

УДК 544.2:544-971;544.344

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
СИСТЕМ Zn–S И Zn–Se© 2020 г. Н. И. Ильиных^{а, *}, Л. Е. Ковалев^{б, **}^аИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия^бУманский национальный университет садоводства, Умань, Украина

*e-mail: ninail@bk.ru

**e-mail: leokova60@yahoo.com

Поступила в редакцию 10.07.2020 г.

После доработки 21.07.2020 г.

Принята к публикации 26.07.2020 г.

Проведено исследование равновесного состава и термодинамических характеристик полупроводниковых систем Zn–Se и Zn–S. Выявлены температурные области существования компонентов конденсированной и газовой фаз, образующихся при нагревании соединений ZnSe и ZnS в интервале температур 300–3000 К в атмосфере Ar в широком диапазоне давлений: от 1 до 10^9 Па. Получены уравнения, описывающие зависимость температуры испарения от давления. Исследовано влияние примесей железа и хрома на равновесные характеристики систем Zn–Se и Zn–S. Показано что с ростом концентрации хрома и железа энтальпия и энтропия обеих систем линейно возрастают. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными о зависимости коэффициента поглощения и эффективной генерации селенида и сульфида цинка от концентрации примеси.

Ключевые слова: селенид цинка, сульфид цинка, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0235010620060067

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые соединения группы A^2B^6 являются перспективными материалами для создания уникальных приборов оптики, оптоэлектроники, акустоэлектроники, наноэлектроники, лазерной техники, детектирования ионизирующих излучений [1–9]. Так, например, кристаллы селенида цинка все чаще применяются в инфракрасной, светодиодной и волоконно-оптической технологиях в качестве детекторов рентгеновского излучения и элементарных частиц. Сульфид цинка ZnS используется для производства инфракрасной оптики (линзы ZnS), работающей в диапазоне 8–13 мкм. Кроме того, ZnS используется в оптических системах инфракрасного диапазона, выравнивание которых, как правило, выполняется в видимом диапазоне. Кристаллы халькогенидов цинка (ZnSe и ZnS), легированные ионами переходных металлов (Fe^{2+} , Co^{2+} , Cr^{2+}), являются перспективными материалами для создания активных сред перестраиваемых твердотельных лазеров [6–9]. Селенид цинка, легированный хромом, является наиболее перспективным материалом активной среды для генерации излучения в диапазоне длин волн от 2 до 5 мкм. В этой области длин волн локализованы полосы селективного поглощения в спектрах пропускания биологических тканей и некоторых газов [3, 10, 11].

С точки зрения промышленного производства наиболее эффективным методом получения крупных монокристаллов является выращивание из расплава [10]. Для выра-

щивания широкозонных полупроводников состава A^2B^6 используется метод Бриджмена [12, 13], основанный на перемещении ампулы с расплавом в поле градиента температуры и постепенной кристаллизацией при температуре ниже точки плавления материала. Для получения легированных кристаллов в расплав добавляют соответствующее количество легирующего компонента [13–15].

Все технологические процессы основаны на знании физических, химических, термодинамических или электрохимических закономерностей, позволяющих контролировать структурные, электрические, механические, химические и другие важные свойства материалов. Это позволяет выявить и определить общие физические законы, регулирующие свойства материалов или применяемые технологические процессы. Поэтому при разработке и внедрении перспективных технологий получения новых материалов необходимо проводить большой комплекс физико-химических и технологических исследований для получения желаемых результатов. Важной информацией, необходимой для разработки процессов выращивания кристаллов из жидкой фазы, являются данные о свойствах расплавов.

Следует отметить, что физико-химические свойства соединений и сплавов A^2B^6 достаточно хорошо исследованы в твердом состоянии [1, 7, 10, 11, 16–21]. Исследованиям свойств расплавов полупроводниковых систем, в целом, посвящен ряд статей, полученные данные входят в справочники и научную литературу (например, [22–26]). Вместе с тем, многие свойства этих материалов требуют дополнительного изучения. Это связано с большими трудностями при работе с данными веществами: высокими температурами плавления, высокими давлениями собственных паров, химической агрессивностью газовой фазы и расплавов, токсичностью.

Таким образом, изучение физико-химических свойств $ZnSe$ и ZnS остается актуальной проблемой. Кроме того, необходимо изучить поведение этих материалов в экстремальных условиях, в частности в агрессивных средах, при высоких или, наоборот, криогенных температурах, повышенных давлениях.

Целью настоящей работы является исследование термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии, внутренней энергии) и равновесного состава конденсированной и газовой фаз, образующихся при равновесном нагревании $ZnSe$ и ZnS в широком диапазоне температур и давлений.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводилось с использованием программного комплекса TERRA и методики термодинамического моделирования [27–30].

Моделирование термического разложения соединений $ZnSe$ и ZnS проводилось в исходной атмосфере аргона в широком диапазоне температур (300–3000 K) при различных давлениях ($1, 10, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5, 10^6, 10^7, 10^8, 10^9$ Па).

При моделировании учитывались термохимические свойства следующих элементов, соединений и ионов:

- 1) газообразные: $Ar, Zn, Se, Se_2, Se_3, Se_4, Se_5, Se_6, Se_7, Se^-, Se_8, Zn^+, ZnS, Cd, Cd^+, Cd_2, CdS, S, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6, S_7, S_8, S^-, S_2^-, S_3^-,$ электронный газ e^- ;
- 2) конденсированные: $Zn, S, Se, ZnSe, ZnS$.

Свойства всех веществ взяты из базы данных TERRA.props. Моделируемая система состоит из конденсированной фазы и газовой фазы над ней. Содержание компонентов определяется равновесным состоянием всей системы.

