

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 2. С. 87–94.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-2-87-94

УДК 621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Zn—Se—Fe ДЛЯ ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© 2016 г. М. П. Зыкова¹, В. Ю. Кролевецкая¹, Е. Н. Можевитина²,
Е. М. Гаврищук², И. Х. Аветисов¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Миусская пл., д. 9, Москва, 125047, Россия,

²Институт химии высококислотных веществ им. Г. Г. Девярых РАН,
ул. Тропинина, д. 49, Нижний Новгород, 603950, Россия

Проведен теоретический и экспериментальный анализ фазовых равновесий в тройной системе Zn—Se—Fe с применением рентгенофазового анализа и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Получены данные о моновариантных равновесиях в изотермических сечениях при температуре 730, 814 и 1073 К, а также сведения о растворимости железа в условиях би- и моновариантных равновесий при 1073 К. Определен фазовый состав образцов системы Zn—Se—Fe, синтезированных при различных температурах и разном валовом составе. Подтверждена достоверность теоретически построенных изотермических сечений T — X — Y -проекции P — T — X — Y -диаграммы тройной системы Zn—Se—Fe.

Ключевые слова: тройная система Zn—Se—Fe, фазовые равновесия, T — X — Y -диаграмма, селенид цинка, лазерные материалы

Введение

Развитие современных полупроводниковых и лазерных технологий невозможно представить без детального анализа фундаментальных свойств и получения закономерностей между функциональными характеристиками и технологией материалов. В последнее время значительный интерес вызывают твердотельные лазерные халькогенидные материалы, обладающие высоким квантовым выходом. Эти материалы используют в лазерах, излучающих в среднем ИК-диапазоне и работающих при комнатной температуре. Одним из таких перспективных материалов является кристаллический селенид цинка (ZnSe), легированный ионами Fe²⁺. Эти кристаллы обладают широкой полосой

поглощения и усиления и находят применение при создании лазеров, работающих в диапазоне длин волн 4—5 мкм при комнатной температуре [1—3]. Они перспективны для экологического контроля загрязнений окружающей среды, а также для различных медицинских и специальных целей [4—8]. Разработка нового поколения лазеров на основе кристаллического ZnSe, легированного d -элементами, требует достоверных данных как о растворимости легирующего компонента в кристаллической решетке ZnSe, так и о фазовых равновесиях в соответствующих тройных системах, необходимых для выбора оптимальных условий синтеза.

Несмотря на многочисленные исследования кристаллов ZnSe ввиду их большой практической

Зыкова Марина Павловна¹ — аспирант кафедры химии и технологии кристаллов, zykova_mp@inbox.ru; **Кролевецкая Виктория**¹ — магистр кафедры химии и технологии кристаллов; **Можевитина Елена Николаевна**² — канд. хим. наук, научный сотрудник; **Гаврищук Евгений Михайлович**² — доктор хим. наук, заведующий лабораторией; **Аветисов Игорь Христофорович**¹ — доктор хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов.

значимости, в литературе отсутствуют достоверные сведения о сечениях $T-X-Y$ -проекции тройной системы $Zn-Se-Fe$, а также согласованные данные о растворимости Fe в кристаллическом $ZnSe$ [9]. При этом экспериментальные исследования тройных фазовых диаграмм являются достаточно сложными и трудоемкими. Построение сечений позволяет сделать выводы о существующих в системе фазовых равновесиях и провести целенаправленное экспериментальное исследование в области температур технологического процесса. Ниже рассмотрены результаты исследований тройной системы $Zn-Se-Fe$.

Экспериментальная часть

Анализ научно-технической литературы выявил отсутствие данных по фазовым диаграммам изотермических сечений $T-X-Y$ -проекции тройной системы $Zn-Se-Fe$. Для построения теоретических изотермических сечений $T-X-Y$ -проекции $P-T-X-Y$ -диаграммы тройной системы требовались достоверные сведения о $T-X$ -проекциях соответствующих бинарных систем $Zn-Se$ [10], $Fe-Se$ [11] и $Zn-Fe$ [12] (рис. 1). В результате детального анализа бинарных систем построили 38 изотермических сечений, предположительно содержащих 37 моновариантных и 9 невариантных равновесий в диапазоне температур 450–1850 К.

Для подтверждения полученных теоретических сечений исследовали фазовые равновесия в тройной системе $Zn-Se-Fe$ при температурах 730, 814 и 1073 К с помощью рентгенофазового анализа (РФА, EQUINOX 2000, INEL, France). Гетерофазную смесь синтезировали непосредственным сплавлением элементарных веществ, взятых в соответствующем соотношении. Синтез препаратов проводили из металлического Zn (ТУ 6–09–5294–86, ГОСТ–3640–94, марки ЦВ00), Fe карбонильного (ТУ 6–09–05808009–262–92, ОС.Ч 13–2) и гранулированного Se (ТУ 6–09–2521–77, ОС.Ч 17–4). Предварительно поверхность металлического Zn протравливали в разбавленной HNO_3 с многократной последующей промывкой бидистиллированной водой. Карбонильное железо обезгаживали медленным прогревом при динамической вакуумной откачке. Исходные компоненты общей

