	8,44 ± 0,22	$(7,16 \pm 0,0016) \cdot 10^{-5}$	изб. Se
59	0,8365	$(3,03 \pm 0,82) \cdot 10^{-2}$	0,122 ± 0,003	11,79 ± 0,21	8,89 ± 0,30	$(1,62 \pm 0,705) \cdot 10^{-6}$	изб. Se
60	0,7976	$(9,37 \pm 2,46) \cdot 10^{-2}$	0,107 ± 0,004	177,35 ± 15,95	28,48 ± 1,17	$(7,19 \pm 0,0008) \cdot 10^{-5}$	изб. Se

№ образца	$m_{\text{ZnSe:Te}}$, г	C_{Te} мас. %	m_{Zn} , мкг	m_{Se} , мкг	m_{Te} , мкг	изб. $H_{\text{alk}}(\text{Zn})$, Моль изб. Hal/ моль (ZnSeTe)	
61	0,9296	$(4,51 \pm 1,13) \cdot 10^{-2}$	$0,18 \pm 0,01$	$97,57 \pm 6,13$	$19,83 \pm 1,37$	$(2,58 \pm 0,0004) \cdot 10^{-5}$	изб. Se
63	0,8418	$(3,67 \pm 1,00) \cdot 10^{-2}$	$0,44 \pm 0,01$	$51,26 \pm 0,42$	$6,69 \pm 0,12$	$(1,91 \pm 0,022) \cdot 10^{-5}$	изб. Se
65	0,8494	$(2,93 \pm 0,73) \cdot 10^{-2}$	$0,49 \pm 0,01$	$33,81 \pm 1,10$	$9,69 \pm 0,22$	$(4,95 \pm 0,001) \cdot 10^{-5}$	изб. Se
67	0,7977	$2,84 \cdot 10^{-2}$	$0,56 \pm 0,01$	$23,73 \pm 0,63$	$6,817 \pm 0,005$	$(2,68 \pm 0,001) \cdot 10^{-5}$	изб. Se
69	0,7309	$4,91 \cdot 10^{-2}$	$0,40 \pm 0,02$	$4,39 \pm 0,24$	$10,95 \pm 0,52$	$(2,53 \pm 0,503) \cdot 10^{-6}$	изб. Te

Таблица 4.2 – Результаты определения избыточных компонентов в кристаллическом ZnSe:Te №2, выращенных в АО «Научно-исследовательский институт материаловедения им. А.Ю. Малинина».

№ образца	$m_{\text{ZnSe:Te}}$, г	C_{Te} мас. %	m_{Zn} ,мкг	m_{Se} ,мкг	m_{Te} ,мкг	изб. <i>Halk(Zn)</i> , мольизб. Hal/ моль (ZnSe:Te)	
10	0,8309	$(9,37 \pm 2,25) \cdot 10^{-1}$	$0,54 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,01$	$66,0 \pm 2,0$	$(9,09 \pm 0,24) \cdot 10^{-5}$	изб. Te
11	1,1617	$(2,74 \pm 0,68) \cdot 10^{-1}$	$0,361 \pm 0,001$	$0,88 \pm 0,01$	$12,6 \pm 0,2$	$(1,29 \pm 0,025) \cdot 10^{-5}$	изб. Te
13	0,7850	$(2,55 \pm 0,63) \cdot 10^{-1}$	$0,65 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,01$	$9,9 \pm 0,2$	$(1,39 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	изб. Te
15	0,8937	$(1,92 \pm 0,65) \cdot 10^{-1}$	$0,670 \pm 0,003$	$0,577 \pm 0,003$	$4,7 \pm 0,1$	$(5,532 \pm 0,07) \cdot 10^{-6}$	изб. Te
17	0,9233	$(3,47 \pm 0,87) \cdot 10^{-1}$	$0,572 \pm 0,001$	$0,45 \pm 0,01$	$7,1 \pm 0,1$	$(8,202 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	изб. Te
19	0,9646	$(6,5 \pm 1,63) \cdot 10^{-1}$	$0,495 \pm 0,004$	$0,143 \pm 0,004$	$9,5 \pm 0,2$	$(1,031 \pm 1,00) \cdot 10^{-5}$	изб. Te
20	0,8635	$(9,38 \pm 2,36) \cdot 10^{-1}$	$0,304 \pm 0,004$	$0,43 \pm 0,01$	$63 \pm 1,0$	$(8,32 \pm 0,145) \cdot 10^{-5}$	изб. Te
21	1,0008	$(2,63 \pm 0,68) \cdot 10^{-1}$	$0,76 \pm 0,01$	$1,49 \pm 0,01$	$16,2 \pm 0,2$	$(2,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	изб. Te
23	0,8893	$(2,44 \pm 0,63) \cdot 10^{-1}$	$0,51 \pm 0,01$	$1,20 \pm 0,02$	$15,0 \pm 0,3$	$(2,00 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$	изб. Te
25	0,8312	$(1,96 \pm 0,46) \cdot 10^{-1}$	$0,56 \pm 0,02$	$1,7 \pm 0,1$	$13,1 \pm 0,3$	$(2,00 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$	изб. Te
27	0,9022	$(3,49 \pm 0,87) \cdot 10^{-1}$	$0,77 \pm 0,01$	$0,704 \pm 0,004$	$11,7 \pm 0,2$	$(1,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	изб. Te
29	0,9690	$(6,82 \pm 1,10) \cdot 10^{-1}$	$0,45 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$	$6,1 \pm 0,1$	$(6,00 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	изб. Te
30	0,8678	$(1,08 \pm 0,26) \cdot 10^0$	$0,60 \pm 0,01$	$2,14 \pm 0,01$	$86 \pm 2,00$	$(1,15 \pm 0,029) \cdot 10^{-4}$	изб. Te

№ образца	$m_{\text{ZnSe:Te}}$, г	C_{Te} мас. %	m_{Zn} ,мкг	m_{Se} ,мкг	m_{Te} ,мкг	изб. <i>Halk(Zn)</i> , МОЛЬизб. Hal/ МОЛЬ (ZnSe:Te)	
31	0,7414	$(2,63 \pm 0,78) \cdot 10^{-1}$	$1,45 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,01$	$13,2 \pm 0,3$	$(2,00 \pm 0,04) 10^{-5}$	изб. Те
33	0,8202	$(2,44 \pm 0,70) \cdot 10^{-1}$	$0,293 \pm 0,004$	$0,67 \pm 0,01$	$10,1 \pm 0,3$	$(1,5 \pm 0,039) 10^{-5}$	изб. Те
35	0,7379	$(1,89 \pm 0,47) \cdot 10^{-1}$	$0,62 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,01$	$2,83 \pm 0,04$	$(3,8 \pm 0,037) 10^{-6}$	изб. Те
37	0,8894	$(3,41 \pm 0,85) \cdot 10^{-1}$	$0,236 \pm 0,001$	$0,226 \pm 0,005$	$6,9 \pm 0,2$	$(8,7 \pm 0,2) 10^{-6}$	изб. Те
39	0,8262	$(6,98 \pm 1,17) \cdot 10^{-1}$	$0,235 \pm 0,005$	$0,08 \pm 0,01$	$9,9 \pm 3,34$	$(1,2 \pm 0,028) 10^{-5}$	изб. Те

Анализ распределения нестехиометрических компонентов показал, что большая часть кристаллов содержит сверхстехиометрический халькоген. При этом кристалл №1 содержал сверхстехиометрический селен, а кристалл №2 сверхстехиометрический теллур. Известно, что для кристаллов ZnSe, выращенных из расплава, характерно наличие избыточного селена [162]. Поэтому кристаллы содержат, как правило, STD связанные с наличием сверхстехиометрического селена. Различие скорости диффузии собственных компонентов при температурах близких к плавлению, говорит о том, что Zn значительно легче покидает свое место из узлов кристаллической решетки, формируя вакансионные дефекты в подрешетке цинка.

При рассмотрении твердого раствора $ZnSe_xTe_{1-x}$ с малой концентрацией одного из составляющих (в нашем случае ZnTe), механизм дефектообразования вероятнее всего будет аналогичен механизму дефектообразования в номинально чистом ZnSe, что не противоречит полученным результатам.

Кроме того, нельзя отрицать вероятность образования кластеров Te-Te, которые термодинамически менее устойчивы и в процессе отжига легко разрушаются [158]. Таким образом, происходит релаксация кристаллической решетки в более стабильное и энергетически выгодное состояние.

Можно предположить, что различие растворимости Se в двух кристаллах, так же зависит от наличия Al в качестве примеси. Являясь донором, где Al занимает катионные позиции в подрешетке ZnSe, образуя дополнительные дефекты типа Al_i и Al_{Se} [159].

4.2 Анализ спектральных и кинетических характеристик кристаллов ZnSe:Te.

Измерение спектров фотолюминесценции s-ZnSe:Te проводили при

температуре 300 К по методике, описанной в разделе 2.7. Полученные спектры ФЛ в диапазоне 600-750 нм имели сложный характер. Исследование спектральных характеристик кристаллов позволило установить, что интенсивность спектров ФЛ при максимуме 625-635 нм (1,99-1,95 эВ) закономерно изменяется с изменением концентрации сверхстехиометрического Se в образцах. В работе [120], было сделано предположение о том, что красная полоса высвечивания (620 нм) в кристаллах *s*-ZnSe обусловлена наличием сверхстехиометрического цинка и дефектов на его основе $[Zn_iV_{Se}Te_{Se}]$. Это факт был подтвержден в [38]. Подобное предположение не противоречит существующим представлениям о формировании СТД в кристалле *s*-ZnSe:Te [117, 118, 160], поскольку избыточный селен генерирует вакансии цинка, участвующие в формировании комплекса $[Zn_iV_{Se}Te_{Se}]$. Введение изовалентных примесей позволяет стабилизировать образующиеся вакансии V_{Zn} , не давая атомам цинка вернуться в вакантные узлы решетки.

Отжиг в процессе «извлечения» сверхстехиометрических компонентов (Se и Te) также повлиял на интенсивность и положение центрального пика фотолюминесценции. Произошло смещение в длинноволновую область с $\lambda = 623$ нм ($E = 1,99$ эВ) до $\lambda = 640$ нм ($E = 1,94$ эВ) для всех кристаллов. Таким образом, в процессе извлечения сверхстехиометрических компонентов и длительного отжига большую часть дефектов удалось перевести в наиболее устойчивый и термодинамически выгодные центры рекомбинации. Кроме того, на кристалле №2 удалось зафиксировать экситонный пик с энергией активации 2,68 эВ (462 нм), который не наблюдали в кристаллах №1, загрязненных примесью Al (Рисунок 4.11, б).

