

Селенид цинка в современной опто- и фотоэлектронике (обзор)*Н. А. Кульчицкий, А. В. Наумов, В. В. Старцев*

В статье обсуждается современное состояние технологии получения, а также особенности мирового рынка селенида цинка, дан анализ тенденций его развития. Рассмотрены особенности различных технологий выращивания кристаллов селенида цинка; проведен анализ характеристик получаемых материалов, приборов на их основе, а также основных производителей. Рассмотрены основные области применения селенида цинка в качестве оптических элементов технологических СО₂-лазеров, высокоапертурной оптики в устройствах спецтехники, принимающих слабое инфракрасное излучение защитных окон специальных устройств, принимающих сигналы в широком спектральном диапазоне. Рынок селенида цинка в настоящее время переживает коррекцию после периода бурного роста. Представляется, что в средне- и долгосрочной перспективе рынок возобновит свой рост.

Ключевые слова: селенид цинка, оптоэлектронные приборы, CVD-метод.

Ссылка: Кульчицкий Н. А., Наумов А. В., Старцев В. В. // Успехи прикладной физики. 2019. Т. 7. № 4. С. 374.

Reference: N. A. Kulchitsky, A. V. Naumov, and V. V. Startsev, Usp. Prikl. Fiz. 7 (4), 374 (2019).

Введение

Интерес к селениду цинка появился в начале 80-х годов прошлого века, когда начался поиск материалов, прозрачных в инфракрасном (ИК) диапазоне спектра и, в первую очередь, на длине волны 10,6 мкм. На этой длине волны работали появившиеся в 70-е годы СО₂-лазеры. Работа над созданием

лазерной аппаратуры активно велась в США и в СССР. Одна из проблем заключалась в создании прозрачных для ИК-излучения окон, через которые энергетический луч мог быть выведен из замкнутого контура лазера в заданном направлении с минимальными потерями мощности. Искали материал, прозрачный и обладающим низким внутренним поглощением излучения, механически прочный, стойкий к воздействию атмосферы и высоких температур. В СССР к решению этой проблемы были подключены Государственный Оптический институт им Вавилова (г. С.-Петербург), Институт Химии Высокочистых Веществ (г. Нижний Новгород) институт «ГИРЕДМЕТ» (г. Москва) и ВНИИ монокристаллов (г. Харьков). Прозрачность ZnSe в видимом диапазоне спектра, облегчавшая настройку лазеров и других приборов ИК-техники, обусловила преимущество ZnSe в ИК-оптике [1] в сравнении, например, с CdSe и CdTe, непрозрачными для видимого света,

Таким образом, сначала керамики [2], а затем и кристаллы ZnSe [3] вошли в число основных материалов для проходной, выводящей и фокусирующей оптики СО₂-лазеров,

Кульчицкий Николай Александрович^{1,2}, зам. начальника управления, д.т.н.

Наумов Аркадий Валерьевич³, инженер-аналитик.

Старцев Вадим Валерьевич³, главный конструктор.

¹ АО «НПО «Орион».

Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.

E-mail: orion@orion-ir.ru

² МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА).

Россия, 119454, Москва, просп. Вернадского, 78.

³ АО «Оптико-механическое конструкторское бюро «Астрон».

Россия, 140080, Московская область, г. Лыткарино, ул. Парковая, 1.

E-mail: info@astrohn.ru

Статья поступила в редакцию 14 июня 2019 г.

© Кульчицкий Н. А., Наумов А. В., Старцев В. В., 2019

успешно конкурируя также и с щелочно-галогенидными кристаллами, более дешевыми и демонстрирующими лучшие оптические характеристики, но имевшими другой существенный недостаток – гигроскопичность [3].

Сегодня селенид цинка используется в устройствах ИК-оптики с диапазоном прозрачности 0,5–22 мкм. Наиболее часто используемыми материалами для ИК-применений являются поликристаллы ZnSe, которые в основном применяются для производства окон, зеркал и линз. Также селенид цинка в виде порошков и крошки широко применяется в качестве источников напыления просветляющих оптических покрытий. При этом 87 % общего количества приходится на поликристаллы селенида цинка и 13 % на селенид цинка используется в виде порошков и крошки.

Селенид цинка свойства и области применения

Селенид цинка (ZnSe) – светло-желтое твердое вещество, является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2,7 эВ при 25 °С. Разработанные методики и аппаратура для получения кристаллов позволяют применять селенид цинка в качестве:

- проходной, выводящей, фокусирующей, светоделительной и фильтрующей оптики ИК-диапазона;
- оптических преобразователей частоты ИК- и ТГц-диапазонов;
- твердотельных элементов приборов управления световым потоком;
- пассивных модуляторов (насыщаемых абсорберов) для импульсных лазеров ближнего ИК диапазона;
- твердотельных элементов сцинтилляционных и полупроводниковых детекторов ионизирующих излучений;
- подложек для выращивания кристаллов и пленок из газовой фазы.