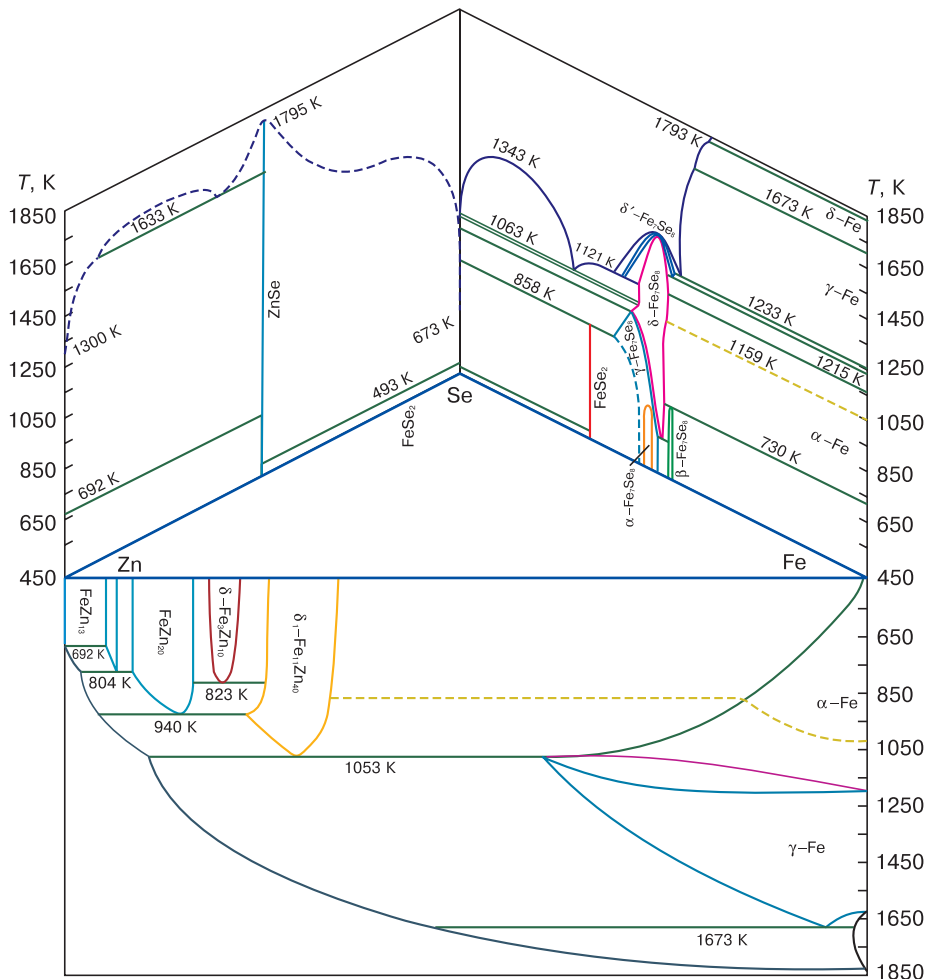


Рис. 1. Схема построения изотермических сечений $T-X-Y$ -проекции $P-T-X-Y$ -диаграммы тройной системы $Zn-Se-Fe$ на основе $T-X$ -проекций бинарных систем
Fig. 1. Diagram of constructing isothermal sections of the $T-X-Y$ projection of the $P-T-X-Y$ diagram of the ternary $Zn-Se-Fe$ system based on $T-X$ projections of binary systems

массой 0,6 г загружали в ампулы специальной формы с минимальным свободным объемом из кварцевого стекла марки «ОС.Ч» (ТУ5932–014–00288679–01). Ампулы с препаратами вакуумировали до давления остаточных газов $<10^{-3}$ Па и герметично запаивали. С целью предотвращения диффузии кислорода через стенки ампул их предварительно покрывали пиролитическим графитом путем пиролиза ацетона марки «ОС.Ч» (СТП ТУ СОМР 2–001–06). Отжиги проводили в двухзонной печи сопротивления с контролируемым профилем распределения температуры и поддержанием температуры с точностью ± 1 К в течение 10 сут. Для гомогенизации гетерофазных смесей полученные образцы измельчали в агатовой ступке в атмосфере аргона марки «ВЧ» и повторно проводили отжиг в тех же условия.

Исследование растворимости железа в поликристаллических порошках селенида цинка включало в себя три стадии:

- отжиг препаратов $ZnSe$ в парах $FeSe$;
- анализ концентрации железа масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (МС–ИСП, NexION 300D, Perkin Elmer Inc., USA);

– определение отклонения от стехиометрии в полученных препаратах ZnSe методом «извлечения» [13].

В качестве исходных веществ был использован поликристаллический ZnSe, предварительно очищенный пересублимацией в динамическом вакууме. Полученный препарат измельчали в агатовой ступке в атмосфере аргона. После всех операций чистота препарата ZnSe, по данным МС–ИСП, была $\geq 99,9993\%$ (мас.). Поликристаллический δ -FeSe получали синтезом из элементарных веществ, состав синтезируемой фазы подтверждали РФА. Отжиги порошковых препаратов ZnSe проводили с пространственным разделением порошка ZnSe от гетерофазной смеси в условиях моновариантных $S_{ZnSe} - S_{\delta-FeSe} - L_{Se(Zn)} - V$ и бивариантных равновесий $S_{ZnSe:Fe} - L_{Se(Zn)} - V$ при температуре 1073 К в течении 7 сут.

Результаты и их обсуждение

По результатам теоретического анализа методом графической термодинамики были построены изотермические сечения $T-X-Y$ проекции $P-T-X-Y$ диаграммы тройной системы Zn–Se–Fe в интер-

вале температур от 450 К до полного расплавления всех фаз в системе при 1850 К. В табл. 1 представлены моновариантные равновесия, полученные в ходе теоретического анализа тройной системы Zn–Se–Fe.

Экспериментальное подтверждение правильности построенных изотермических сечений $T-X-Y$ проекций при температурах 730, 814 и 1073 К осуществляли путем «замораживания» высокотемпературных равновесий с последующим анализом гетерофазных смесей методом РФА. В табл. 2 приведены соответствующие валовые составы исходных гетерофазных смесей и фаз, полученных в результате высокотемпературного отжига и закалки. При температуре 730 К со стороны избытка цинка (I), помимо фаз, существующих в равновесии, зафиксирована кристаллическая структура $\delta_1-Fe_{11}Zn_{40}$. Известно [14, 15], что $\delta_1-Fe_{11}Zn_{40}$ имеет общее структурное родство с фазой $\delta-Fe_3Zn_{10}$. Однако ее существование простирается в области с большим содержанием цинка, поэтому их нередко обнаруживают в смеси. Этим можно объяснить наличие $\delta_1-Fe_{11}Zn_{40}$ в образце (1). Также при рассмотрении изотермического среза при температуре 1073 К в области моновариантного равновесия $S_{ZnSe} - S_{FeSe} - L_{Se} - V$ были получены следующие фазы: ZnSe, δ -FeSe, Fe_3Se_4 .

Таблица 1

Рассчитанные моновариантные равновесия в тройной системе Zn–Se–Fe в интервале температур 450–1850 К

[Calculated univariant equilibria in the Zn–Se–Fe ternary system in the temperature range 450–1850 K]