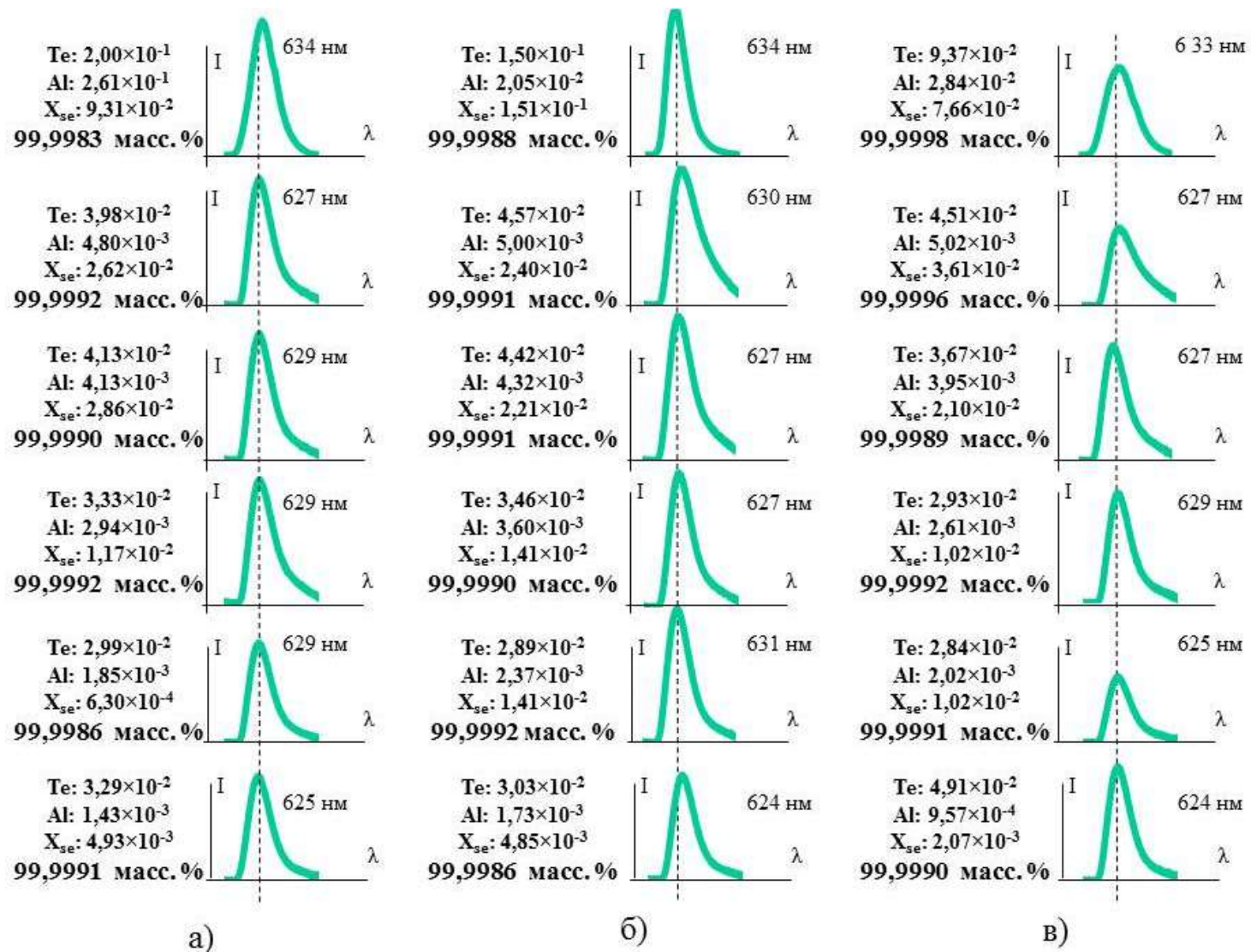


Рисунок 4.9. Спектры фотолуминесценции кристалла №1: а) боковая часть, б) 3-4 мм от боковой части, в) центр були

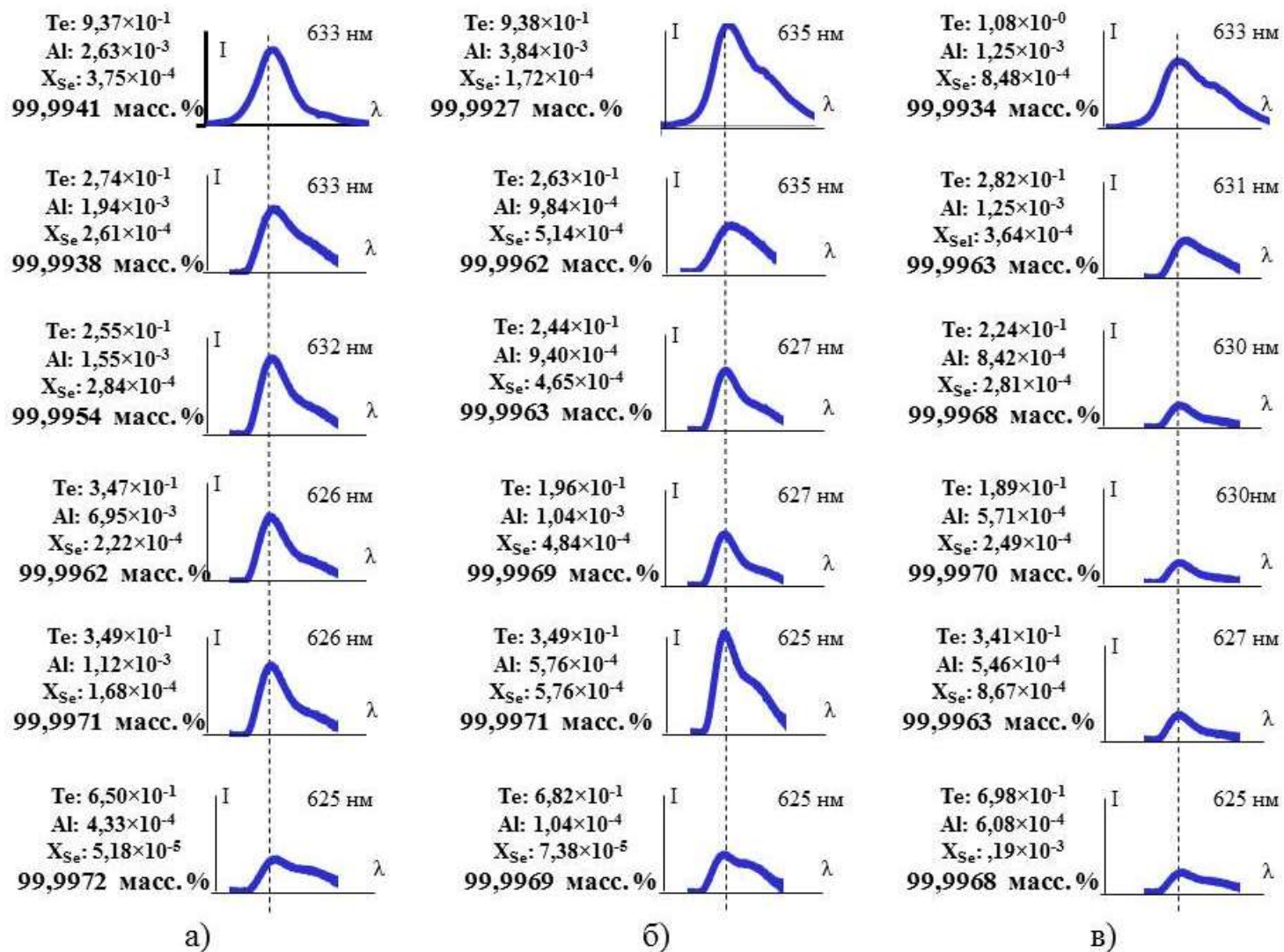


Рисунок 4.10. Спектры фотолюминесценции кристалла №2: а) боковая часть, б) 3-4 мм от боковой части, в) центр були.

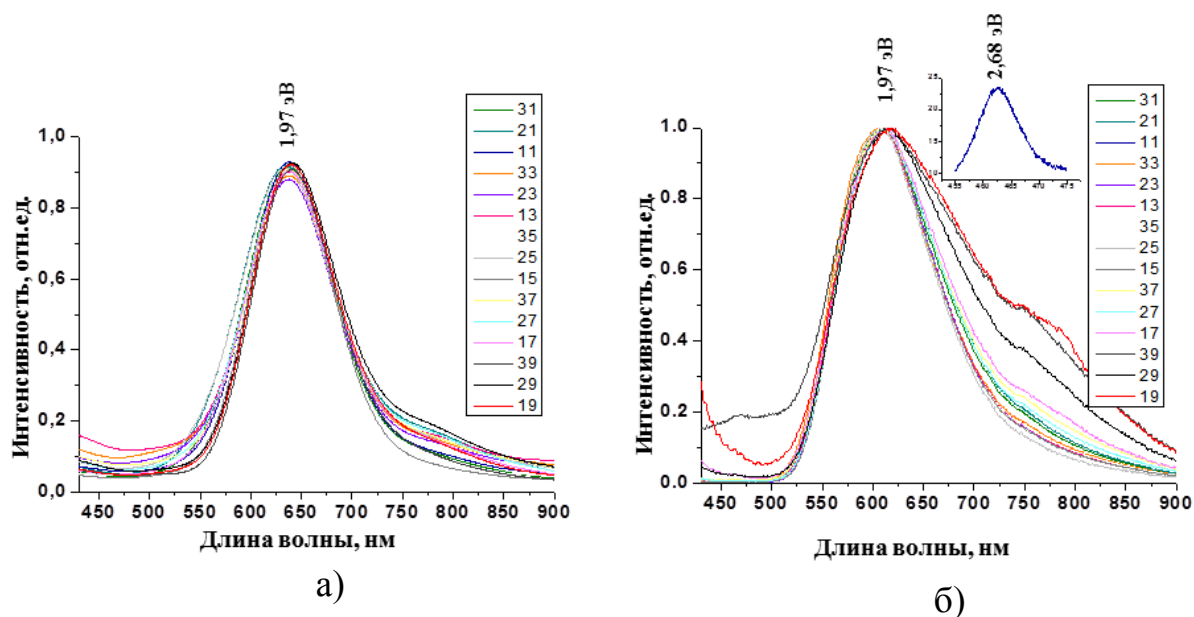


Рисунок 4.11. Нормированные спектры фотолуминесценции для кристалла ZnSe:Te для кристаллов а) №1; б) №2 (экситонный пик на 2,68 эВ).

Можно предположить, что первоначальный сложный комплекс дефектов, образующийся в процессе роста кристалла из расплава, после длительного отжига и процесса «извлечения» формирует сложный дефектный комплекс типа $[V_{Zn}Te_{Se}Zn_i]$, застabilизированный в твердом растворе ZnSe-ZnTe [160]. Длительный отжиг и извлечение теллура уменьшает количество нейтральных дефектов Te_{Se} , задействованных в комплексе $[V_{Zn}Te_{Se}Zn_i]$, из-за чего интенсивность пика ФЛ снижается. Отжиг в парах цинка наоборот повышает интенсивность основной спектральной линии, что говорит об участии междоузельного цинка в формировании сложного дефектного комплекса (Рисунок 4.12).

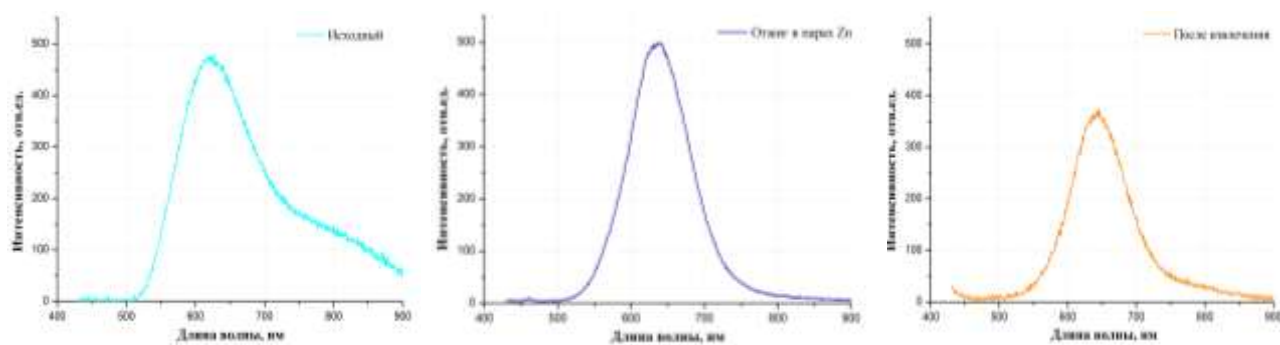


Рисунок 4.12. Спектр ФЛ для образца 31 до и после обработки.