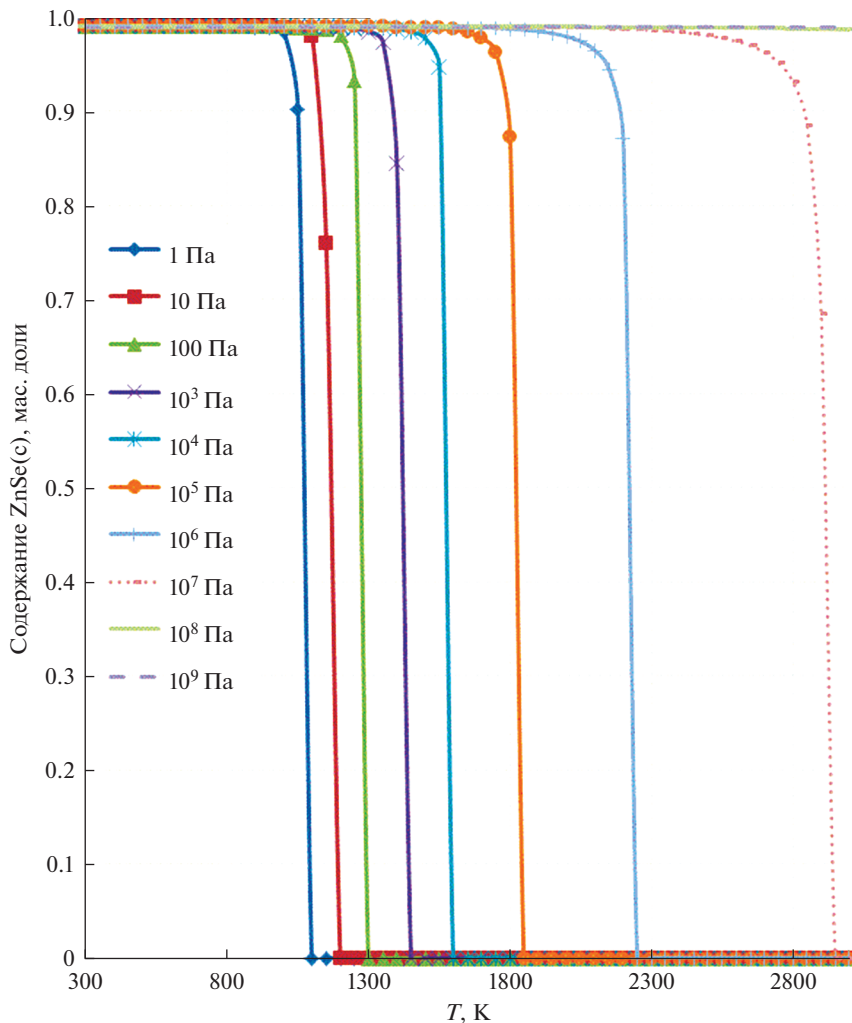


Рис. 1. Температурные зависимости содержания ZnSe(c).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено исследование термодинамических характеристик и равновесного состава конденсированной и газовой фаз, образующихся при равновесном нагревании ZnSe и ZnS, в широком интервале температур (300–3000 K) и давлений (1–10⁹ Па) в атмосфере аргона.

В качестве примера на рис. 1 представлены температурные зависимости содержания ZnSe(c) в конденсированной фазе при различных давлениях.

Как видно из данного рисунка, при $P = 10^5$ Па (1 атм) с ростом температуры от 300 до 1050 K массовая доля конденсированной фазы практически не изменяется и составляет 0.99. С ростом температуры от 1050 до 1800 K происходит незначительное уменьшение содержания конденсированной фазы в рабочем теле. При дальнейшем повышении температуры наблюдается резкое снижение содержания ZnSe в конденса-

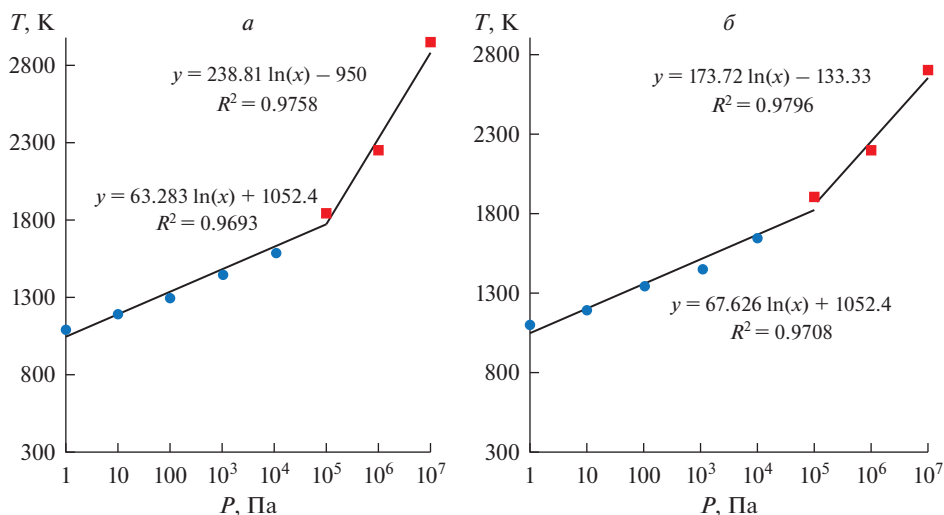


Рис. 2. Зависимость температуры испарения ZnSe (а) и ZnS (б) от давления.

рованной фазе, которое обусловлено его испарением. При $T = 2150$ К конденсированная фаза исчезает, то есть, происходит полное испарение ZnSe, сопровождаемое увеличением массовой доли газовой фазы от 0.01 до 1. При изменении давления поведение компонентов конденсированной и газовой фаз меняется, температура испарения ZnSe с ростом давления увеличивается. Аналогичные зависимости получены для ZnS.