Тип моновариантного равновесия	Температурный диапазон, К	Тип моновариантного равновесия	Температурный диапазон, К
$S_{\delta-Fe} - L_1 - L_2 - V$	1793–1700	$S_{\Gamma-Fe_3Zn_{10}} - S_{FeZn_{10}} - S_{\Gamma'-Fe_3Zn_{10}} - V$	823–814
$S_{w-ZnSe} - S_{S-ZnSe} - L - V$	1698–1685	$S_{S-ZnSe} - S_{\Gamma-Fe_3Zn_{10}} - L_1 - V$	814–715
$S_{S-ZnSe} - L_3 - L_4 - V$	1633–1450	$S_{S-ZnSe} - S_{\alpha-Fe} - S_{\Gamma-Fe_3Zn_{10}} - V$	814–720
$S_{\delta-FeSe} - S_{\gamma-Fe} - L_1 - V$	1233–1215	$S_{FeZn_{10}} - S_{\Gamma'-Fe_3Zn_{10}} - L_1 - V$	814–715
$S_{\delta-FeSe} - S_{\gamma-Fe} - L_1 - V$	1180–1045	$S_{\Gamma-Fe_3Zn_{10}} - S_{\Gamma'-Fe_3Zn_{10}} - L_1 - V$	814–725
$S_{S-ZnSe} - S_{\delta-FeSe} - L_4 - V$	1159–985	$S_{FeZn_{13}} - S_{FeZn_{10}} - L_1 - V$	804–470
$S_{S-ZnSe} - S_{\delta-FeSe} - L_1 - V$	1159–900	$S_{S-ZnSe} - S_{\gamma-Fe_7Se_8} - S_{FeSe_2} - V$	804–450
$S_{\delta-FeSe} - S_{\delta-FeSe} - L_1 - V$	1160–1150	$S_{S-ZnSe} - S_{FeSe_2} - L_4 - V$	804–450
$S_{\delta-FeSe} - L_4 - L_5 - V$	1063–1045	$S_{\delta-FeSe} - S_{\alpha-Fe} - S_{\beta-Fe_7Se_8} - V$	730–720
$S_{\Gamma-Fe_3Zn_{10}} - S_{\alpha-Fe} - L_1 - V$	1050–820	$S_{S-ZnSe} - S_{\Gamma-Fe_3Zn_{10}} - S_{\Gamma'-Fe_3Zn_{10}} - V$	720–450
$S_{\alpha-Fe} - S_{\gamma-Fe} - L_1 - V$	1055–1040	$S_{S-ZnSe} - S_{\Gamma'-Fe_3Zn_{10}} - L_1 - V$	720–715
$S_{\alpha-Fe} - S_{\delta-FeSe} - L_1 - V$	1045–985	$S_{S-ZnSe} - S_{\delta-FeSe} - S_{\beta-Fe_7Se_8} - V$	720–470
$S_{\delta-FeSe} - S_{\gamma-Fe_7Se_8} - L_4 - V$	1001–900	$S_{S-ZnSe} - S_{\alpha-Fe} - S_{\beta-Fe_7Se_8} - V$	720–450
$S_{S-ZnSe} - S_{\alpha-Fe} - L_1 - V$	940–720	$S_{S-ZnSe} - S_{FeZn_{10}} - L_1 - V$	715–692
$S_{\delta-FeSe} - S_{S-ZnSe} - S_{\alpha-Fe} - V$	940–820	$S_{S-ZnSe} - S_{\Gamma'-Fe_3Zn_{10}} - S_{FeZn_{10}} - V$	715–450
$S_{\Gamma-Fe_3Zn_{10}} - S_{FeZn_{10}} - L_1 - V$	940–814	$S_{S-ZnSe} - S_{FeZn_{13}} - L_1 - V$	692–450
$S_{\delta-FeSe} - S_{S-ZnSe} - S_{\gamma-Fe_7Se_8} - V$	858–692	$S_{S-ZnSe} - S_{FeZn_{13}} - S_{FeZn_{10}} - V$	692–450
$S_{S-ZnSe} - S_{\gamma-Fe_7Se_8} - L_4 - V$	860–814	$S_{S-ZnSe} - S_{\gamma-Fe_7Se_8} - S_{\beta-Fe_7Se_8} - V$	692–573
$S_{FeSe_2} - S_{\gamma-Fe_7Se_8} - L_4 - V$	858–814		

Таблица 2

Результаты фазового анализа образцов, синтезированных и закаленных при различных температурах
[Results of phase analysis of samples synthesized and quenched from various temperatures]

Номер образца	T, К	Валовый состав, мол. доли			Фаза	Пространственная группа
		Zn	Se	Fe		
1	730	0,77	0,08	0,15	Fe ₁₁ Zn ₄₀	F4 $\bar{3}$ m
					ZnSe	F4 $\bar{3}$ m
					Fe ₃ Zn ₁₀	I4 $\bar{3}$ m
					Zn	P63/mmc
2	730	0,10	0,52	0,33	FeSe ₂	Pnmm
					γ -Fe ₇ Se ₈	P3121
					ZnSe	F4 $\bar{3}$ m
3	814	0,66	0,17	0,17	Fe ₃ Zn ₁₀	I4 $\bar{3}$ m
					ZnSe	F4 $\bar{3}$ m
					Fe	Im $\bar{3}$ m
4	814	0,04	0,60	0,36	FeSe ₂	Pnmm
					Fe ₇ Se ₈	P3121
					Se (аморфный)	—
5	1073	0,25	0,50	0,25	δ -FeSe	P6/mmc
					ZnSe	F4 $\bar{3}$ m
					Fe ₃ Se ₄	P112/n
6	1073	0,35	0,40	0,25	δ -FeSe	P6/mmc
					ZnSe	F4 $\bar{3}$ m

Наличие структуры Fe₃Se₄ объясняется тем, что в бинарной системе Fe—Se увеличение содержания селена до 3,7 % (мол.) приводит к сильному искажению гексагональной ячейки фазы FeSe_{1+x} и превращению ее в моноклинную фазу Fe₃Se₄ [16, 17]. Возможно, при попытке провести «закалку» высокотемпературного равновесия со стороны избытка селена, часть δ -FeSe претерпела структурные изменения с образованием структуры Fe₃Se₄, чего не наблюдается в моновариантном равновесии со стороны избытка цинка S_{ZnSe}—S _{δ -FeSe}—L_{Zn}—V.

На рис. 2—4 изображены изотермические сечения исследуемых областей в тройной системе Zn—Se—Fe при температурах 730, 814 и 1073 К соответственно. Экспериментальные точки, в которых проводили проверку тех или иных моновариантных равновесий (см. табл. 1) и соответствующие им рентгеновские дифрактограммы, подтверждают наличие фаз, участвующих в этих равновесиях.

По результатам анализа диаграммы тройной системы Zn—Se—Fe были выбраны условия синтеза нестехиометрических препаратов селенида цинка при их легировании железом.

Синтез нестехиометрических порошковых препаратов ZnSe : Fe был проведен с применением метода «закалки» высокотемпературных равновесий при фиксированной температуре 1073 К в условиях моновариантных S_{ZnSe}—S _{δ -FeSe}—L_{Se(Zn)}—V и бивариантных S_{ZnSe:Fe}—L_{Se(Zn)}—V равновесий (табл. 3).