Изучено влияние сверхстехиометрических компонентов, образующих в

кристаллической решетке ZnSe ряд сложных рекомбинационных центров ФЛ, на спектральные характеристики будущего сцинтилляционного материала. Показано, что длительный отжиг ухудшает спектральные характеристики кристалла – снижает интенсивность ФЛ

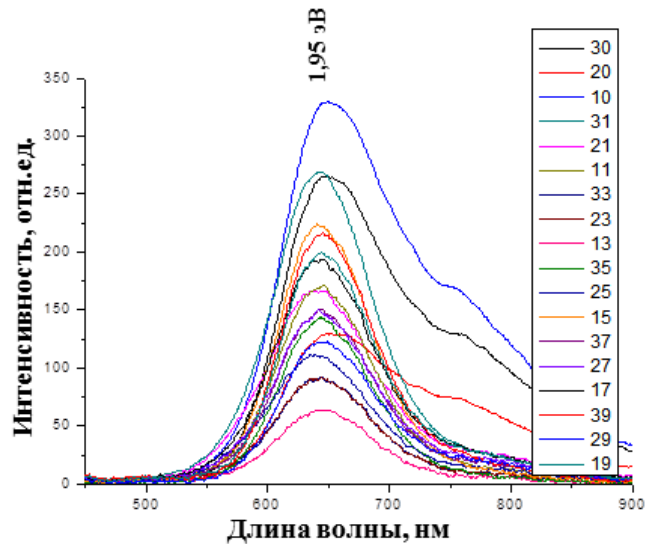


Рисунок 4.13. Спектры люминесценции препаратов ZnSe:Te (№2) после извлечения.

Не менее важной характеристикой сцинтилляционного материала является время послесвечения, которое в системах досмотрового контроля не должно превышать 5 мкс. Выращенные из расплава кристаллы ZnSe:Te, не обработанные в парах цинка, обладают длительным послесвечением. По этой причине их невозможно использовать для изготовления сцинтилляционных элементов. Все кристаллические элементы отжигают в насыщенных парах цинка при температуре 1273 К не менее 24 часов, после чего образцы медленно охлаждают и из них изготавливают детекторы.

Измерение кинетики рентгенолюминесценции (РЛ) образцов (рентгеновская установка контроля параметров рентгенолюминесценции AMS-0, анодное напряжение 140 кВ) до и после отжига показали, что время затухания РЛ снижается в 1000 раз, с ~ 4500 мкс до 4 мкс (Рисунок 4.14).

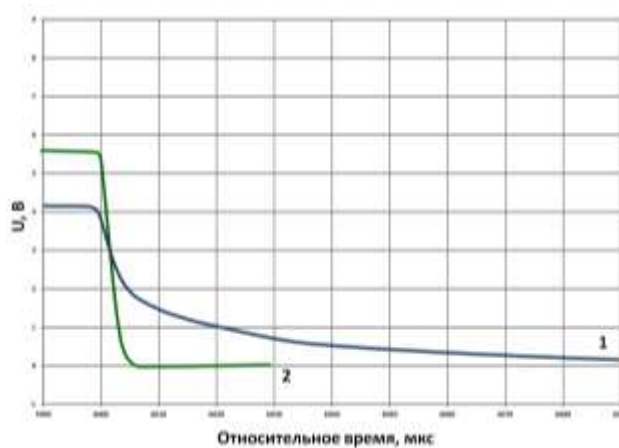


Рисунок 4.14. Кинетика рентгенолюминесценции для кристаллов ZnSe:Te: 1) после роста; 2) после отжига в парах цинка.

Таким образом, для достижения необходимых функциональных характеристик, предъявляемых к сцинтилляционным материалам, все образцы должны проходить процесс термообработки, позволяющий стабилизировать рекомбинационные центры $[V_{Zn}Te_{Se}Zn_i]$, приблизить пластины к стехиометрическому составу и снизить времена послесвечения.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Проблемы образования точечных дефектов, исследование фазовых равновесий, растворимость как собственных, так и легирующих компонентов в кристаллах $A^{II}B^{VI}$, в том числе и ZnSe, широко обсуждаются в литературе на протяжении 50 лет, однако, до сих пор в данной теме остается много вопросов и сведений, требующих уточнения. Современные методы анализа, разработка новых способов получения легированных кристаллов, исследования в области формирования дефектов при введении легирующей примеси привело к стремительному развитию современной промышленности.

Анализ литературных сведений о T-X-Y- проекциях для бинарных систем A^2B^6 и A^4B^6 , показал что для данного класса соединений характерно уширение области гомогенности области при температурах вблизи точки плавления (Рисунок 5.1). 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 [163], в ходе исследования состояния вещества при переходе «твердое-жидкое». Современные экспериментальные данные о растворимости собственных компонентов системы все чаще подтверждают данную. Так авторам [38, 141] удалось исследовать отклонение от стехиометрии в номинально чистых ZnSe, CdTe, ZnTe, что дало возможность предположить механизмы дефектообразования в них. Вследствие введения третьего компонента в такую систему, 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.

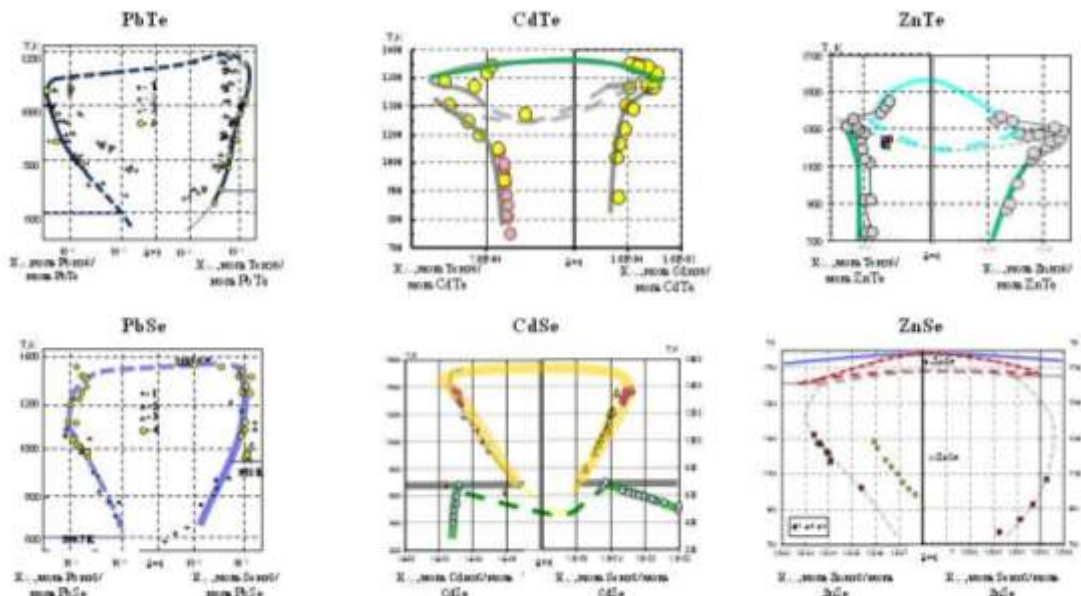


Рисунок 5.1. Т-х-у-проекции систем PbTe [164], CdTe [141], ZnTe[141], PbSe[164], CdSe[164], ZnSe[38].

Поскольку из ранних работ известно [88, 89], что при выращивании кристаллов из расплава, получают максимальную растворимость железа на уровне 22 мол. %. В нашем случае при температуре 1073 К растворимость составила менее $2,1 \pm 0,2$ мол. %, что позволяет оценить форму области гомогенности в тройной системе (Рисунок 5.2).

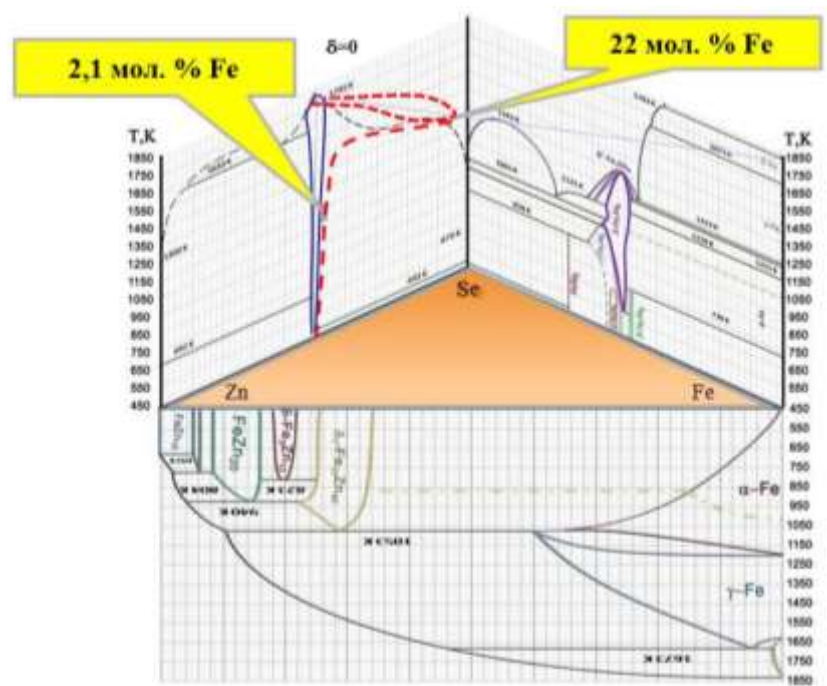


Рисунок 5.2. Схема возможного положения линии солидуса в системе Zn-Se-Fe.

Знания о поведении линии солидус в тройной системе дадут 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 ZnSe:Te (АО «Научно-исследовательский институт материаловедения им. А.Ю. Малинина»), удалось установить, что интенсивность линий фотолюминесценции имеет зависимость от концентрации сверхстехиометрического селена (Рисунок 5.3).

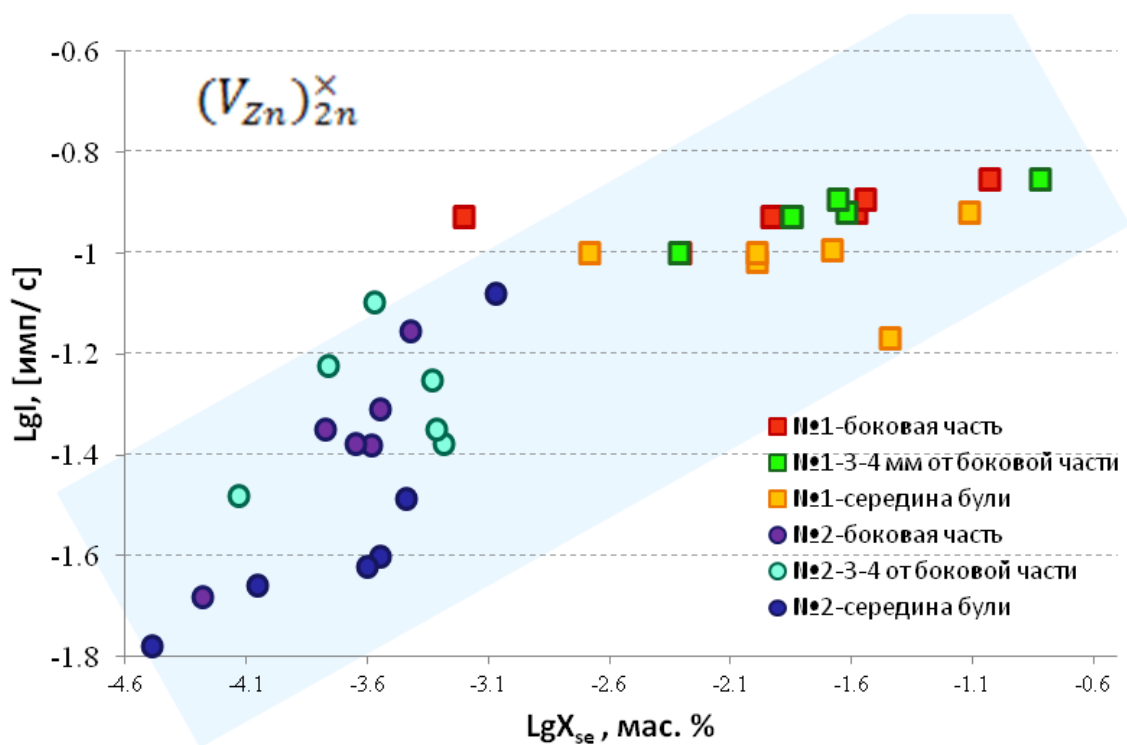


Рисунок 5.3. Зависимость фотолюминесценции ZnSe:Te от концентрации «извлеченного» Se.