На рис. 2 представлен график зависимости температуры, при которой начинается активное разложение соединений ZnSe (а) и ZnS (б), сопровождающееся ростом содержания компонентов газовой фазы, от давления.

С ростом давления от 1 до 10^7 Па, температура испарения данных соединений увеличивается от 1100 до 2800 К. В интервале давлений 10^8 – 10^9 Па процесс разложения начинается с более высоких температур, не вошедших в заданный диапазон моделирования. Зависимость $T_{\text{исп}} = f(P)$ не является линейной, однако ее можно разбить на два интервала, в которых данная зависимость является линейной. Для ZnSe эти уравнения записываются в виде:

$$P = 1-10^5 \text{ Па, } T_{\text{исп}} = 63.283 \ln(P) + 1052.4, \text{ К; } \delta = 0.9693,$$

$$P = 10^5-10^7 \text{ Па, } T_{\text{исп}} = 238.811 \ln(P) - 950, \text{ К; } \delta = 0.9758,$$

а для ZnS — следующим образом:

$$P = 1-10^5 \text{ Па, } T_{\text{исп}} = 67.626 \ln(P) + 1052.4, \text{ К; } \delta = 0.9708,$$

$$P = 10^5-10^7 \text{ Па, } T_{\text{исп}} = 173.72 \ln(P) - 133.33, \text{ К; } \delta = 0.9796,$$

где δ — среднеквадратичное отклонение.

Исследованы температурные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы, образующейся при нагревании ZnSe и ZnS, при разных общих давлениях. Проанализируем эти зависимости при трех давлениях.

1. При давлении $P = 1$ Па в интервале температур от 300 до 1000 К соединение ZnSe практически не разлагается и не испаряется. При $T \geq 1000$ К начинает процесс испарения ZnSe и в газовой фазе образуются три основных компонента: Zn, Se, Se_2 . Кроме

этого, наблюдается образование незначительного количества Se_3 , Se_4 , Se_5 , Se_6 , Se_7 , Se^- , Zn^+ . С ростом температуры от 600 до 1000 К парциальное давление Zn в газовой фазе растет, а при $T > 1000$ К остается практически неизменным. С ростом температуры от 650 до 1750 К парциальное давление Se в газовой фазе растет, а при дальнейшем повышении температуры от 1750 до 3000 К практически не изменяется. Парциальное давление Se_2 увеличивается в интервале температур 600–1000 К, затем уменьшается. С ростом температуры от 1900 до 3000 К увеличивается парциальное давление электронного газа e^- , однако ионизация в этом интервале температур не существенна.

Соединение ZnS в интервале температур от 300 до 1050 К практически не разлагается и не испаряется, при дальнейшем повышении температуры начинается процесс испарения и в газовой фазе появляются три основных компонента: Zn, S, S_2 . Кроме этого, наблюдается образование незначительного количества ZnS, S_3 , S_4 , ионов S^- , Zn^+ и электронного газа e^- . С ростом температуры от 600 до 1100 К парциальное давление Zn в газовой фазе растет, а в интервале температур 1100–3000 К остается практически неизменным. С ростом температуры от 650 до 2200 К парциальное давление S в газовой фазе растет, затем практически не изменяется. Парциальное давление S_2 растет в интервале температур 600–1100 К, затем уменьшается вследствие диссоциации. Парциальное давление электронного газа e^- незначительно, ионизация практически отсутствует.

Основным компонентом газовой фазы, образующейся при нагревании ZnSe и ZnS, также является Ag, парциальное давление которого практически не изменяется до $T = 1000$ К, а при дальнейшем повышении температуры — падает, так как увеличиваются парциальные давления других компонентов.

2. При атмосферном давлении $P = 10^5$ Па основными компонентами газовой фазы, образующейся при нагревании ZnSe, являются Zn, Se_2 , Se, Se_3 , ZnSe, Se_4 , Se_5 , кроме этого, присутствует незначительное количество Se_4 , Se_5 , Se_6 , Se_7 , Se_8 , Se^- , Zn^+ . Содержание Ag не изменяется до $T = 1550$ К, а при дальнейшем повышении температуры — падает. Парциальное давление Zn растет в интервале температур от $T = 800$ К до $T = 1800$ К, затем незначительно уменьшается. Парциальное давление Se_2 растет в интервале температур от $T = 900$ К до $T = 1800$ К, затем незначительно уменьшается. Парциальное давление Se растет во всем диапазоне температур. Парциальные давления Se_3 и ZnSe растут в интервале температур от $T = 900$ К до $T = 1650$ К, затем незначительно уменьшаются. Парциальные давления Se_4 и Se_5 растут в интервале температур от $T = 1000$ К до $T = 1650$ К, затем незначительно уменьшаются вследствие диссоциации. С ростом температуры от $T = 1700$ К содержание электронного газа e^- увеличивается, однако ионизация не существенна. При нагревании ZnS основными компонентами в газовой фазе являются Zn, S_2 , S, S_3 , ZnS, S_4 , кроме этого, наблюдается незначительное количество S_5 , S_6 , S_7 , S_2^- , S_3^- , S^- , Zn^+ . Парциальное давление Zn растет в интервале 800–1800 К, а при дальнейшем повышении температуры незначительно уменьшается. Парциальное давление S_2 растет в интервале температур от $T = 900$ К до $T = 1800$ К, затем незначительно уменьшается. Парциальные давления S_3 и ZnS растут в интервале температур 900–1900 К, парциальное давление S_4 — в интервале от $T = 1000$ К до $T = 1950$ К, дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению парциальных давлений данных соединений. Парциальное давление S растет во всем исследованном диапазоне температур.