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что положение солидуса фазы ZnSe : Fe при температуре 1073 К сильно отклоняется в сторону избытка Se относительно линии стехиометрического состава и зависит от концентрации Fe в системе (рис. 5). Вопреки имеющимся в литературе данным о растворимости Fe в ZnSe, вплоть до 22 % (мол.) [18, 19], полученные нами данные говорят о предельной растворимости Fe в ZnSe на уровне 0,2 % (мол.) при 1073 К. При этом прямое

Таблица 3

Содержание железа и сверхстехиометрического компонента в ZnSe при температуре 1073 К
[Iron content and the superstoichiometric component in ZnSe at a temperature of 1073 K]

Тип равновесия	X _{Se(-Zn)изб.} , 10 ⁻³ % (мол.)	Концентрация Fe, 10 ⁻² % (мол.)
S _{s-ZnSe:Fe} L _{Zn} V (P _{Zn} = 1,735 Па)	-31	2,2
S _{s-Zn Se:Fe} L _{Se} V (P _{Se₂} = 3,369 Па)	2,2	4,0
S _{s-ZnSe:Fe} L _{Se} V (P _{Se₂} = 2,083 Па)	3,5	12
S _{s-ZnSe:Fe} S _{δ-FeSe:Zn} L _{Se} V	3,3	204
S _{s-ZnSe:Fe} S _{δ-FeSe:Zn} L _{Zn} V	-0,21	173

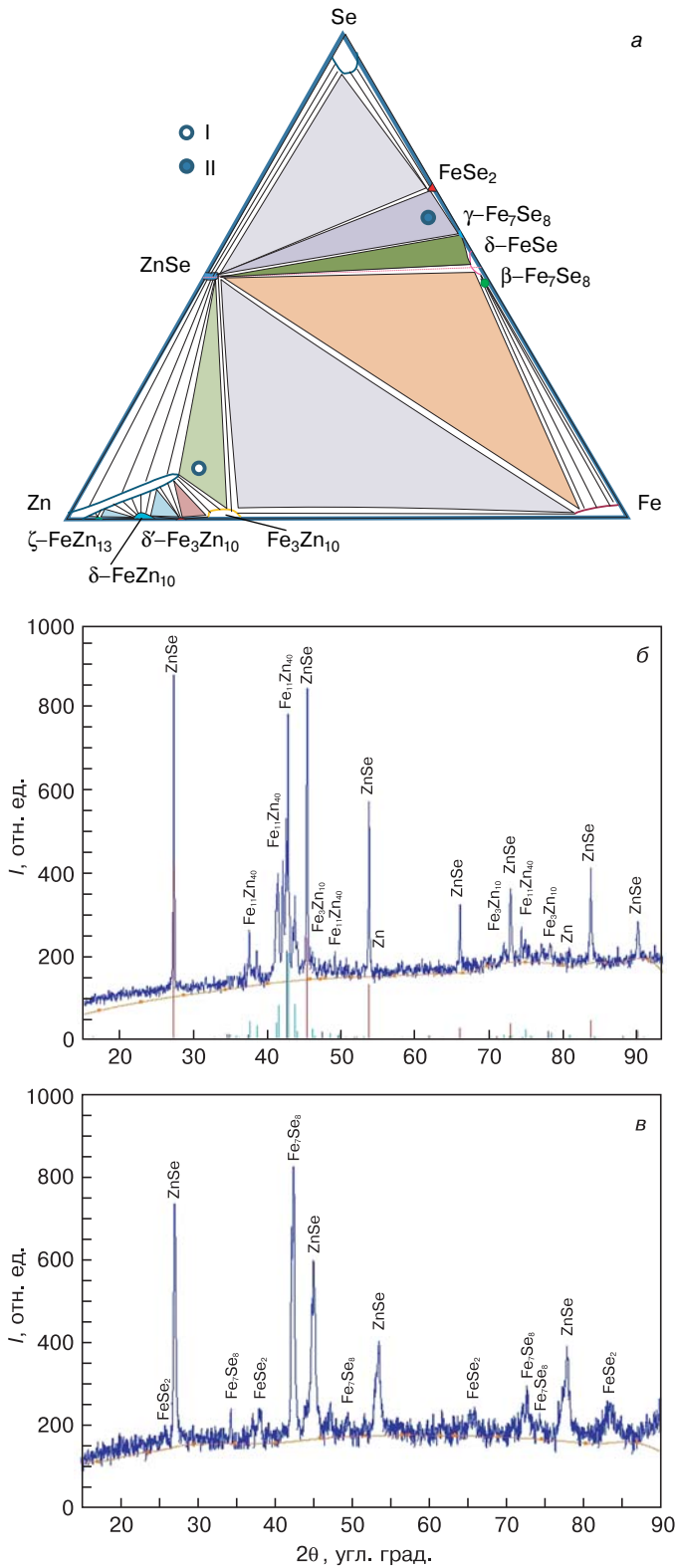


Рис. 2. Схема сечений $T-X-Y$ -проекции $P-T-X-Y$ -диаграммы системы $Zn-Se-Fe$ при температуре 730 K (a), рентгеновские дифрактограммы гетерофазных смесей и их валовый состав для образцов 1 (б) и 2 (в):
 б — $Zn : Se : Fe = 0,77 : 0,08 : 0,15$ мол. доли;
 в — $Zn : Se : Fe = 0,15 : 0,52 : 0,33$ мол. доли
 Fig. 2. Scheme of $T-X-Y$ projections of the $P-T-X-Y$ diagrams of the $Zn-Se-Fe$ system at 730 K (a), X-ray diffraction patterns of heterophase mixtures and their gross composition for samples 1 (б) and 2 (в):
 б — $Zn : Se : Fe = 0,77 : 0,08 : 0,15$ mole fraction;
 в — $Zn : Se : Fe = 0,15 : 0,52 : 0,33$ mole fraction