При этом данная зависимость носит линейный характер, что хорошо согласуется с данными [38], в соответствии которым при растворении селена в кристаллическом ZnSe возрастает количество вакансионных дефектов в подрешетке цинка $(V_{Zn})_{2n}^x$, с энергией активации 1,99 эВ (Рисунок 5.4).

Известно, что в процессе выращивания кристаллов ZnSe:Te образуется большое количество разнообразных точечных дефектов (V_{Zn}'' , V_{Zn}' , Se_i' , Zn_i ,

Te_{Se}), которые могут формировать более сложные комплексы $[V_{Zn}Te_{Se}Zn_i]$ и дублеты $[V_{Zn}Te_{Se}]$, отвечающие за длинноволновую часть красной области спектра [160, 161]. Согласно литературным данным [118, 160] за высвечивание на длине волны 640 нм отвечает сложный комплекс вида $[V_{Zn}Te_{Se}Zn_i]$.

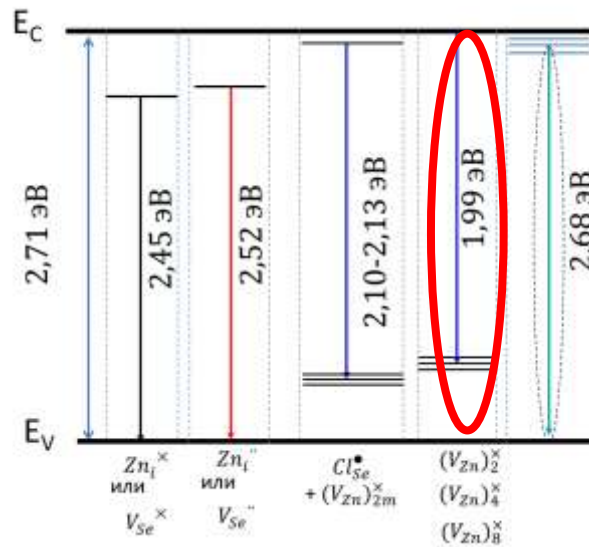


Рисунок 5.4. Уровни энергии СТД в ZnSe при 300 К [38].

В работе [120], авторы выдвинули предположение, что красная полоса излучения кристаллов твердого раствора ZnSe-ZnTe обусловлена рекомбинацией свободных дырок и электронов, локализованных на глубоких уровнях Zn_i . Это предположение рассматривает достаточно широкий диапазон рентгенолюминесценции, поэтому можно полагать, что суммарный вклад всех видов дефектов оказывает влияние на конечную интенсивность высвечивания.

С точки зрения технологии дополнительная операция отжига в парах цинка, которую в настоящее время проводят для оптимизации спектрально-кинетических характеристик, является экономически невыгодной. Поэтому постоянно встает вопрос о получении кристаллов с требуемыми характеристиками непосредственно после роста. Согласно проведенному анализу при концентрациях сверхстехиометрического селена порядка $(1-3) \cdot 10^{-4}$ 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 $(1-2) \cdot 10^{-4}$ мас. %.

6. 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 высокчистых 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 $s\text{-ZnSe}_{0,995}\text{Te}_{0,005}$ и $s\text{-ZnSe}_{0,980}\text{Te}_{0,020}$ производства АО «Научно-исследовательский институт материаловедения им. А.Ю. Малинина». Показано, кристалл $s\text{-ZnSe}_{0,995}\text{Te}_{0,005}$ практически по всему объему

були содержит сверхстехиометрический селен, в то время как кристалл *s*- $\text{ZnSe}_{0,980}\text{Te}_{0,020}$ содержит сверхстехиометрический теллур. Установлено, что интенсивность пика фотолюминесценции на длине волны 630 ± 5 нм в данных кристаллах зависит от концентрации сверхстехиометрического селена.

7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Петровский Г.Т. Новые оптические стекла и кристаллы // Оптико-механическая промышленность. 1978. № 12. С. 13–17.
2. Ralph H. Page, Laura D. De Loach, Kathleen I. Shaffers, Falgun D. Patel, Raymond J. Beach, Stephen A. Payne, William F. Krupke. Recent Developments in Cr²⁺-doped II-VI compound lasers // Advanced solid-state lasers. 1996. TL16.
3. Mirov S. B., Fedorov V. V., Martyshkin D. V., Moskalev I. S., Mirov M. S., Gapontsev V. P. Progress in mid-IR Cr²⁺ and Fe²⁺ doped II-VI materials and lasers // Optical Materials Express. 2011. V. 1. №5. P. 898-910.
4. Firsov K. N., Gavrishchuk E. M., Ikonnikov V. B., Kazantsev S. Y., Kononov I. G., Kotereva T. V., Timofeeva N. A. Room-temperature laser on a ZnSe: Fe²⁺ polycrystal with undoped faces, excited by an electrodischarge HF laser // Laser Physics Letters. 2016. V. №5. P. 055002.
5. Рыжиков В. Д., Гринев Б. В., Ополонин А. Д., Лисецкая Е. К., Галкин С. Н. Кристаллы сцинтилляторов A^{II}B^{VI} и детекторы на их основе для цифровой радиографии // Вісник. 2008. №1. С.106-121.
6. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
7. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высшая школа, 1998. 352 с.
8. Девярых Г. Г., Карпов Ю. А., Осипова Л. И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
9. Сысоев Л. А., Андреев В. М., Райскин Э. К., Иванова Г. М., Гурьев В. Р. Получение и свойства монокристаллов селенида цинка // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1968. Т. 3. С. 135-136.
10. Под ред. Медведева С.А. Физика и химия соединений A^{II}B^{VI} // М.: Мир, 1970. 624 с.

11. Лакин Е.Е., Баженова Л.Т., Шиманская Н.П. // Сб. научных трудов ВНИИ монокристаллов, сцинтилляционных материалов и особо чистых химических веществ. 1982. №. 9. С. 149-150.
12. Unuma H., Higuchi M., Yamakawa Y., Kodairi K., Okano Y., Hoshikawa K., Fukuda T., Koyama T. Liquid encapsulated flux growth of ZnSe single crystals from Se solvent // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. Part 2. N. 4A. P. 383- 383.
13. Rubenstein M. Solution growth of some II–VI compounds using tin as a solvent // J. Cryst. Growth. 1968. V. 3-4. P. 309-312.
14. Kikuma I., Furukoshi M. Solution growth of ZnSe crystals using In-Zn solvents // J. Cryst. Growth. 1980. V. 50. P. 654-658.
15. Goldfinger P., Jeunehomme M. Mass spectrometric and Knudsen-cell vaporization studies of group 2B-6B compounds // Trans. Faraday Soc. 1963. V 59. P. 2851-2863.
16. De Maria G., Goldfinger P, Malaspina L., Piancente V. Mass-spectrometric study of gaseous molecules. ZnS, ZnSe and ZnTe // Trans. Faraday Soc. 1965. V 61. P. 2146-2152
17. Flogel, P. Zur Kristallzucht von Cadmiumsulfid und anderen II IV Verbindungen. III. Zum Gleichgewicht zwischen Selen und Wasserstoff bei 1000 C // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1969. V 370. P.16-30.
18. Оболончик В.А. Селениды. М.: Металлургия, 1972. 200 с.
19. Чижигов Л. М., Счастливы В. П. Селен и селениды / АН СССР, Ин-т металлургии им. А.А.Байкова. М.: Наука, 1964. 319 с.
20. Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology New Series // Editor in Chief: W. Martienssen Group III: Condensed Matter Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2011. V. 44. 372 P.
21. Shiozava L. R., Jost J. M. Research on Improved II-IV crystals. 1971. Contr. 58 F33615-68-C-1601-P002. Project N 7885.

22. Mujica A., Rubio, A., Munoz A., Needs R. J. High-pressure phases of group-IV, III–V, and II–VI compounds // *Reviews of Modern Physics*. 2003. V.75. No.3. P. 863.
23. Shalimova K. V., Andrushko A. F., Dima I. O. Polymorphism of ZnSe // *Kristallografiya*. 1965. Т. 10. №. 4. С. 497-500.
24. Кулаков М. П., Кулаковский В. Д., Савченко И. Б., Фадеев А. В. О фазовом переходе в кристаллах селенида цинка // *ФТТ*. 1976. Т. 18. С. 909-911.
25. Kikuma I., Furukoshi M. Direct observation of the 3C-2H transformation in ZnSe by high-temperature X-ray diffraction // *J. Cryst. Growth*. 1985. V. 71. №. 1. P. 136-140.
26. Kim T. S., Shin Y. J., Jeong T. S., Choi C. T., Yu P. Y., Hong K. J. Growth of zinc selenide single crystal by the sublimation method // *J. Korean Phys. Soc.* 2001. V. 38. No. 1. P. 47-51.
27. Maria C. Tamargo. II-VI Semiconductor Materials and their Applications. New York: Taylorand Francis, 2002. 240 P.
28. Yeh C. Y., Lu Z. W., Froyen S., Zunger A. Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors // *Physical Review B*. 1992. V. 46.No 16. P. 10086
29. Mujica A., Rubio A., Munoz A., Needs R. J. High-pressure phases of group-IV, III–V, and II–VI compounds // *Reviews of Modern Physics*. 2003. V. 75. No.3.P. 863-912.
30. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. М.: Metallurg издат, 1962. Т. 1-2. 657-608с.
31. Cote M., Zakharov O., Rubio A., Cohen M. L. Ab initio calculations of the pressure-induced structural phase transitions for four II-VI compounds // *Phys. Rev. B*. 1997. V. 55. N. 19. P. 13025-13031.
32. Okada H., Kawanaka T., Ohmoto S. Study on the ZnSe phase diagram by differential thermal analysis // *Journal of Crystal Growth*. 1996. V. 165. № 1-2. P. 31-36.