3. При давлении $P = 10^9$ Па при $T \geq 700$ К в газовой фазе над ZnSe появляются такие компоненты как Zn, Se_2 , Se, Se_3 , ZnSe, Se_4 , Se_5 , а также наблюдается образование незначительного количества Se_4 , Se_5 , Se_6 , Se_7 , Se^- , Se_8 , Zn^+ . Основными компонентами

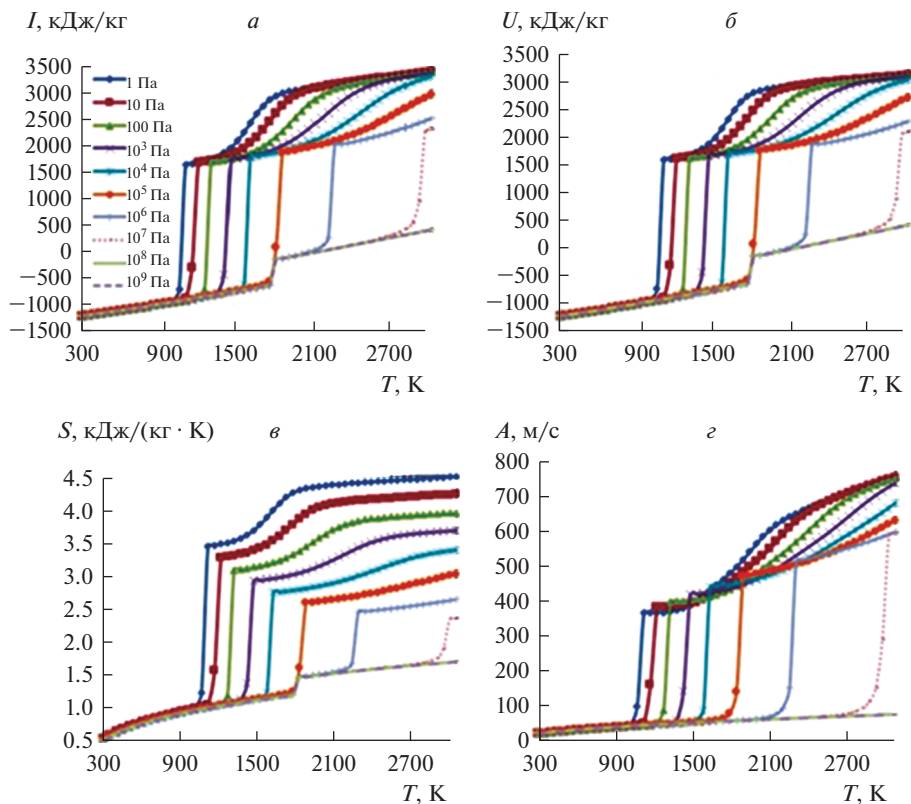


Рис. 3. Температурные зависимости энтальпии (а), внутренней энергии (б), энтропии (в) и скорости звука (з) при различных давлениях.

газовой фазы, образующейся при нагревании ZnS , являются Zn , S_2 , S , S_3 , ZnS , S_4 , S_5 , S^- , S_2^- , S_6^- , S_3^- , Zn^+ . Парциальные давления S_7 , e^- , S_8 незначительны. Парциальное давление Ag не изменяется во всем исследованном интервале температур. Содержание всех остальных компонентов газовой фазы увеличивается с ростом температуры.

На рис. 3 приведены температурные зависимости энтальпии, энтропии, внутренней энергии и скорости звука системы $\text{ZnSe} + \text{Ag}$. Показано, с ростом температуры значения всех данных характеристик немонотонно увеличиваются. При анализе и сравнении температурных зависимостей содержания компонентов конденсированной и газовой фаз с температурными зависимостями параметров состояния системы $\text{ZnSe} + \text{Ag}$ видно, что между ними существует корреляция: изломы на зависимостях наблюдаются при одинаковых температурах. Эти изменения можно объяснить фазовыми переходами, которые происходят в системе. Так, первый излом соответствует переходу из конденсированной фазы в газовую, причем температура этого перехода зависит от давления. Как видно из рис. 1, интенсивное разложение и испарение ZnSe происходит в интервале температур от 800 до 1100 К при $P = 1$ Па, в этом же интервале температур наблюдается изменение наклона на графиках зависимостей $I = f(T)$, $S = f(T)$, $U = f(T)$, $A = f(T)$. С ростом давления температура испарения $T_{\text{исп}}$ увеличивает-