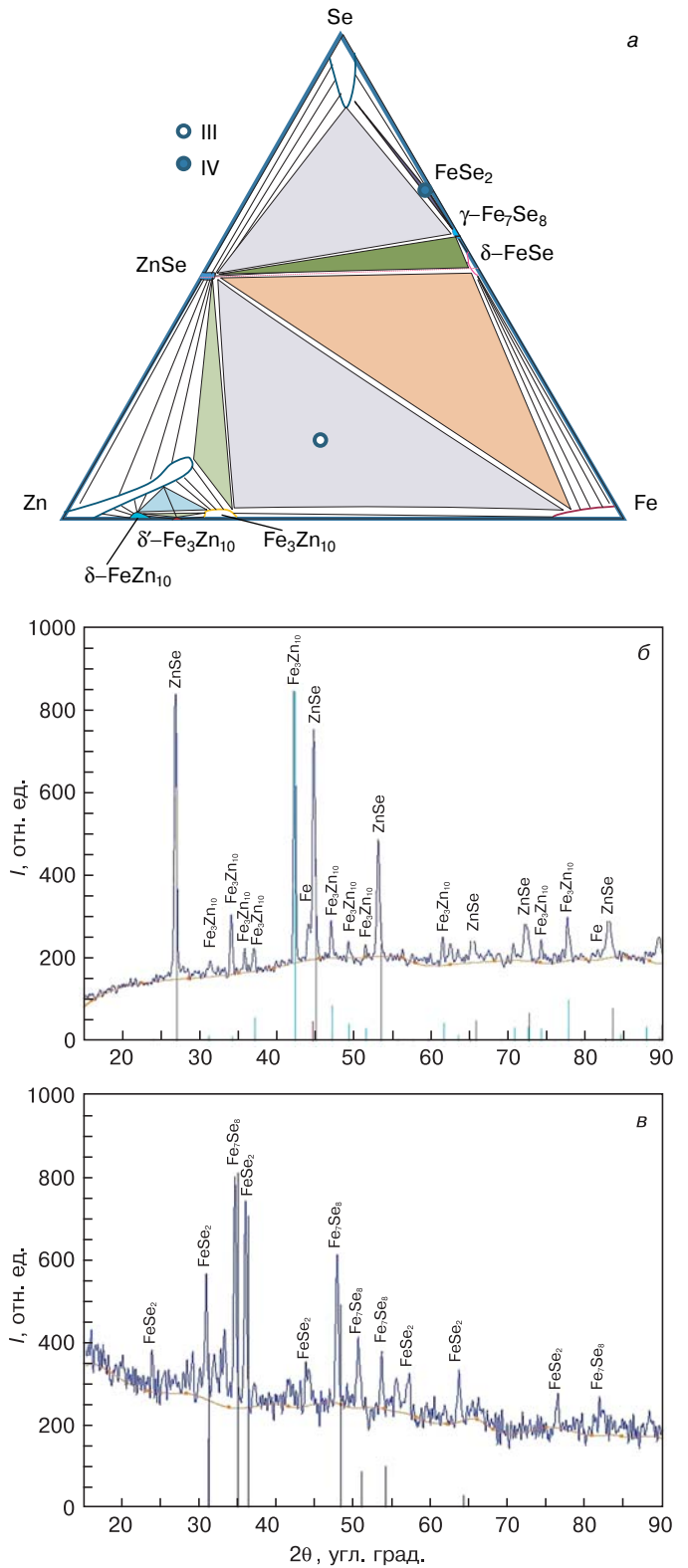


Рис. 3. Схема сечений $T-X-Y$ -проекции $P-T-X-Y$ -диаграммы системы $Zn-Se-Fe$ при температуре 814 K (a) и рентгеновские дифрактограммы гетерофазных смесей и их валовый состав для образцов 3 (б) и 4 (в):
 б — $Zn : Se : Fe = 0,66 : 0,17 : 0,17$ мол. доли;
 в — $Zn : Se : Fe = 0,04 : 0,60 : 0,36$ мол. доли
 Fig. 3. Scheme of $T-X-Y$ projections of the $P-T-X-Y$ diagrams of the $Zn-Se-Fe$ system at a temperature of 814 K (a), X-ray diffraction patterns of heterophase mixtures and their gross composition for samples 3 (б) and 4 (в):
 б — $Zn : Se : Fe = 0,66 : 0,17 : 0,17$ mole fraction;
 в — $Zn : Se : Fe = 0,04 : 0,60 : 0,36$ mole fraction

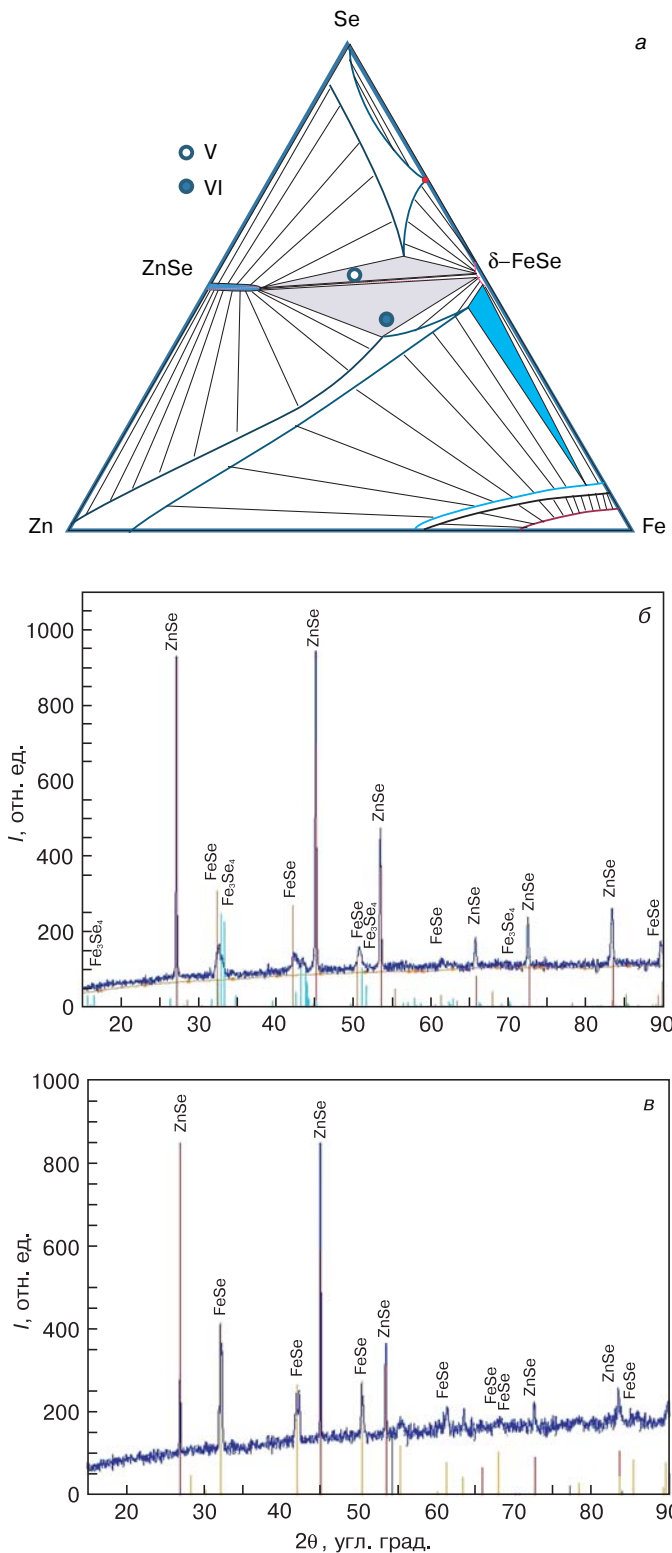


Рис. 4. Схема сечений $T-X-Y$ -проекции $P-T-X-Y$ -диаграммы системы $Zn-Se-Fe$ при температуре 1073 К (а), рентгеновские дифрактограммы гетерофазных смесей и их валовый состав для образцов 5 (б) и 6 (в): б — $Zn : Se : Fe = 0,25 : 0,50 : 0,25$ мол. доли; в — $Zn : Se : Fe = 0,35 : 0,40 : 0,25$ мол. доли