33. Rau H. Nonstoichiometry of ZnSe and CdSe // J. Phys. Chem. Solids. 1978. V. 39. P. 879-882
34. Малафеев Ю. А., Миронов И. А. Область гомогенности селенида цинка со стороны избытка цинка // Изв. АН СССР. Неорг. мат. 1990. Т. 26. № 12. С. 2491-2494.
35. Максимов Д. Е., Рудневский Н. К., Рудневский А. Н., Шабанова Т. М. Спектральный анализ с применением разряда в полном катоде. Горький: ГГУ, 1983. 72 с.
36. Гребенник А.В. Оптико-тензиметрическое исследование нестехиометрии CdTe, ZnSe и ZnTe: дис. ... канд. хим. наук. М., 1994. 141 с.
37. Зорин А. В. Фазовые равновесия в системах Cd-Te, Zn-Se-Cr, Zn-Se-Co: дис. ... канд. хим. наук. М., 2003. 163 с.
38. Чан Конг Кхань Нестехиометрия и люминесцентные свойства кристаллического селенида цинка: дис.... канд. хим. наук. М., 2016. 117 с
39. Kareiva A., Kharif Ya. L., Avetisov I. Ch. Nonstoichiometry of zinc selenide // J. SolidStateChem. 1993. V. 102. N. 1. P. 1-3.
40. Аветисов И. Х. Перспективы разработки методов определения отклонения от стехиометрии кристаллических фаз // Изв. вузов. МЭТ. 2008. № 3. С. 68-75.
41. Вишняков А. В., Гребенник А. В., Межуев О. М., Миронов И. А., Петровский Г. Т. Оптический метод определения отклонений от стехиометрии в оптических материалах на основе соединений A^2B^6 // Оптический журнал. 1994. № 4. С. 111-124.
42. Иванов Ю. М. Развитие статических методов измерения парциальных давлений пара над разлагающимися соединениями. М.: Металлы, 1996. №5. С.15-20.
43. Smith F.T.J. Evidence for anative donor in ZnSe from high temperature electrical measurements // Sol. St. Comm. 1969. V. 7. Iss. 24. P. 1757–1761.

44. Parashchuk T.O., FreikN.D., Fochuk P.M.. DFT-Calculations of Thermodynamic Parameters of ZnTe, ZnSe, ZnS Crystals // Physics and Materials Chemistry. 2014. V. 2. N. 1. P. 14-19.
45. Adachi S. Zinc Selenide (ZnSe) //Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors. Springer US, 1999. P. 459-472.
46. Yim W. M. Solid Solutions in the Pseudobinary (III-V)-(II-VI) Systems and Their Optical Energy Gaps. Journal of Applied Physics. 1969. V.40. No.6. P. 2617-23.
47. Yeh C.Y, Lu Z.W, Froyen S, Zunger A. Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors // Physical Review B. 1992. V. 46. N. 16. P. 10086-10097.
48. Sofiienko A.O., Degoda V.Y. X-ray induced conductivity of ZnSe sensors at high temperatures // Radiation Measurements. 2012. V. 47. P 27-29.
49. <http://www.ipgphotonics.com/en/products/components/mid-ir-crystals>
[Электронный ресурс] (дата обращения 08.01.2017)
50. Nasar A., Shamsuddin M. Thermodynamic Properties of Zinc Selenide // Z. Metallkd. 1990. V. 81. P. 244
51. http://www.elektrosteklo.ru/ZnSe_rus.htm [Электронныйресурс]
(датаобращения 18.01.2017)
52. www.crystran.co.uk/optical-materials/zinc-selenide-znse [Электронный ресурс]
(дата обращения 10.01.2017)
53. Standard thermodynamic properties of chemical substances 2000 by CRC PRESS LLC [Электронныйресурс]: URL: www.update.uu.se/~jolkkonen/pdf/CRC_TD.pdf (датаобращения: 20.12.2016)
54. Williams A. J., McQueen T. M., Cava R. J. The stoichiometry of FeSe // Solid State Communications. 2009. V. 149. N. 37. P. 1507-1509.
55. Pomjakushina E., Conder K., Pomjakushin V., Bendele M., Khasanov R. Synthesis, crystal structure, and chemical stability of the superconductor FeSe 1–x // Physical Review B. 2009. V. 80. N. 2. P.024517.
56. Zhu C.S., Cui J.H., Lei B., Wang N.Z., Shang C., Meng F.B., Ma L.K., Luo

- X.G., Wu T., Sun Z., Chen X.H. Tuning electronic properties of FeSe 0.5 Te 0.5 thin flakes using a solid ion conductor field-effect transistor // *Physical Review B*. 2015. V. 95. N. 17. P.174513.
57. Margadonna S., Takabayashi Y., Ohishi Y., Mizuguchi Y., Takano Y., Kagayama T., Prassides K. Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ($T_c = 37$ K) // *Physical Review B*. 2009. V. 80. N. 6. P. 064506.
58. McQueen T.M., Huang Q., Ksenofontov V., Felser C., Xu Q., Zandbergen H., Hor Y.S., Allred J., Williams A.J., Qu D., Checkelsky J. Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in $Fe_{1+\delta}Se$ // *Physical Review B*. 2009. V. 79. N. 1. P. 014522.
59. Wang Q. Y. Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO₃ // *Chin. Phys. Lett.* 2012. V. 29. P. 037402.
60. Han Y., Li W.Y., Cao L.X., Zhang S., Xu B., Zhao B.R. Preparation and superconductivity of iron selenide thin films // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009. V. 21. N. 23. P.235702.
61. Peng R. Enhanced superconductivity and evidence for novel pairing in single-layer FeSe on SrTiO₃ thin film under large tensile strain // *Physical Review Letters*. 2013. V. 112. P. 107001.
62. Okamoto H. The Fe–Se (Iron-Selenium) System // *Journal of Phase Equilibria*. 1991. V.12. N. 3. P. 383–389.
63. Кубашевский О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Справочник. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
64. Okazaki, A. The superstructures of iron selenide Fe_7Se_8 // *Journal of the Physical Society of Japan*. 1961. V. 16. N. 6. P.1162-1170.
65. Dutrizac J. E., Janjua M. B. I., Togur J. M. I. Phase studies on the iron–selenium system // *Canadian Journal of Chemistry*. 1968. V. 46. N. 8. P.1171-1174.
66. Chen T.K., Chang C.C., Chang H.H., Fang A.H., Wang C.H., Chao W.H., Van

- Dyck D. Fe-vacancy order and superconductivity in tetragonal β -Fe_{1-x}Se // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2014. V. 111. N. 1. P. 63–68.
67. Schuster Wilfried, Mikler H., Kurt L. Komarek. Transition metal-chalcogen systems, VII.: The iron-selenium phase diagram // Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly 110. 1979. N. 5. P. 1153-1170.
68. Fischer G. FeSe₂, a semiconductor containing iron // Canadian Journal of Physics. – 1958. – T. 36. – №. 10. – C. 1435-1438.
69. Katsuyama S., Ueda Y., Kosuge K. Phase diagram and order-disorder transition of vacancies in the Cr1bSe and Fe1bSe systems //Materials research bulletin. 1990. T. 25. №. 7. P. 913-922.
70. Schuster W., Ipser H., Komarek K. L. Thermodynamic properties of iron—selenium alloys //Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly. 1979. T. 110. №. 5. P. 1171-1188
71. Svendsen S. R. Decomposition Pressures and Standard Enthalpy of sublimation and of formation of iron monoselenide // Acta Chemica Scandinavica. 1972. T. 26. №. 9. P. 3757-3774.
72. Gronvold, F. High-Temperature Reaction Calorimeter--Enthalpy of Formation of FeSe and NiSe at 1050 K // Acta Chemica Scandinavica. 1972. V.26. N. 5. P. 2085-2099.
73. Predel B. Fe-Se (Iron-Selenium) / Dy-Er–Fr-Mo. Springer Berlin Heidelberg, 1995. P. 1-4.
74. Işık C. The physical and magnetic properties of FeSe_x superconductor //Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing. 2016. T. 667. №. 1. P. 012002.
75. Chareev D., Osadchii E., Kuzmicheva T., Lin J.-Y., Kuzmichev S., Volkova O., Vasiliev A. Single crystal growth and characterization of tetragonal FeSe_{1-x} superconductors // CrystEngComm. 2013. V. 15.№. 10. P. 1989-1993.
76. Hara Y., Takase K., Yamasaki A., Sato H., Miyakawa N., Umeyama N.,

- Ikeda S. I. Structural and physical properties of FeSe crystals fabricated by the chemical vapor transport method // *Physica C: Superconductivity and its applications*. 2010. V. 470. P.313-314.
77. Budurov S. Iron-Rich Side of the Fe-Zn Phase Diagram // *Z. Metallkunde*. 1972. T. 63. №. 6. P. 348-350.
78. Schramm J. X-ray investigation of phases and phase limits of the Zn alloy systems with Fe, Co and Ni // *Z. Metallkd.* 1938. T. 30. P. 122-130.
79. Kirchner G. Distribution of Zn Between Ferrite and Austenite and the Thermodynamics of the Binary System Fe-Zn // *Arch. Eisenhüttenwesen*. 1973. T. 44. №. 3. P. 227-234.
80. Schramm J. Iron-zinc system // *Z Metallkd.* 1936. V. 28.№. 7. P. 203-207.
81. Su X., Tang N. Y., Toguri J. M. Thermodynamic evaluation of the Fe–Zn system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2001.T. 325.№. 1. P. 129-136
82. Reumont G., Perrot P., Fiorani J.M. Hertz J. Thermodynamic assessment of the Fe-Zn system // *Journal of Phase Equilibria*. 2000. V. 21. №. 4. P. 371-378.
83. Yu J., Liu J., Zhou W., Zhang J., Wu J., Cross-sectional TEM observation of iron – zinc intermetallic Γ and Γ_1 phases in commercial galvanized IF steel sheets // *Materials and Design*. 2007. V. 28. P. 249-253
84. Gellings P.J., Gierman G., Koster D., Kuit J. // *Z. Metallkd.* 1980. V. 71. P. 70.
85. Bastin G.F., Loovan F.J.J., Rieck G.D. // *Z. Metallkd.* 1974. V. 65. P. 657-661.
86. Gellings P.J., de Bree E.W., Gierman G. Synthesis and Characterization of Homogeneous Intermetallic Fe-Zn Compounds // *Z. Metallkde.* 1979. V. 70. No 5. P. 315–317.
87. Tomashyk V., Feychuk P., Shcherbak L. Ternary Alloys Based on II-VI Semiconductor Compounds. New York. 2013. 560 P.
88. Deminiuk M. Growth of $Zn_{1-x}Mn_xSe$ and $Zn_{1-x}Fe_xSe$ mixed crystals // *Mat. Re.Bull.* 1990. V. 25. P. 337-342.

89. Twardowski A. The study of exchange interaction in ZnFeSe semimagnetic semiconductor // *Solid state communications*. 1987. V. 64. №. 1. P. 63-67.
90. Dicarolo J., Albert M., Dwight K., Wold A. Preparation and properties of iron-doped II–VI chalcogenides // *Journal of Solid State Chemistry*. 1990. V. 87. №. 2. P. 443-448.
91. Furdyna J.K., Kossu tJ., *Semiconductors and Semimetals // Diluted Magnetic Semiconductors*, Academic Press, New York, 1988. V. 25.
92. Парусов В.В., Сычков А.Б., Деревянченко И.В., Жигарев М.А. Новое применение бора в металлургии // *Вестник МГТУ им.Г.И. Носова*. 2005. Т.9. №1. С. 15-17
93. Surkova T. P., Dubinin S. F., Maximov V. I., Lopez-Rivera S. A. Neutron diffraction research of local nanodistortions of crystal lattice in diluted magnetic semiconductors $Zn_{1-x}Co_x S$ and $Zn_{1-x}Co_x Se$ ($x= 0.01$) // *Physica status solidi (c)*. 2012. V. 9. №8-9. P. 1830-1832. doi: 10.1002/pssc.201100590
94. Кулешов Н. В., Щербицкий В. Г., Кисель В. Э., Левченко В. И., Постнова Л. И. $Fe^{2+}:ZnSe$ —новый материал для пассивных затворов лазеров с длиной волны 3 мкм // *Сборник докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела»*. 2001. С.21.
95. Старжинский Н. Г., Гринёв Б. В., Рыжиков В. Д., Малюкин Ю. В., Жуков А. В., Сидлецкий О. Ц., Лалаянц А. И. Широкозонные халькогенидные сцинтилляторы на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2012. № 4. С 25-28.
96. Adams J.J., Bibeau C., Page R.H., Krol D.M., Furu L.H., Payne S.A. 4,0-4,5 mkm lasing of Fe:ZnSe below 180 K, a new mid-infrared laser material // *Optics Letters*. 1999. V. 24. №23. P. 1720-1722.
97. Ivanov V. Y. Excitation mechanism of blue anti-Stokes and 2.4 μm infrared emission in ZnSe: Cr // *Physica B: Condensed Matter*. 2001. T. 308. C. 942-944.
98. Il'ichev N.N., Shapkin P.V., Nasibov A.S. Cobalt diffusion during doping of ZnSe single crystals // *Inorg Mater*. 2007. V. 43. P 1050.