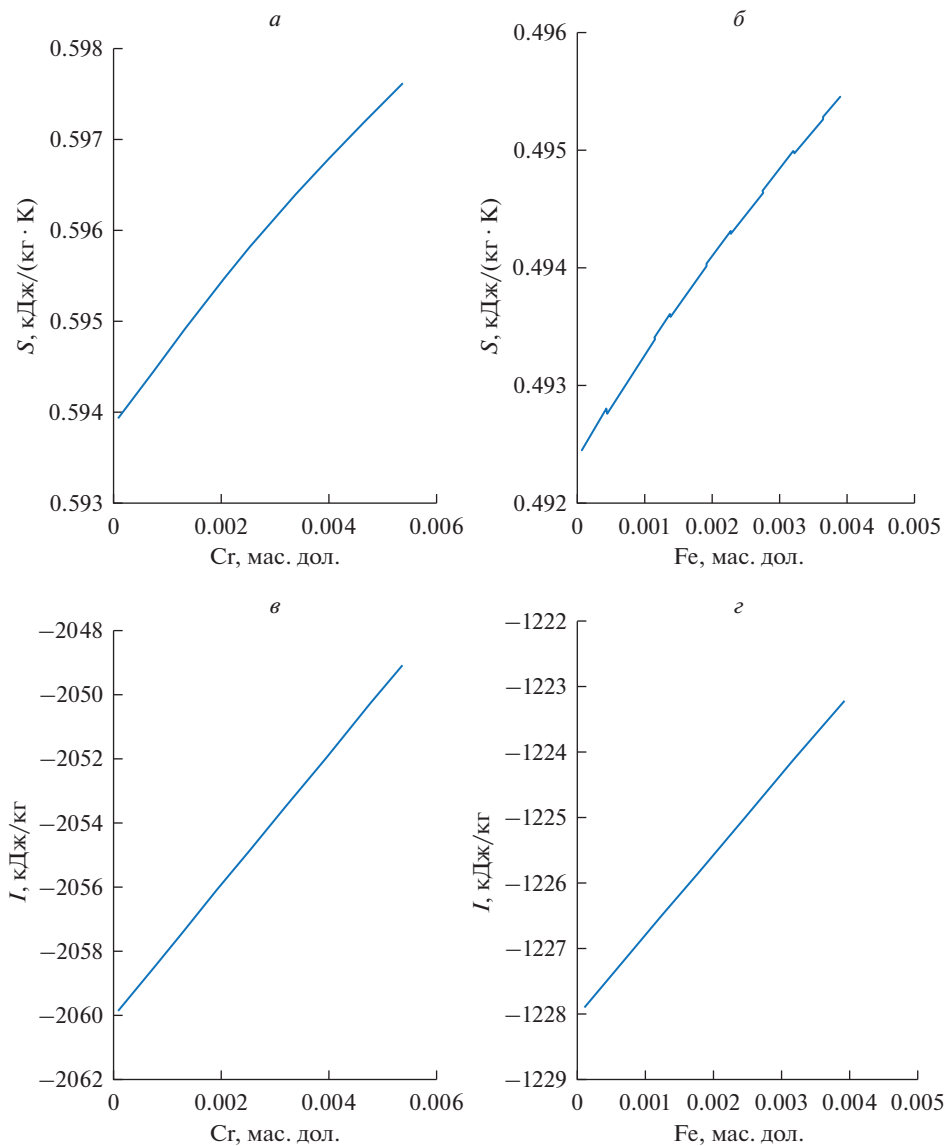


Рис. 4. Зависимости энтропии и энтальпии в системе ZnSe (ZnS) от содержания примесей Cr (*a*, *в*) и Fe (*б*, *г*).

ся и изломы на соответствующих графиках смещаются вправо. Аналогичные зависимости получены для системы ZnS + Ar.

Изучено влияние примесей атомов хрома и железа на состав и равновесные характеристики систем Zn–Se и Zn–S. Моделирование проводилось в атмосфере аргона при $T = 293 \text{ К}$ и общем давлении $P = 10^5 \text{ Па}$. На рис. 4 приведены зависимости энтальпии и энтропии от содержания примесей хрома и железа в моделируемых системах. С увеличением содержания примесей энтальпия и энтропия исследуемых систем возрастают практически линейно. Следовательно, введение примеси увеличивает тепло-содержание и разупорядочение системы, что оказывает существенное влияние на фи-

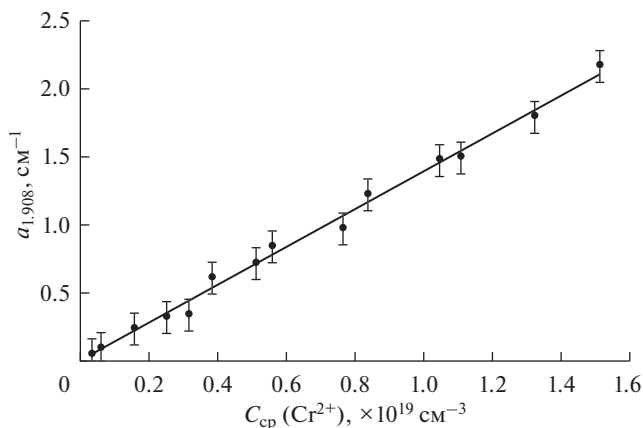


Рис. 5. Зависимость коэффициента поглощения в поликристаллическом селениде цинка, легированном диффузионным методом на длине волны 1.908 мкм от средней концентрации ионов Cr^{2+} [10].

зические и химические свойства этих соединений. В качестве примера рассмотрим влияние примеси хрома на коэффициент поглощения. На рис. 5 представлена зависимость коэффициента поглощения в поликристаллическом селениде цинка, легированном диффузионным методом на длине волны 1.908 мкм от средней концентрации ионов Cr^{2+} [10].

Коэффициент поглощения линейно зависит от концентрации ионов переходных металлов. Таким образом, сравнение результатов термодинамического моделирования и экспериментальных данных о влиянии хрома на коэффициент поглощения показывает, что между ними существует хорошая корреляция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование равновесного состава и термодинамических характеристик полупроводниковых систем Zn-Se и Zn-S . Выявлены температурные области существования компонентов конденсированной и газовой фаз, образующихся при нагревании соединений ZnSe и ZnS в интервале температур 300–3000 К в атмосфере Ar в широком диапазоне давлений: от 1 до 10^9 Па.

Показано, что при атмосферном давлении $P = 10^5$ Па массовая доля соединений ZnS и ZnSe в конденсированном (твердом и жидком) состоянии практически не изменяется и составляет 0.99 в широком интервале температур (300–1800 К для ZnSe , 300–1600 для ZnS). Полное испарение ZnSe и ZnS , сопровождаемое увеличением массовой доли газовой фазы от 0.01 до 1, происходит при 2150 и 2100 К соответственно.

Показано, что температура, при которой начинается активное испарение ZnSe и ZnS , с ростом давления увеличивается. Получены уравнения, описывающие зависимость температуры испарения от давления.