Fig. 4. Scheme of $T-X-Y$ projections of the $P-T-X-Y$ diagrams of the $Zn-Se-Fe$ system at 1073 K (a), X-ray diffraction patterns of heterophase mixtures and their total composition for samples 5 (б) and 6 (в): б — $Zn : Se : Fe = 0.25 : 0.50 : 0.25$ mole fraction; в — $Zn : Se : Fe = 0.35 : 0.40 : 0.25$ mole fraction

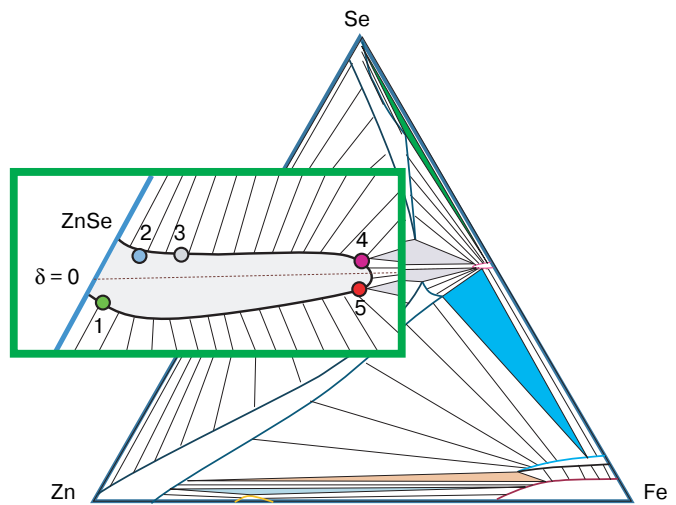


Рис. 5. Фрагмент изотермического сечения $T-X-Y$ -проекции $P-T-X-Y$ -диаграммы системы $Zn-Se-Fe$ при температуре 1073 К вблизи фазы $ZnSe$. Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 2

Fig. 5. Fragment of the isothermal section of the $T-X-Y$ projection of the $P-T-X-Y$ diagram of the $Zn-Se-Fe$ system at 1073 K near the $ZnSe$ phase. The numbers of the points correspond to the sample numbers in Table. 2

определение концентрации железа в кристаллах авторы работ [18, 19] не осуществляли.

Известно, что номинально чистые кристаллы $ZnSe$, полученные методом химического осаждения из паровой фазы (CVD-методом), имеют избыток Zn по стехиометрическому составу [20]. Тогда как кристаллы $ZnSe$, легированные Fe , полученные с применением высокотемпературного газостатического прессования (HIP), имеют избыток халькогена [21, 22]. При этом нестехиометрия таких кристаллов $ZnSe : Fe$ напрямую зависит от уровня легирования Fe и технологических условий. В результате контроля собственных точечных дефектов и уровня легирования железом удается получать высококачественные кристаллические материалы с заданными свойствами.

Заключение

Построены изотермические сечения при температурах 730, 814, 1073 К $T-X-Y$ -проекции $P-T-X-Y$ -диаграммы тройной системы $Zn-Se-Fe$. На основании полученных данных проведен синтез однофазных препаратов $ZnSe : Fe$ в условиях би- и моновариантных равновесий при температуре 1073 К. Используя полученные данные об условиях синтеза однофазного селенида цинка с контролируемой концентрацией железа методом CVD с последующим диффузионным отжигом изготовлены активные элементы $ZnSe$ -лазера. Сведения о растворимости и существующих равновесиях в системе $Zn-Se-Fe$ дают возможность изготовить высокоэффективные элементы для $ZnSeFe$ -лазеров, работающих при комнатной температуре с высокой энергией излучения и КПД.