99. Hwang I., Choi Y. S., Kim J. E., Park H. Y., Lim H., Park H. L. Co Impurity Effect in $Zn_{1-x}Co_xSe$ Crystals Grown under Equilibrium Condition // Japanese Journal of Applied Physics. 1993. V. 32. P. 558-567.
100. Gladilin A. A., Kalinushkin V. P., Uvarov O. V., Gavrischuk E. M., Timofeeva N. A. Photoluminescent tomography of ZnSe bulk crystals // Journal of Physics: Conference Series. 2016.V. 690. № 1, P. 012003).
101. Агекян В. Ф. Внутрицентровые переходы ионов группы железа в полупроводниковых матрицах типа II– VI (Обзор) //Физика твердого тела.2002. P. 1921-1939.
102. Ndar J. O., Chattopadhyay K., Adetunji O. O., Zelmon D. E., Burger A. Thermal diffusion of Cr^{2+} in bulk ZnSe // Journal of Crystal Growth. 2002. V. 240. №1-2.P.176-184.
103. Ваксман Ю. Ф., Ницук Ю. А., Яцун В. В., Насибов А. С., Шапкин П. В. Оптическое поглощение и диффузия железа в монокристаллах ZnSe // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. №4. С. 463-466.
104. Vaksman Y. F., Pavlov V. V., Nitsuk Y. A., Purtov Y. N., Nasibov A. S., Shapkin P. V. Preparation and optical properties of Co-doped ZnSe single crystals //Semiconductors. 2006.T. 40. №7. С. 794-797.
105. Fazzio A., Caldas M. J., Zunger A. Many-electron multiplet effects in the spectra of 3 d impurities in heteropolar semiconductors //Physical Review B.1984. Т. 30. №. 6.С. 3430.
106. Ницук Ю. А., Ваксман Ю. Ф. Электрофизические свойства кристаллов ZnSe, легированных переходными элементами //Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. №. 6. С. 783 -786.
107. Peppers J., Fedorov V. V., Mirov S. B. Mid-IR photoluminescence of Fe^{2+} and Cr^{2+} ions in ZnSe crystal under excitation in charge transfer bands // Optics Express. 2015. V. 23.№4. P. 4406-4414.
108. Vaksman Y. F., Nitsuk Y. A., Yatsun V. V., Purtov Y. N. DIFFUSION OF TRANSITION-METAL IONS (FE, NI) IN ZINC CHALCOGENIDES. // Pho-

- toelectronics. 2010. № 19. P. 42-45.
109. Il'ichev N. N., Shapkin P. V., Gulyamova E. S., Kulevsky L. A., Nasibov A. S. Diffusion coefficient of Fe²⁺ in single-crystal ZnSe // *Inorganic Materials*. 2010. T. 46. №2. С. 112-115.
110. Mirov S. B. Investigation of Co, Ni and Fe Doped II-VI Chalcogenides. Report. ALABAMA UNIV IN BIRMINGHAM. 2013. 110 P.
111. Demirbas U., Sennaroglu A., Somer M. Synthesis and characterization of diffusion-doped Cr²⁺: ZnSe and Fe²⁺: ZnSe // *Optical Materials*. 2006. T. 28. №. 3. С. 231-240.
112. Ваксман Ю. Ф., Павлов В. В., Ницук Ю. А., Пуртов Ю. Н., Насибов А. С., Шапкин, П. В. Получение и оптические свойства монокристаллов ZnSe, легированных кобальтом // *Физика и техника полупроводников*. 2006. Т. 40. №7. С. 815-818.
113. Jahn H. A., Teller E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states-I—Orbital degeneracy // *Proc. R. Soc. Lond. A. – The Royal Society*. 1937. T. 161. №. 905. С. 220-235.
114. Mualin O, Vogel E.E, De Orúe M.A, Martinelli L, Bevilacqua G, Schulz H.J. Two-mode Jahn-Teller effect in the absorption spectra of Fe²⁺ in II-VI and III-V semiconductors // *Physical Review B*. 2001. V.65. №3. P. 035211.
115. Myoung N, Fedorov V/V, Mirov S/B, Wenger L/E. Temperature and concentration quenching of mid-IR photoluminescence in iron doped ZnSe and ZnS laser crystals. *Journal of Luminescence*. 2012. V.132. №3. P. 600-606.
116. Шендрик Р.Ю. Методы экспериментальной физики конденсированного состояния. Часть 3. Введение в физику сцинтилляторов. Учебное пособие Ц Иркутск: изд-во Иркут. гос.ун-та, 2013. 110 с.
117. Ryzhikov V, Grinyov B, Galkin S, Starzhinskiy N, Rybalka I. Growing technology and luminescent characteristics of ZnSe doped crystals // *Journal of Crystal Growth*. 201. V. 364. P.111-117.
118. Рыжиков В.Д., Гринев Б.В., Ополонин А.Д., Лисецкая Е.К., Галкин С.Н.

- Кристаллы сцинтилляторов $A^{II}B^{VI}$ и детекторы на их основе для цифровой радиографии // Вісник Українського матеріалознавчого товариства. 2008. № 1. С. 106-121.
119. Сериков М. С., Вильчинская С. С. Исследование спектрально-кинетических характеристик импульсной люминесценции кристаллов ZNSE с примесями // Современные техника и технологии: сборник трудов XIX международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 15-19 апреля 2013 г. в 3 т. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2013. Т. 2. С. 148-149.
120. Вакуленко О.В, Кравченко В.Н, Рыжиков В.Д, Силин В.И, Старжинский Н.Г. Влияние сверхстехиометрических компонентов на спектрально-кинетические характеристики люминесценции изовалентно легированных кристаллов ZnSe// Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31. №10. С.1211-1215.
121. Kozlovsky V. I., Akimov V. A., Frolov M. P., Korostelin, YuV. Landman A. I., Martovitsky V. P., Mislavskii V. V., Podmar'kov Yu. P. Skasyrsky Ya K, Voronov A. A. Room-temperature tunable mid-infrared lasers on transition-metal doped II–VI compound crystals grown from vapor phase //Physica status solidi. 2010.V. 247. №6. P. 1553-1556.
122. Firsov K.N., Frolov M.P., Gavrishchuk E.M., KazantsevS.Y., Kononov I.G., Korostelin Y.V., Maneshkin A.A., Velikanov S.D., Yutkin I.M., Zaretsky N.A. Zotov E.A. Laser on single-crystal ZnSe: Fe^{2+} with high pulse radiation energy at room temperature. // Laser Physics Letters. 2015.V. 13. №1. P. 015002.
123. Mirov S. B., Fedorov V. V., Graham K., Moskalev I. S., Badikov V. V., Panyutin. V. Erbium fiber laser–pumped continuous-wave microchip Cr^{2+} : ZnS and Cr^{2+} : ZnSe lasers // Optics letters. 2002.V. 27. № 11. P. 909-911.
124. Jasbinder S., Kim W., Villalobos G., Shaw B., Baker C., Frantz J., Sadowski B., Aggarwal I. Ceramic laser materials // Materials. 2012. V. 5, №2. P. 258-277.

125. Il'ichev N.N., Shapkin P.V., Kulevsky L.A., Gulyamova E.S., Nasibov A.S. Nonlinear transmittance of ZnSe: Fe²⁺ crystal at a wavelength of 2.92 μm // Laser physics. 2007. V. 17. №2. P. 130-133.
126. Komar V. K., Nalivaiko D. P., Sulima S. V., Zagoruiko Y. A., Fedorenko O. A., Kovalenko N. O., Dubina N. G. ZnSe: Cr laser crystals grown by Bridgman method // Functional materials. 2009. V. 16. №2. P. 193.
127. Fischer A. G. Techniques for melt-growth of luminescent semiconductor crystals under pressure // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. P. 41.
128. Rudolph P., Shtifer N., Fukuda T., Crystal growth of ZnSe from the melt // Mater. Sci. Eng. 1995. V. 15. P. 85–133.
129. Wang J. F., Isshiki M. Behavior of antimony in ZnSe grown by a closed Bridgman method // Applied physics letters. 2006. T. 88. №. 13. C. 132105.
130. Radevici I. Emission, kinetic and magnetic phenomena in rare-earth and transition metal doped ZnSe single crystals, doctoral thesis. Turku, Finland 2015. 64P.
131. Korostelin Yu V., Kozlovsky V. I. Vapour growth of II–VI solid solution single crystals by contact-free technique // Journal of alloys and compounds. 2004. V.371. №1-2. P.25-30.
132. Su C.H, Feth S, Volz M.P, Matyi R, George M.A, Chattopadhyay K, Burger A, Lehoczky S.L. Vapor growth and characterization of Cr-doped ZnSe crystals // Journal of crystal growth. 1999. V. 207. №1-2. P. 35-42.
133. Гаврищук Е. М., Иконников В. Б., Савин Д. В., Котерева Т. В., Родин С. А., Тимофеева Н. А., Кононов И. Г. Получение лазерных сред на основе халькогенидов цинка, легированных ионами железа, с использованием CVD-метода // Наука сегодня: проблемы и перспективы развития материалы международной научно-практической конференции. г. Вологда, 30.11.2016 г.: в 2 частях. Часть 1. – Вологда: ООО «Маркер», 2016.184 с
134. Способ получения легированных халькогенидов цинка: пат. RU2016115960A, С. С. Балабанов, Е.М. Гаврищук, В.Б. Иконников,

- С.А. Родин, Д.В. Савин, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук (ИХВВ РАН), заявл. 13.08.2014, опубл. 20.11.2017 RU2636091C1
135. Патент СШАUS8767789B2. Mirov S. B., Fedorov V. V., University of Alabamaat Birmingham Research Foundation, 20.09.2001
136. Gallian A., Fedorov V. V., MirovS. B., Badikov V. V., Galkin S. N., Voronkin E. F., Lalayants A. I. Hot-pressed ceramic Cr²⁺: ZnSe gain-switched laser // Optics express. 2006. V. 14. №24. P. 11694-11701.
137. Mirov S. B., Fedorov V. V., Moskalev I. S., Martyshkin D. V. Recent progress in transition-metal-doped II–VI mid-IR lasers // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. 2007.V.13. №3 P. 810-822. DOI: 10.1109/JSTQE.2007.896634
138. Способ получения поликристаллического селенида цинка: пат. 2046843 Российская Федерация№ 5057463/26; заявл. 31.07.1992; опубл. 27.10.1995. 2 с.
139. Tomashyk V. M, KravtsovaA. S., Tomashyk Z. F., StratiychukI. B., Galkin S. M. Optimization of conditions for treatment of ZnSe crystal surfaces by chemical etching // SPQEO. 2013. V. 16. №. 2. P. 140-145.
140. Термопары. Типы, характеристики, конструкции, производство / Никон Н.В. – М.:ООО «МТК» МЕТЕОТЕХНИКА, 2015. 62 с
141. Можевитина Е. Н. Нестехиометрические фазы на основе теллуридов кадмия и цинка.: дис. ... канд. хим. наук. М., 2013. 163 с.
142. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М.: гос. научно-технич. изд-во лит-ры по черной и цв. Металлургии, 1960. 369 с
143. Andreev S. N, Il'ichev N. N, Firsov K. N, Kazantsev S. Yu, Kononov I.G, Kulevskii L. A Pashinin P. P Generation of an electrical signal upon the interaction of laser radiation with water surface Laser Phys. 2007. № 17.P. 1041-1052.
144. Pelton A.D.Thermodynamics and Phase Diagrams // Centre de Recherche en

Calcul Thermodynamique, École Polytechnique de Montréal C.P. Canada H3C 3A7, 2011.