Выявлено, что температурные зависимости термодинамических характеристик систем Zn-Se и Zn-S не являются монотонными, на графиках наблюдаются изломы, которые можно объяснить фазовыми переходами, происходящими в системе.

Исследовано влияние примесей железа и хрома на равновесные характеристики систем Zn-Se и Zn-S . Показано, что с ростом концентрации хрома и железа энтальпия и энтропия обеих систем линейно возрастают. Введение примеси увеличивает тепло-содержание и разупорядочение системы, что оказывает существенное влияние на фи-

зические и химические свойства соединений ZnSe и ZnS. Сравнение результатов термодинамического моделирования и экспериментальных данных о влиянии ионов хрома на коэффициент поглощения в поликристаллическом селениде цинка, легированном диффузионным методом, показывает, что между ними существует качественное согласование.

Полученные результаты позволяют оценить состав конденсированной фазы, образующейся при равновесном нагревании изученных систем, прогнозировать поведение материалов в экстремальных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорокин В.С., Антипов Б.Л., Лазарева Н.П. Материалы и элементы электронной техники. Проводники, полупроводники, диэлектрики: Учебник. Т. 1. СПб.: Изд-во "Лань", 2015.
2. Кульчицкий Н., Наумов А., Семенов В. Современные оптоэлектронные приборы на основе селенида цинка // Фотоника. 2015. **54**. № 6. С. 90–99.
3. Sorokina I.T. Cr²⁺-doped II-VI materials for lasers and nonlinear optics // Optical Materials. 2004. **26**. № 4. P. 395–412.
4. Mirov S., Fedorov V., Moskalev I., Mirov M., Martyshkin D. Frontiers of mid-infrared lasers based on transition metal doped II–VI semiconductors // J. Luminescence. 2013. **133**. P. 268–275.
5. Adams J.J., Bibeau C., Page R.H., Krol D.M., Furu L.H., Payne S.A. 4.0–4.5 μm lasing of Fe: ZnSe below 180 K, a new mid-infrared laser material // Optics Letters. 1999. **24**. № 23. P. 1720–1722.
6. Шерстнев В.В., Монахов А.М., Астахова А.П., Кислякова А.Ю., Яковлев Ю.П., Аверкиев Н.С., Krier A., Hill G. Полупроводниковые WGM-лазеры среднего инфракрасного диапазона // Физика и техника полупроводников, 2005. **39**. № 9. С. 1122–1128.
7. Ilynykh N.I., Kovalev L.E., Vachnenko G.A. Thermodynamic modeling of Zn–S and Zn–Se alloys // Book of Abstracts of the 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), July 2–6, 2018. Yekaterinburg. 2018. P. 68.
8. Акимов В.А., Козловский В.И., Коростелин Ю.В., Ландман А.И., Подмарьков Ю.П., Фролов М.П. Внутривибрационная лазерная спектроскопия с использованием Fe²⁺: ZnSe-лазера // Квантовая электроника, 2007. **37**. № 11. С. 1071–1075.
9. Cizmeciyan M., Natali, Cankaya Huseyin, Kurt Adnan, and Sennaroglu Alphan. Kerr- lens mode-locked femtosecond Cr²⁺: ZnSe laser at 2420 nm // Optics letters. 2009. **34**. № 20. P. 3056–3058
10. Родин С. А. Диффузионное легирование CVD-ZnSe ионами Cr²⁺. Дисс. на соискание уч. степени канд. хим. наук, 2018.
11. Ndap J.-O., Chattopadhyay K., Adetunji O.O., Zelmon D.E., Burger A. Thermal diffusion of Cr²⁺ in bulk ZnSe // J. Crystal Growth. 2002. **240**. P. 176–184.
12. Fukuda T., Umetsu K., Rudolph P., Koh H.J., Iida S., Uchiki H., Tsuboi N. Growth and characterization of twin-free ZnSe single crystals by the vertical Bridgman method // J. Crystal Growth. 1996. **161**. P. 45–50.
13. Komar V.K. ZnSe: Cr²⁺ laser crystals grown by Bridgman method // Functional materials. 2009. **16**. № 2. P. 192–196.
14. Demianiuk M. Growth of Zn_{1-x}Mn_xSe and Zn_{1-x}Fe_xSe mixed crystals // Mat. Res. Bull. 1990. **25**. P. 337–342.
15. Mierczyk Z., Majchrowski A., Kityk Mierczyk I.V. ZnSe: Co²⁺ crystals as saturable absorbers for laser applications // Solid State Crystals 2002: Crystalline Materials for Optoelectronics. Proceedings of SPIE. 2003. **5136**. P. 31–35.
16. Чугай О.Н., Герасименко А.С., Комарь В.К., Морозов Д.С., Олейник С.В., Пузиков В.М., Ризак И.М., Сулима С.В. Диэлектрические свойства кристаллов ZnSe, выращенных из расплава // Физика твердого тела. 2010. **52**. № 12. С. 2307–2311.
17. Чугай О.Н., Герасименко А.С., Комарь В.К., Наливайко Д.П., Олейник С.В., Подшивалова О.В., Сулима С.В., Новохатская Т.Н. Влияние легирующих атомов Сг на диэлектрические свойства кристаллов ZnSe, выращенных из расплава // Физика твердого тела. 2013. **55**. № 1. С. 50–52.
18. Korotkov V.A., Bruk L.I., Simashkevich A.V., Gorea O.S., Kovalev L.E., Malikova L.V. Deep centers influence on photoresponse characteristics in high-resistivity ZnSe // Materials Research Society Symposium – Proceedings. 1997. **442**. P. 579–584.
19. Belenchuk A.V., Ilynykh N.I., Kovalev L.E. Secondary ion mass spectroscopy of zinc selenide crystals with photoconductivity // Russian Physics J. 2017. **59**. № 10. P. 1718–1720.