Библиографический список

1. Fedorov, V. V. 3.77–5.05- μm tunable solid-state lasers based on Fe^{2+} -doped ZnSe crystals operating at low and room temperatures / V. V. Fedorov, S. B. Mirov, A. Gallian, D. V. Badikov, M. P. Frolov, Y. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, A. I. Landman, Y. P. Podmar'kov, V. A. Akimov, A. A. Voronov // IEEE J. Quant. Electron. – 2006. – V. 42, N 9. – P. 907–917. DOI: 10.1109/JQE.2006.880119
2. Lancaster, A. Mid-infrared laser emission from Fe : ZnSe cladding waveguides / A. Lancaster, G. Cook, S. A. McDaniel, J. Evans, P. A. Berry, J. D. Shephard, A. K. Kar // Appl. Phys. Lett. – 2015. – V. 107, iss. 3. – P. 031108. DOI: 10.1063/1.4927384
3. Malguth, E. Fe in III–V and II–VI semiconductors / E. Malguth, A. Hoffmann, M. R. Phillips // Phys. Status Solidi B. – 2008. – V. 245, iss. 3. – P. 455–480. DOI: 10.1002/pssb.200743315
4. Kozlovsky, V. I. Room-temperature tunable mid-infrared lasers on transition-metal doped II–VI compound crystals grown from vapor phase / V. I. Kozlovsky, V. A. Akimov, M. P. Frolov, Yu. V. Korostelin, A. I. Landman, V. P. Martovitsky, V. V. Mislavskii, Yu. P. Podmar'kov, Ya. K. Skasyrsky, A. A. Voronov // Phys. Status Solidi B. – 2010. – V. 247, iss. 6. – P. 1553–1556. DOI: 10.1002/pssb.200983165
5. Firsov, K. N. Laser on single-crystal ZnSe : Fe^{2+} with high pulse radiation energy at room temperature / K. N. Firsov, M. P. Frolov, E. M. Gavrishchuk, S. Yu. Kazantsev, I. G. Kononov, Yu. V. Korostelin, A. A. Maneshkin, S. D. Velikanov, I. M. Yutkin, N. A. Zaretsky, E. A. Zotov // Laser Phys. Lett. – 2015. – V. 13, N 1. – P. 015002. DOI: 10.1088/1612-2011/13/1/015002
6. Mirov, S. B. Erbium fiber laser-pumped continuous-wave microchip Cr^{2+} : ZnS and Cr^{2+} : ZnSe lasers / S. B. Mirov, V. V. Fedorov, K. Graham, I. S. Moskalev, V. V. Badikov, V. Panyutin // Optics Lett. – 2002. – V. 27, iss. 11. – P. 909–911. DOI: 10.1364/OL.27.000909
7. Sanghera, J. Ceramic laser materials / J. Sanghera, W. Kim, G. Villalobos, B. Shaw, C. Baker, J. Frantz, B. Sadowski, I. Aggarwal // Materials. – 2012. – V. 5, iss. 2. – P. 258–277. DOI: 10.3390/ma5020258
8. Il'ichev, N. N. Nonlinear transmittance of ZnSe : Fe^{2+} crystal at a wavelength of 2.92 μm / N. N. Il'ichev, P. V. Shapkin, L. A. Kulevsky, E. S. Gulyamova, A. S. Nasibov // Laser Phys. – 2007. – V. 17, iss. 2. – P. 130–133. DOI: 10.1134/S1054660X07020132
9. Tomashyk, V. Ternary alloys based on II–VI semiconductor compounds / V. Tomashyk, P. Feychuk, L. Shcherbak. – Boca Ration ; London ; New York : CRC Press, 2013. – 560 p.
10. Сысоев, Л. А. Получение и свойства монокристаллов селенида цинка / Л. А. Сысоев, В. М. Андреев, Э. К. Райскин, Г. М. Иванова, В. Р. Гурьев // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. – Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1968. – С. 135–136.
11. Okamoto, H. Phase diagrams of binary iron alloys. Series: Monograph series on alloy phase diagrams. V. 9 / H. Okamoto. – Materials Park (OH): ASM International, 1993. – 472 p. (P. 56).
12. Кубашевски, О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа : справочник / О. Кубашевски. – М.: Металлургия, 1985. – 184 с.
13. Avetissov, I. Universal approach for nonstoichiometry determination in binary chemical compounds / I. Avetissov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, T. Khanh // Cryst. Res. Technol. – 2015. – V. 50, iss. 1. – P. 93–100. DOI: 10.1002/crat.201400201
14. Nakano, J. A crystallographically consistent optimization of the Zn–Fe system / J. Nakano, D. V. Malakhov, G. R. Purdy // Calphad. – 2005. – V. 29, iss. 4. – P. 276–288. DOI: 10.1016/j.calphad.2005.08.005
15. Raghavan, V. Fe–Zn (Iron–Zinc) / V. Raghavan // J. Phase Equilibria. – 2003. – V. 24, iss. 6. – P. 544–545. DOI: 10.1361/10549710372084598
16. Dicarolo, J. Preparation and properties of iron-doped II–VI chalcogenides / J. Dicarolo, M. Albert, K. Dwight, A. Wold // J. Solid State Chem. – 1990. – V. 87, iss. 2. – P. 443–448. DOI: 10.1016/0022-4596(90)90047-2
17. Williams, A. J. The stoichiometry of FeSe / A. J. Williams, T. M. McQueen, R. J. Cava // Solid State Communications. – 2009. – V. 149, iss. 37–38. – P. 1507–1509. DOI: 10.1016/j.ssc.2009.07.011
18. Lee, P. M. X-ray near-edge structure analysis of ZnSe, ZnMnSe and ZnFeSe: experimental and theoretical studies / P. M. Lee, A. Kisiel, E. Burattini, M. Demianiuk // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – V. 6, N 29. – P. 5771. DOI: 10.1088/0953-8984/6/29/019
19. Deminiuk, M. Growth of Zn(1-x)Mn(x)Se and Zn(1-x)Fe(x)Se mixed crystals / M. Deminiuk // Mater. Res. Bull. – 1990. – V. 25, iss. 3. – P. 337–342. DOI: 10.1016/0025-5408(90)90105-B
20. Avetissov, I. Nonstoichiometry and luminescent properties of ZnSe crystals grown from melt and vapor / I. Avetissov, K. Chang, N. Zhavoronkov, A. Davydov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, S. Kobeleva, S. Neustroev // J. Crystal Growth. – 2014. – V. 401. – P. 686–690. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.01.003
21. Gavrishuk, E. Growth of high optical quality zinc chalcogenides single crystals doped by Fe and Cr by the solid phase recrystallization technique at barothermal treatment / E. Gavrishuk, V. Ikonnikov, T. Kotereva, D. Savin, S. Rodin, E. Mozhevitina, R. Avetissov, M. Zykova, I. Avetissov, K. Firsov, S. Kazantsev, I. Kononov, P. Yunin // J. Crystal Growth. – 2017. – V. 468. – P. 655–661. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.11.009
22. Gavrishchuk, E. M. Room-temperature high-energy Fe^{2+} : ZnSe laser / E. M. Gavrishchuk, S. Yu. Kazantsev, I. G. Kononov, S. A. Rodin, K. N. Firsov // Quantum Electron. – 2014. – V. 44, N 6. – P. 505–506. DOI: 10.1070/QE2014v044n06ABEH015503

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 15–13–10028).

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2016, vol. 19, no. 2, pp. 87–94.

Investigation of the phase diagram of the Zn–Se–Fe ternary system for laser application

M. P. Zykova^{1*}, V. Krolevetskaya¹, E. N. Mozhevitina², E. M. Gavrishchuk², I. Ch. Avetissov¹

¹Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9 Miusskaya Sq., Moscow, 125047 Russia

²Institute of Chemistry of High-Purity Substances of RAS, 49 Troponina Str., Nizhny Novgorod 603950, Russia

Abstract. The problem of obtaining crystalline ZnSe doped with d-elements for obtaining high-efficiency laser materials with characteristics in a wide IR range don't possible successfully solved without reliable data on phase equilibrium and solubility of the components

Information about authors:

Marina P. Zykova^{1*} — Aspirant of the Department of Chemistry and Technology of Crystals (zykova_mp@inbox.ru); **Victoria Krolevetskaya**¹ — Magistrate of the Department of Chemistry and Technology of Crystals; **Elena N. Mozhevitina**² — Cand. Sci. (Chem.), Scientific Researcher; **Evgeny M. Gavrishchuk**² — Dr. Sci. (Chem.), Head of Laboratory; **Igor Ch. Avetissov**¹ — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology.

*) Corresponding author

entering the system. The theoretical and experimental analysis of the three-component Zn–Se–Fe system for obtaining new fundamental information on phase using X-ray analysis (XRD) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was carried out. New experimental data of isothermal annealing in the ternary Zn–Se–Fe system at the temperatures 730 K (I, II), 814 K (III, IV), 1073 K (V), as well as information on Fe solubility in bi- and monovariant conditions by X-ray studies have shown the existence of the coexistence of the following phases: $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}\text{-Fe}_{11}\text{Zn}_{40}\text{-Zn-ZnSe}$ (I), $\text{ZnSe-FeSe}_2\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ (II), $\text{ZnSe-Fe}_3\text{Zn}_{10}\text{-Fe}$ (III), $\text{FeSe}_2\text{-Fe}_7\text{Se}_8\text{-Se}$ (IV), $\text{ZnSe-FeSe-Fe}_3\text{Se}_4$ (V), ZnSe-FeSe (VI) and confirmed the reliability of theoretical isothermal sections.