145. Williams A.J., McQueen T.M., Cava R.J. The stoichiometry of FeSe // *Solid State Commun.* 2009. V. 149. №. 37-38. P. 1507–1509.
146. Nakano J., Malakhov D. V., Gary R. A crystallographically consistent optimization of the Zn–Fe system // *Calphad.* 2005. V. 29. № 4. P. 276-288.
147. Raghavan V. Fe-Zn (iron-zinc) // *Journal of phase equilibria.* 2003. V.24. № 6. P. 544-545.
148. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
149. Аветисов Р. И. Высокочистые комплексы 8-оксихинолина с алюминием, галлием и индием для органических светоизлучающих структур: дис. ... канд. хим. наук. М. 2013. 145 с.
150. Хариф Я. Л. Методы исследования отклонений от стехиометрии в химических соединениях: учеб. пособие. М: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1988. 64 с.
151. Barton P. B., Toulmin P. Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system // *Economic Geology.* 1966. V.1. №5. P. 815-849.
152. Sharma R. C., Chang Y. A. Thermodynamic analysis and phase equilibria calculation for Zn–Te, Zn–Se and Zn–S System // *J. Cryst. Growth.* 1988. V. 88. P. 193–204.
153. Avetissov I., Khan Chang, Zhavoronkov N., Davydov A., Mozhevitina E., Khomyakov A., Kobeleva S., Neustroev S. Nonstoichiometry and luminescent properties of ZnSe crystals grown from melt and vapor // *Journal of Crystal Growth.* 2014. V. 401. № 1. P. 686-690.
154. Gavrishchuk E. M, Kazantsev S. Yu, Kononov I.G, Rodin S. A, Firsov K. N. Room-temperature high-energy Fe²⁺:ZnSe laser // *Quantum Electron.* 2014. №. 4. P. 505–506.
155. Kazakov N.F. Diffusion welding of materials: М. Mashinostroenie, 1976. 312 p.

156. Atroshchenko L. V., Gal'chinetskii L. P., Galkin S. N., Ryzhikov V. D., Silin V. I., Shevtsov N. I. Distribution of tellurium in melt-grown ZnSe (Te) crystals // Journal of crystal growth. 1999. V. 197. №3. P. 471-474.
157. Shestakov A. Active elements of semiconducting laser with semiconducting pumping // Fotonika. 2007. V.5. P. 30-32.
158. Permogorov S, Reznitsky A, Naumov A, Stolz H, Von Der Osten W. Localisation of excitons at small Te clusters in diluted ZnSe_{1-x}Te_x solid solutions // Journal of Physics: Condensed Matter. 1989. V.1. №3. P. 5125.
159. Bouley J. C., Blanconnier P., Herman A., Ged Ph., Henoc P., No-blanc J. P. Luminescence in highly conductive ZnSe // Journal of Applied Physics. 1975. V.46. №8. P.3549-3555.
160. Ryzhikov V.D., Silin V.I., and. Starzhinsky N.G. A new ZnSe_{1-x}Te_x scintillator: luminescence mechanism // Nuclear tracks and radiation measurements. 1993. V. 21. №1. P. 53-54
161. Makhnii V. P., Tkachenko I. V. Mechanism for forming the red emission band of ZnSe <Te> scintillation crystals // Journal of Optical Technology. 2003. V.70. №9. P. 665-668.
162. Khanh T., Mozhevitina E., Khomyakov A., Avetisov R., Davydov A., Chegnov V., Antonov V., Kobeleva S., Zhavoronkov N., Avetissov I. Nonstoichiometry and luminescent properties of ZnSe crystals grown from the melt at high pressures // Journal of Crystal Growth. 2017. V.457. P.331-336.
163. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
164. Аветисов И.Х. Физико-химические основы технологии кристаллических халькогенидов кадмия и цинка с контролируемой нестехиометрией : диссертация ... докт.хим. наук : Москва, 2011. 454 с.
165. I. Avetissov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, and R. Avetisov, Nonstoichiometry of A^{II}B^{VI} semiconductors // Cryst. Res. Technol., 2015. V.50. № 1. P. 115-123.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Таблица I.1 – Типы фазовых равновесий в изотермических сечениях T-x-y проекции P-T-x-y диаграммы системы Zn-Se-Fe (2-001 – первая цифра индекса показывает вариантность равновесия, вторая цифра – порядковый номер равновесия по мере снижения температуры).

Индекс	Тип равновесия	Фазы участвующие в равновесии	Примечания
1811<T<1850 К (1-2)			
2-001	бивариантное	L ₁ -L ₂ -V	Существует область расслоения в жидкой фазе со стороны железа; область расширяется с понижением температуры
1798<T≤1811 К (2-3)			
2-002	бивариантное	S _{δ-Fe} -L ₂ -V	Образование фазы δ-Fe
2-001	бивариантное	L ₁ -L ₂ -V	Существует и расширяется с понижением температуры
T=1798 К (3)			
2-003	бивариантное	S _{w-ZnSe} -L-V	Образование гексагональной структуры ZnSe
1750≤T<1798 К (4)			
2-001	бивариантное	L ₁ -L ₂ -V	Прекращает существование с образованием 1-001
1-001	моновариантное	S _{δ-Fe} -L ₁ -L ₂ -V	Образуется и существует с понижением температуры
2-003	бивариантное	S _{w-ZnSe} -L-V	Существует и расширяется с понижением температуры
1698<T<1750 К (4-5)			
2-003	бивариантное	S _{w-ZnSe} -L-V	Существует и расширяется с понижением температуры
2-005	бивариантное	S _{γ-Fe} -L ₁ -V	Образуется и расширяется с понижением температуры
2-006	бивариантное	S _{δ-Fe} -S _{γ-Fe} -V	Образуется и существует до исчезновения структуры δ-Fe.

Продолжение таблицы I.1

T=1698 K (6)			
1-002	моновариантное	$S_{w-ZnSe}-S_{s-ZnSe}-L-V$	Образуется с образованием кубической структуры ZnSe и прекращает свое существование с исчезновением гексагональной структуры
1670 ≤ T < 1698 K (7-12)			
2-007	бивариантное	L_3-L_4-V	Образуется со стороны цинка и разрешается
2-003	бивариантное	$S_{s-ZnSe}-L-V$	Существует и расширяется с понижением температуры
2-005	бивариантное	$S_{\gamma-Fe}-L_1-V$	Образуется и расширяется с понижением температуры
1663 ≤ T < 1670 K (13)			
2-007	бивариантное	L_3-L_4-V	Существует и разрешается с понижением температуры
2-003	бивариантное	$S_{s-ZnSe}-L-V$	Существует и расширяется с понижением температуры
2-006	бивариантное	$S_{\delta-Fe}-S_{\gamma-Fe}-V$	Прекращает свое существование при исчезновении структуры $\delta-Fe$.
1633 ≤ T < 1663 K (14)			
1-003	моновариантное	$S_{s-ZnSe}-L_3-L_4-V$	Образуется
1610 ≤ T < 1633 K (15)			
1-003	моновариантное	$S_{s-ZnSe}-L_3-L_4-V$	Существует и разрешается с понижением температуры
2-005	бивариантное	$S_{\gamma-Fe}-L_1-V$	Существует и расширяется с понижением температуры
1450 ≤ T < 1633 K (16-17)			
1-002	моновариантное	$S_{s-ZnSe}-L_3-L_4-V$	Прекращает существование
1348 ≤ T < 1450 K (18)			
2-008	бивариантное	$S_{\delta-FeSe}-L-V$	Образование фазы $\delta-FeSe$
2-003	бивариантное	$S_{s-ZnSe}-L_4-V$	Существует и расширяется с понижением температуры
2-005	бивариантное	$S_{\gamma-Fe}-L_1-V$	Существует и расширяется с понижением температуры

Продолжение таблицы I.1

1343≤T<1348 К (19)			
2-009	бивариантное	L ₆ -L ₇ -V	Образование со стороны избытка селена
2-008	бивариантное	S _{δ'-FeSe} -L-V	Образование фазы δ'-FeSe
2-003	бивариантное	S _{s-ZnSe} -L ₄ -V	Существует и расширяется с понижением температуры
2-005	бивариантное	S _{γ-Fe} -L ₁ -V	Существует и расширяется с понижением температуры
1338≤T<1343 К (20)			
2-010	бивариантное	S _{δ'-FeSe} -S _{δ-FeSe} -V	Образование δ-FeSe
1233≤T<1338 К (21)			
1-004	моновариантное	S _{δ'-FeSe} -S _{γ-Fe} -L ₁ -V	Образуется и существует до 1215 К
2-010	бивариантное	S _{δ'-FeSe} -S _{δ-FeSe} -V	Существует и расширяется с понижением температуры
2-008	бивариантное	S _{δ'-FeSe} -L ₁ -V	Существует и расширяется с понижением температуры
1170<T<1233 К (22-24)			
1-005	моновариантное	S _{δ-FeSe} -S _{γ-Fe} -L ₁ -V	Образуется
T≈1170 К (25)			
0-001	нонвариантное	S _{s-ZnSe} -S _{δ-FeSe} -L ₁ -L ₇ -V	Устанавливается и разрешается на 1-006 и 1-007
1159≤T<1170 К (26)			
1-006	моновариантное	S _{s-ZnSe} -S _{δ-FeSe} -L ₇ -V	Образуется
1-007	моновариантное	S _{s-ZnSe} -S _{δ-FeSe} -L ₁ -V	Образуется
1-008	моновариантное	S _{δ'-FeSe} -S _{δ-FeSe} -L ₇ -V	Образуется
1121≤T<1150 К (27)			
1-006	моновариантное	S _{s-ZnSe} -S _{δ-FeSe} -L ₇ -V	Существует и расширяется с понижением температуры
1-007	моновариантное	S _{s-ZnSe} -S _{δ-FeSe} -L ₁ -V	Существует и расширяется с понижением температуры
1-008	моновариантное	S _{δ'-FeSe} -S _{δ-FeSe} -L ₇ -V	Вырождается с фазой δ'-FeSe
1-005	моновариантное	S _{δ-FeSe} -S _{γ-Fe} -L ₁ -V	Образуется
2-009	бивариантное	L ₇ -L ₆ -V	Существует