20. Mualin O., Vogel E.E., de Oru'e M.A., Martinelli L., Bevilacqua G., Schulz H.J. Two-mode Jahn-Teller effect in the absorption spectra of Fe^{2+} in II–VI and III–V semiconductors // *Physical Review B*. 2001. **65**. 035211.
21. Il'inykh N.I., Kovalev L.E. // *Inorganic Materials*. 2018. **54**. № 8. P. 757–759. <https://doi.org/10.1134/S0020168518080083>
22. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967.
23. Глазов В.М., Вобст М., Тимошенко В.И. Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1989.
24. Сысоев Л.А., Райскин Э.К., Гурьев В.Р. Измерение температур плавления сульфидов, селенидов и теллуридов цинка и кадмия // *Изв. АН СССР. Неорганич. матер.* 1967. **3**. № 2. С. 390–391.
25. Ильиных Н.И., Малкова И.А. Термодинамическое моделирование расплавов полупроводниковых систем АIII–BV // *Расплавы*. 2018. № 4. С. 398–410.
26. Il'inykh N.I., Malkova I.A. Thermodynamic Simulation of the III–V Semiconductor Melts // *Russian Metallurgy*. 2018. № 8. P. 750–757.
27. Трусов Б.Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение*. 2012. С. 240–249.
28. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1983.
29. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994.
30. Ильиных Н.И., Куликова Т.В., Моисеев Г.К. Состав и равновесные характеристики металлургических расплавов бинарных систем на основе железа, никеля и алюминия. Екатеринбург: УрО РАН, 2006.

THERMODYNAMIC SIMULATION OF Zn–S AND Zn–Se SYSTEMS

N. I. Ilinykh¹, L. E. Kovalev²

¹*Institute of Metallurgy of Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Uman National University of Horticulture, Uman, Ukraine*

The investigation of the equilibrium composition and thermodynamic characteristics of Zn–Se and Zn–S semiconductor systems was carried out. There are obtained the temperature regions of existence of condensed and gas phase components formed when ZnSe and ZnS compounds are heated in the temperature range of 300–3000 K in the argon atmosphere in a wide pressure range: from 1 to 10^9 Pa. Equations describing the dependence of the evaporation temperature on the pressure are obtained. The influence of iron and chromium impurities on the equilibrium characteristics of Zn–Se and Zn–S systems was studied. It is shown that with increasing concentrations of chromium and iron, the enthalpy and entropy of both systems increase linearly. The results obtained are in good agreement with experimental data on the dependence of the absorption coefficient and effective generation of zinc selenide and sulfide on the impurity concentration.

Keywords: zinc selenide, zinc sulfide, thermodynamic modeling

REFERENCES

1. Sorokin V.S., Antipov B.L., Lasareva N.P. *Materialy i elementy elektronnoi tekhniki. Provodniki, poluprovodniki, dielektriki: Uchebnik. T. 1. [Materials and elements of electronic equipment. Conductors, semiconductors, dielectrics: Textbook. Vol. 1.]*. Spb: Publishing house "Lan", 2015. [In Russian].
2. Kul'chitsky N., Naumov A., Semenov V. *Sovremennyye optoelektronnyye pribory na osnove selenida tsinka [Modern optoelectronic devices based on zinc selenide]* // *Fotonika*. 2015. **54**. № 6. P. 90–99. [In Russian].
3. Sorokina I.T. Cr^{2+} -doped II–VI materials for lasers and nonlinear optics // *Optical Materials*. 2004. **26**. № 4. P. 395–412.
4. Mirov S., Fedorov V., Moskalev I., Mirov M., Martyshkin D. *Frontiers of mid-infrared lasers based on transition metal doped II–VI semiconductors* // *J. Luminescence*. 2013. **133**. P. 268–275.