Keywords: triple system, zinc selenide, laser materials

References

1. Fedorov V. V., Mirov S. B., Gallian A., Badikov D. V., Frolov M. P., Korostelin V. Y., Kozlovsky V. I., Landman A. I., Podmar'kov Y. P., Akimov V. A., Voronov A. A. 3.77–5.05- μm tunable solid-state lasers based on Fe^{2+} -doped ZnSe crystals operating at low and room temperatures. *IEEE J. Quant. Electron.*, 2006, vol. 42, no. 9, pp. 907–917. DOI: 10.1109/JQE.2006.880119
2. Lancaster A., Cook G., McDaniel S. A., Evans J., Berry P. A., Shephard J. D., Kar A. K. Mid-infrared laser emission from Fe: ZnSe cladding waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, vol. 107, no. 3, p. 031108. DOI: 10.1063/1.4927384
3. Malguth E., Hoffmann A., Phillips M. R. Fe in III–V and II–VI semiconductors. *Phys. Status Solidi B*, 2008, vol. 245, no. 3, pp. 455–480. DOI: 10.1002/pssb.200743315
4. Kozlovsky V. I., Akimov V. A., Frolov M. P., Korostelin Yu. V., 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. *Phys. Status Solidi B*, 2010, vol. 247, no. 6, pp. 1553–1556. DOI: 10.1002/pssb.200983165
5. Firsov K. N., Frolov M. P., Gavrishchuk E. M., Kazantsev S. Yu., Kononov I. G., Korostelin Yu. 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 Lett.*, 2015, vol. 13, no. 1, p. 015002. DOI: 10.1088/1612-2011/13/1/015002
6. 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 Lett.*, 2002, vol. 27, no. 11, pp. 909–911. DOI: 10.1364/OL.27.000909
7. Sanghera J., Kim W., Villalobos G., Shaw B., Baker C., Frantz J., Sadowski B., Aggarwal I. Ceramic laser materials. *Materials*, 2012, vol. 5, no. 2, pp. 258–277. DOI: 10.3390/ma5020258
8. Il'ichev N. N., Shapkin P. V., Kulevsky L. A., Gulyamova E. S., Nasibov A. S. Nonlinear transmittance of ZnSe: Fe^{2+} crystal at a wavelength of 2.92 μm . *Laser Phys.*, 2007, vol. 17, no. 2, pp. 130–133. DOI: 10.1134/S1054660X07020132
9. Tomashyk V., Feychuk P., Shcherbak L. *Ternary alloys based on II–VI semiconductor compounds*. Boca Ration; London; New York: CRC Press, 2013. 560 p.
10. Sysoev L. A., Andreev V. M., Raiskin E. K., Ivanova G. M., Guriev V. R. Preparation and properties of single crystals of zinc selenide. In: *Single crystals, scintillators and organic luminophors*. Kharkov: VNII monokristallov, 1968, pp. 135–136. (In Russ.)
11. Okamoto H. Phase diagrams of binary iron alloys. Series: Monograph series on alloy phase diagrams, vol. 9. Materials Park (OH): ASM International, 1993. 472 p. (P. 56).
12. Kubaschewski O. Iron–binary phase diagrams. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1982. 194 p. DOI: 10.1007/978-3-662-08024-5
13. Avetissov I., Mozhevitina E., Khomyakov A., Khanh T. Universal approach for nonstoichiometry determination in binary chemical compounds. *Cryst. Res. Technol.*, 2015, vol. 50, no. 1, pp. 93–100. DOI: 10.1002/crat.201400201
14. Nakano J., Malakhov D. V., Purdy G. R. A crystallographically consistent optimization of the Zn–Fe system. *Calphad*, 2005, vol. 29, no. 4, pp. 276–288. DOI: 10.1016/j.calphad.2005.08.005
15. Raghavan V. Fe–Zn (Iron–Zinc). *J. Phase Equilibria*, 2003, vol. 24, no. 6, pp. 544–545. DOI: 10.1361/105497103772084598
16. Dicarlo J., Albert M., Dwight K., Wold A. Preparation and properties of iron-doped II–VI chalcogenides. *J. Solid State Chem.*, 1990, vol. 87, no. 2, pp. 443–448. DOI: 10.1016/0022-4596(90)90047-2
17. Williams A. J., McQueen T. M., Cava R. J. The stoichiometry of FeSe. *Solid State Communications*, 2009, vol. 149, no. 37–38, pp. 1507–1509. DOI: 10.1016/j.ssc.2009.07.011
18. Lee P. M., Kisiel A., Burattini E., Demianiuk M. X-ray near-edge structure analysis of ZnSe, ZnMnSe and ZnFeSe: experimental and theoretical studies. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1994, vol. 6, no. 29, p. 5771. DOI: 10.1088/0953-8984/6/29/019
19. Deminiuk M. Growth of Zn(1–x)Mn(x)Se and Zn(1–x)Fe(x) Se mixed crystals. *Mater. Res. Bull.*, 1990, vol. 25, no. 3, pp. 337–342. DOI: 10.1016/0025-5408(90)90105-B
20. Avetissov I., Chang K., Zhavoronkov N., Davydov A., Mozhevitina E., Khomyakov A., Kobeleva S., Neustroev S. Nonstoichiometry and luminescent properties of ZnSe crystals grown from melt and vapor. *J. Crystal Growth*, 2014, vol. 401, pp. 686–690. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.01.003
21. Gavrishchuk E., Ikonnikov V., Kotereva T., Savin D., Rodin S., Mozhevitina E., Avetisov R., Zykova M., Avetissov I., Firsov K., Kazantsev S., Kononov I., Yunin P. Growth of high optical quality zinc chalcogenides single crystals doped by Fe and Cr by the solid phase recrystallization technique at barothermal treatment. *J. Crystal Growth*, 2017, vol. 468, pp. 655–661. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.11.009
22. Gavrishchuk E. M., Kazantsev S. Yu., Kononov I. G., Rodin S. A., Firsov K. N. Room-temperature high-energy Fe^{2+} : ZnSe laser. *Quantum Electron.*, 2014, vol. 44, no. 6, pp. 505–506. DOI: 10.1070/QE2014v044n06ABEH015503

Acknowledgements. The work was supported by the Russian Science Foundation (grant 15–13–10028).

* * *