Продолжение таблицы I.1

2-005	бивариантное	$S_{\gamma\text{-Fe}}\text{-}L_1\text{-}V$	Существует и расширяется с понижением температуры
2-011	бивариантное	$S_{\alpha\text{-Fe}}\text{-}S_{\gamma\text{-Fe}}\text{-}V$	Образуется фаза $\alpha\text{-Fe}$
1063 ≤ T < 1121 К (28)			
1-009	моновариантное	$S_{\delta\text{-FeSe}}\text{-}L_6\text{-}L_7\text{-}V$	Образуется
1053 ≤ T < 1063 К (28-31)			
0-002	нонвариантное	$S_{\delta'\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}}\text{-}S_{\alpha\text{-Fe}}\text{-}S_{\gamma\text{-Fe}}\text{-}L_1\text{-}V$	Образуется фаза $\delta'\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}$ и разрешается на 1-012 и 1-011
1050 ≤ T < 1053 К (31)			
1-012	моновариантное	$S_{\alpha\text{-Fe}}\text{-}S_{\gamma\text{-Fe}}\text{-}L_1\text{-}V$	Образуется и существует до исчезновения фазы $\gamma\text{-Fe}$
1-011	моновариантное	$S_{\delta'\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}}\text{-}S_{\alpha\text{-Fe}}\text{-}L_1\text{-}V$	Существует и расширяется с понижением температуры
1045 < T < 1050 К (32-34)			
1-009	моновариантное	$S_{\delta\text{-FeSe}}\text{-}L_6\text{-}L_7\text{-}V$	Существует
2-009	бивариантное	$L_6\text{-}L_7\text{-}V$	Существует
T ≈ 1045 К (34)			
0-003	нонвариантное	$S_{\gamma\text{-Fe}}\text{-}S_{\alpha\text{-Fe}}\text{-}S_{\delta\text{-FeSe}}\text{-}L_1\text{-}V$	Образуется и разрешается на 1-013
1-013	моновариантное	$S_{\alpha\text{-Fe}}\text{-}S_{\delta\text{-FeSe}}\text{-}L_1\text{-}V$	Образуется
1025 ≤ T < 1045 К (35-36)			
2-009	бивариантное	$L_6\text{-}L_7\text{-}V$	Исчезает
1-009	моновариантное	$S_{\delta\text{-FeSe}}\text{-}L_6\text{-}L_7\text{-}V$	Исчезает
1-007	моновариантное	$S_{\text{s-ZnSe}}\text{-}S_{\delta\text{-FeSe}}\text{-}L_1\text{-}V$	Существует и расширяется с понижением температуры
1-006	моновариантное	$S_{\text{s-ZnSe}}\text{-}S_{\delta\text{-FeSe}}\text{-}L_6\text{-}V$	Существует и расширяется с понижением температуры
1001 ≤ T < 1020 К (37-38)			
1-014	моновариантное	$S_{\delta\text{-FeSe}}\text{-}L_6\text{-}S_{\gamma\text{-Fe}_7\text{Se}_8}\text{-}V$	Образуется с появлением фазы $\gamma\text{-Fe}_7\text{Se}_8$
T ≈ 985 К (39)			

Продолжение таблицы I.1

0-003	нонвариантное	$S_{\delta\text{-FeSe}}\text{-}S_{s\text{-ZnSe}}\text{-}S_{\alpha\text{-Fe}}\text{-}L_1\text{-}V$	Устанавливается и разрешается с образованием 1-015 и 1-016
940 ≤ T < 985 K (40)			
1-015	моновариантное	$S_{s\text{-ZnSe}}\text{-}S_{\alpha\text{-Fe}}\text{-}L_1\text{-}V$	Образуется
1-016	моновариантное	$S_{\delta\text{-FeSe}}\text{-}S_{s\text{-ZnSe}}\text{-}S_{\alpha\text{-Fe}}\text{-}V$	Образуется
1-017	моновариантное	$S_{\delta'\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}}\text{-}S_{\text{FeZn}_{10}}\text{-}L_1\text{-}V$	Образуется с фазой FeZn_{10}
T ≈ 900 K (41)			
0-004	нонвариантное	$S_{\delta\text{-FeSe}}\text{-}S_{s\text{-ZnSe}}\text{-}S_{\gamma\text{-Fe}_7\text{Se}_8}\text{-}L_6\text{-}V$	Устанавливается и разрешается с образованием 1-018 и 1-019
1-015	моновариантное	$S_{s\text{-ZnSe}}\text{-}S_{\alpha\text{-Fe}}\text{-}L_1\text{-}V$	Существует
1-016	моновариантное	$S_{\delta\text{-FeSe}}\text{-}S_{s\text{-ZnSe}}\text{-}S_{\alpha\text{-Fe}}\text{-}V$	Существует
1-017	моновариантное	$S_{\delta'\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}}\text{-}S_{\text{FeZn}_{10}}\text{-}L_1\text{-}V$	Существует
1-011	моновариантное	$S_{\delta'\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}}\text{-}S_{\alpha\text{-Fe}}\text{-}L_1\text{-}V$	Существует
858 ≤ T < 900 K (42)			
1-018	моновариантное	$S_{\delta\text{-FeSe}}\text{-}S_{s\text{-ZnSe}}\text{-}S_{\gamma\text{-Fe}_7\text{Se}_8}\text{-}V$	Образуется
1-019	моновариантное	$S_{s\text{-ZnSe}}\text{-}S_{\gamma\text{-Fe}_7\text{Se}_8}\text{-}L_6\text{-}V$	Образуется
1-020	моновариантное	$S_{\text{FeSe}_2}\text{-}S_{\gamma\text{-Fe}_7\text{Se}_8}\text{-}L_6\text{-}V$	Образуется с образованием фазы FeSe_2
823 ≤ T < 858 K (43)			
1-021	моновариантное	$S_{\delta\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}}\text{-}S_{\text{FeZn}_{10}}\text{-}S_{\delta'\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}}\text{-}V$	Образуется фаза $\delta\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}$
T ≈ 820 K (44)			
0-005	нонвариантное	$S_{s\text{-ZnSe}}\text{-}S_{\alpha\text{-Fe}}\text{-}S_{\delta'\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}}\text{-}L_1\text{-}V$	Устанавливается с разрешением 1-022 и 1-023
814 < T < 820 K (44-45)			
1-022	моновариантное	$S_{s\text{-ZnSe}}\text{-}S_{\delta\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}}\text{-}L_1\text{-}V$	Образуется
1-023	моновариантное	$S_{s\text{-ZnSe}}\text{-}S_{\alpha\text{-Fe}}\text{-}S_{\delta\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}}\text{-}V$	Образуется
T ≈ 814 K (45)			
0-006	нонвариантное	$S_{\text{FeZn}_{10}}\text{-}S_{\delta'\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}}\text{-}S_{\delta\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}}\text{-}L_1\text{-}V$	Устанавливается и разрешается на 1-024 и 1-025
804 < T < 814 K (45)			
1-024	моновариантное	$S_{\text{FeZn}_{10}}\text{-}S_{\delta\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}}\text{-}L_1\text{-}V$	Образуется
1-025	моновариантное	$S_{\delta\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}}\text{-}S_{\delta'\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}}\text{-}L_1\text{-}V$	Образуется

Продолжение таблицы I.1

T≈804 К (46)			
0-007	нонвариантное	S _{FeSe2} -S _{γ-Fe7Se8} -S _{s-ZnSe} -L ₆ -V	Устанавливается и разрешается на 1-027 и 1-028
1-026	моновариантное	S _{FeZn13} -S _{FeZn10} -L ₁ -V	Образуется с образованием FeZn ₁₃
730≤T<804 К (47)			
1-026	моновариантное	S _{FeZn13} -S _{FeZn10} -L ₁ -V	Существует
1-024	моновариантное	S _{FeZn10} -S _{δ-Fe3Zn10} -L ₁ -V	Существует
1-025	моновариантное	S _{δ-Fe3Zn10} -S _{δ'-Fe3Zn10} -L ₁ -V	Существует
1-022	моновариантное	S _{s-ZnSe} -S _{δ'-Fe3Zn10} -L ₁ -V	Существует
1-023	моновариантное	S _{s-ZnSe} -S _{α-Fe} -S _{δ'-Fe3Zn10} -V	Существует
1-018	моновариантное	S _{δ-FeSe} -S _{s-ZnSe} -S _{γ-Fe7Se8} -V	Существует
1-027	моновариантное	S _{s-ZnSe} -S _{γ-Fe7Se8} -S _{FeSe2} -V	Образуется из 1-019
1-028	моновариантное	S _{s-ZnSe} -S _{FeSe2} -L ₆ -V	Образуется из 1-020
1-029	моновариантное	S _{δ-FeSe} -S _{α-Fe} -S _{β-Fe7Se8} -V	Образуется с фазой β-Fe ₇ Se ₈
T≈725 К (48)			
0-008	нонвариантное	S _{s-ZnSe} -S _{δ-Fe3Zn10} -S _{δ'-Fe3Zn10} -L ₁ -V	Устанавливается с и разрешается на 1-030 и 1-031
720<T<725 К (48-49)			
1-030	моновариантное	S _{s-ZnSe} -S _{Γ-Fe3Zn10} -S _{δ'-Fe3Zn10} -V	Образуется
1-031	моновариантное	S _{s-ZnSe} -S _{δ'-Fe3Zn10} -L ₁ -V	Образуется
T≈720 К (49)			
0-009	нонвариантное	S _{s-ZnSe} -S _{δ-FeSe} -S _{α-Fe} -S _{β-Fe7Se8} -V	Устанавливается и разрешается на 1-032 и 1-033
715<T<725 К (49-50)			
1-032	моновариантное	S _{s-ZnSe} -S _{δ-FeSe} -S _{β-Fe7Se8} -V	Образуется
1-033	моновариантное	S _{s-ZnSe} -S _{α-Fe} -S _{β-Fe7Se8} -V	Образуется
T≈715 К (51)			
0-0010	нонвариантное	S _{s-ZnSe} -S _{δ-Fe3Zn10} -S _{FeZn10} -L ₁ -V	Устанавливается и разрешается на 1-034 и 1-035
692≤T<715 К (51-52)			
2-012	бивариантное	S _{s-ZnSe} -S _{FeZn13} -V	Образуется с кристаллизацией цинка

Продолжение таблицы I.1

1-034	моновариантное	$S_s\text{-ZnSe-S}_{\text{FeZn10-L1-V}}$	Образуется
1-035	моновариантное	$S_s\text{-ZnSe-S}_{\Gamma^{\prime}\text{-Fe3Zn10-S}_{\text{FeZn10-V}}}$	Образуется
1-036	моновариантное	$S_s\text{-ZnSe-S}_{\text{FeZn13-L1-V}}$	Образуется
1-037	моновариантное	$S_s\text{-ZnSe-S}_{\text{FeZn13-S}_{\text{FeZn10-V}}}$	Образуется
$T \approx 623 \text{ K (52)}$			
0-011	нонвариантное	$S_s\text{-ZnSe-S}_{\delta\text{-FeSe-S}_{\gamma\text{-Fe7Se8-S}_{\beta\text{-Fe7Se8-V}}}}$	Устанавливается
$450 \leq T < 623 \text{ K (53-54)}$ (кристаллизация селена)			
1-038	моновариантное	$S_s\text{-ZnSe-S}_{\gamma\text{-Fe7Se8-S}_{\beta\text{-Fe7Se8-V}}}$	Образуется
1-028	моновариантное	$S_s\text{-ZnSe-S}_{\text{FeSe2-L4-V}}$	Существует
1-027	моновариантное	$S_s\text{-ZnSe-S}_{\gamma\text{-Fe7Se8-S}_{\text{FeSe2-V}}}$	Существует
1-033	моновариантное	$S_s\text{-ZnSe-S}_{\alpha\text{-Fe-S}_{\beta\text{-Fe7Se8-V}}}$	Существует
1-023	моновариантное	$S_s\text{-ZnSe-S}_{\alpha\text{-Fe-S}_{\Gamma\text{-Fe3Zn10-V}}}$	Существует
1-030	моновариантное	$S_s\text{-ZnSe-S}_{\Gamma\text{-Fe3Zn10-S}_{\Gamma^{\prime}\text{-Fe3Zn10-V}}}$	Существует
1-035	моновариантное	$S_s\text{-ZnSe-S}_{\Gamma^{\prime}\text{-Fe3Zn10-S}_{\text{FeZn10-V}}}$	Существует
1-036	моновариантное	$S_s\text{-ZnSe-S}_{\text{FeZn13-L1-V}}$	Существует
1-037	моновариантное	$S_s\text{-ZnSe-S}_{\text{FeZn13-S}_{\text{FeZn10-V}}}$	Существует

Изотермические сечения T-X-Y проекции P-T-X-Y диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe при фиксированных температурах, указанных на рисунках.