5. Adams J.J., Bibeau C., Page R.H., Krol D.M., Furu L.H., Payne S.A. 4.0–4.5 μm lasing of Fe: ZnSe below 180 K, a new mid-infrared laser material // *Optics Letters*. 1999. **24**. № 23. P. 1720–1722.
6. Sherstnev V.V., Monachov A.M., Astachova A.P., Kisljakova A.Ju., Yakovlev Ju.P., Averkiev N.S., Krier A., Hill G. Poluprovodnikovyye WGM-lazery srednego infrakrasnogo diapazona [Mid-infrared semiconductor WGM lasers] // *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. 2005. **39**. № 9. P. 1122–1128. [In Russian].
7. Il'inykh N.I., Kovalev L.E., Vachnenko G.A. Thermodynamic modeling of Zn–S and Zn–Se alloys // *Book of Abstracts of the 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI)*, July 2–6, 2018. Yekaterinburg. 2018. P. 68.
8. Akimov V.A., Kozlovskii V.I., Korostelin Ju.V., Landman A.I., Podmar'kov Ju.P., Frolov M.P. Vnutrirezonatornaya lazernaya spektroskopiya s ispol'zovaniyem Fe^{2+} : ZnSe-lazera [Intra-resonator laser spectroscopy using Fe^{2+} : ZnSe laser] // *Kvantovaya elektronika*. 2007. **37**. № 11. P. 1071–1075. [In Russian].
9. Cizmeciyan M. Natali, Cankaya Huseyin, Kurt Adnan, and Sennaroglu Alphan. Kerr- lens mode-locked femtosecond Cr^{2+} : ZnSe laser at 2420 nm // *Optics letters*. 2009. **34**. № 20. P. 3056–3058.
10. Rodin S.A. Diffuzionnoye legirovaniye CVD-ZnSe ionami Cr^{2+} . [Diffusion doping of CVD-ZnSe with Cr^{2+} ions]. Diss. for the degree of cand. chem. sciences. 2018. [In Russian].
11. Ndap J.-O., Chattopadhyay K., Adetunji O.O., Zelmon D.E., Burger A. Thermal diffusion of Cr^{2+} in bulk ZnSe // *J. Crystal Growth*. 2002. **240**. P. 176–184.
12. Fukuda T., Umetsu K., Rudolph P., Koh H.J., Iida S., Uchiki H., Tsuboi N. Growth and characterization of twin-free ZnSe single crystals by the vertical Bridgman method // *J. Crystal Growth*. 1996. **161**. P. 45–50.
13. Komar V.K. ZnSe: Cr^{2+} laser crystals grown by Bridgman method // *Functional materials*. 2009. **16**. № 2. P. 192–196.
14. Demianiuk M. Growth of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ mixed crystals // *Mat. Res. Bull.* 1990. **25**. P. 337–342.
15. Mierczyk Z., Majchrowski A., Kityk Mierczyk I.V. ZnSe: Co^{2+} crystals as saturable absorbers for laser applications // *Solid State Crystals 2002: Crystalline Materials for Optoelectronics*. Proceedings of SPIE. 2003. **5136**. P. 31–35.
16. Chugai O.N., Gerasimenko A.S., Komar V.K., Morosov D.S., Oleinic S.V., Pusikov V.M., Rizak I.M., Sulima S.V. Dielektricheskiye svoystva kristallov ZnSe, vyrashchennykh iz rasplava [Dielectric properties of ZnSe crystals grown from a melt] // *Fizika tverdogo tela*. 2010. **52**. № 12. P. 2307–2311. [In Russian].
17. Chugai O.N., Gerasimenko A.S., Komar V.K., Nalivaiko D.P. Oleinic S.V., Podshivalova O.V., Sulima S.V., Novochatskaja T.N. Vliyaniye legiruyushchikh atomov Cr na dielektricheskiye svoystva kristallov ZnSe, vyrashchennykh iz rasplava [Influence of alloying Cr atoms on the dielectric properties of ZnSe crystals grown from a melt] // *Fizika tverdogo tela*. 2013. **55**. № 1. P. 50–52. [In Russian].
18. Korotkov V.A., Bruk L.I., Simashkevich A.V., Gorea O.S., Kovalev L.E., Malikova L.V. Deep centers influence on photoresponse characteristics in high-resistivity ZnSe // *Materials Research Society Symposium – Proceedings*. 1997. **442**. P. 579–584.
19. Belenchuk A.V., Il'yinykh N.I., Kovalev L.E. Secondary ion mass spectroscopy of zinc selenide crystals with photoconductivity // *Russian Physics J.* 2017. **59**. № 10. P. 1718–1720.
20. Mualin O., Vogel E.E., de Oru'e M.A., Martinelli L., Bevilacqua G., Schulz H.J. Two-mode Jahn-Teller effect in the absorption spectra of Fe^{2+} in II–VI and III–V semiconductors // *Physical Review B*. 2001. **65**. 035211.
21. Il'inykh N.I., Kovalev L.E. // *Inorganic Materials*. 2018. **54**. № 8. P. 757–759. <https://doi.org/10.1134/S0020168518080083>
22. Glasov V.M., Chizhevskaja S.N., Glagoleva N.N. Zhidkie poluprovodniki [Liquid semiconductors]. Moscow: Nauka, 1967. [In Russian].
23. Glasov V.M., Vobst M., Timoshenko V.I. Metody issledovaniya svoystv zhidkikh metallov i poluprovodnikov [Methods for studying of the properties of liquid metals and semiconductors]. M.: Metallurgiya, 1989. [In Russian].
24. Syisoev L.A., Raiskin E.K., Gur'ev V.P. Izmereniye temperatur plavleniya sul'fidov, selenidov i teluridov tsinka i kadmiya [Measurement of melting temperatures of zinc and cadmium sulfides, selenides and tellurides] // *Izvestiya AN SSSR. Neorg. Mater.* 1967. **3**. № 2. P. 390–391. [In Russian].

25. Il'inykh N.I., Malkova I.A. Termodinamicheskoye modelirovaniye rasplavov poluprovodnikovyykh sistem AIII–BV [Thermodynamic Modeling of the AIII–BV Semiconductor Melts] // Rasplavy. 2018. № 4. P. 398–410. [In Russian].
26. Il'inykh N.I., Malkova I.A. Thermodynamic Simulation of the III–V Semiconductor Melts // Russian Metallurgy. 2018. № 8. P. 750–757.
27. Trusov B.G. Programmnaya sistema modelirovaniya fazovykh i khimicheskikh ravno-vesiy pri vysokikh temperaturakh [Programmatic system for modeling phase and chemical equilibria at high temperatures] // Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser. Priborostroenie. 2012. P. 240–249. [In Russian].
28. Sinjarev G.B., Vatolin N.A., Trusov B.G., Moiseev G.K. Primenenie EVM dlja termodinamicheskikh paschetov metallurgicheskikh processov [The use of IBM for the thermodynamic calculations of metallurgical processes]. M.: Nauka, 1983. [In Russian].
29. Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. Termodinamicheskoe modelirovanie v visokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh [Thermodynamic modeling in the high-temperature inorganic systems]. M.: Metallurgia, 1994. [In Russian].
30. Il'inykh N.I., Kulikova T.V., Moiseev G.K. Sostav i ravno-vesnye charakteristiki metallicheskich rasplavov binarnykh sisten na osnove zeleza, nikelja i aljuminija [Composition and equilibrium characteristics of metallic melts of binary systems based on iron, nickel and aluminum]. Yekaterinburg: UrO RAN, 2006. [In Russian].