В виде монокристаллов селенид цинка используется для изготовления оптических окон, линз, призм и зеркал, причём основным для ИК-техники. Также ZnSe используется в качестве фокусирующей и проходной оптики, системах CO₂-лазеров высокой мощности ($\lambda = 10,6$ мкм). Поликристаллический материал

можно применять для создания выходных устройств в лазерах. Так как спектр пропускания ZnSe полностью перекрывает область прозрачности атмосферы в видимом и ИК-диапазонах спектра, то это позволяет применять его в перспективных гиперспектральных оптических системах. Необходимо отметить, что вследствие высокого показателя преломления селенид цинка требует нанесения просветляющего покрытия.

У монокристаллов ZnSe наблюдается пьезоэлектрический эффект, который возможно использовать в акустооптике, но в настоящее время существуют более эффективные материалы для решения стандартных задач.

Легированный селенид цинка является люминофором для экранов электронно-лучевых и рентгеновских трубок, сцинтилляторов, а также для фоторезисторов, дозиметров и счетчиков радиоизлучения. Нелегированный монокристаллический селенид цинка используется для изготовления источников голубого и синего цветов излучения, поликристаллический – пассивных элементов ИК-оптики [1].

Наиболее широкое распространение среди легированных материалов получили электролюминофоры, активированные медью, которые излучают в зеленой и голубой областях спектра. Селенид цинка также легируют теллуром и хромом. ZnSe, легированный теллуром (ZnSe:Te), является сцинтиллятором с пиком излучения в 640 нм. По таким параметрам, как конверсионная эффективность, световой выход, послесвечение, гигроскопичность, ZnSe имеет преимущества перед другими сцинтилляционными материалами. Сцинтилляторы на основе ZnSe(Te) имеют сцинтилляционную эффективность около 15 % и время высвечивания 10 мкс. Наличие этих свойств обеспечивает целесообразность его применения в томографии и дозиметрии, поскольку в этом случае решающим фактором оказывается сочетаемость с кремниевыми фотодиодами и малое послесвечение. Вследствие этого, в массово используемых рентгеновских установках для неразрушающего контроля и инспекции багажа, в медицинских флюорографах и других аппаратах подобного назначения детекторами на базе ZnSe комплектуются низкоэнергетические (10–20 кэВ) линейки.

Селенид цинка, легированный хромом (ZnSe:Cr), используется в качестве ИК-лазерного материала с излучением в 2,5 мкм. Создание таких лазеров особенно важно для разработки высокочувствительных методов спектрального анализа, поскольку в данной области длин волн лежат сильные линии поглощения многих молекул. В основном используются легированные кристаллы, полученные либо из расплава, либо путем твердофазной диффузии атомов переходных металлов через поверхность [4, 5, 9].

Поликристаллический селенид цинка активно используется в приборах ночного видения, тепловизионных системах переднего обзора (FLIR-системы). Монокристалл селенида цинка используют в качестве подложек для детекторов, сцинтилляционный монокристалл находит применение в приборах для досмотра багажа. Сегодня данное направление активно развивается [1, 2, 8]. Основные области использования селенида цинка приведены в табл. 1.

Таблица 1

Области использования селенида цинка

Состояние	Изготавливаемые элементы	Применение
Монокристалл	Материал лазерного качества	Лазерный микрочип среднего ИК-диапазона
Монокристалл	ИК-оптика, выходные и входные окна	Полупроводниковые лазеры
Монокристалл	Кристалл	Акустооптический модулятор
Монокристалл	Кристалл ZnS:Mn(5 %) на подложке	Электролюминофор, LED
Монокристалл	Подложка	Электронный прибор на ПАВ
Поликристалл	Материал для инфракрасной оптики	Тепловизионные системы переднего обзора (FLIR-системы)
Порошок, крошка	Сцинтилляционные детекторы	Детекторы альфа- и рентгеновского излучения
Порошок, крошка	Пленка	Детекторы гамма и рентгеновского излучения
Порошок, крошка	Пленка на прозрачной подложке CaF ₂ (PbF ₂)	Двух- и трехслойное просветляющее покрытие
Порошок, крошка	Порошок	Компонент белого пигмента литопон
Порошок, крошка	Пленка на прозрачной подложке (например, графит)	Электролюминофор для рентгеновских трубок, сцинтилляторов
Порошок, крошка	Пленка на стеклянной подложке	Ультралегкие солнечные батареи

Методы получения селенида цинка

Объемные образцы селенида цинка получают разными методами: выращиванием из расплава, горячим прессованием порошка, кристаллизацией из паровой фазы (PVD), химическим осаждением из газовой фазы (CVD) [10–13]. В зависимости от используемого метода, свойства материала могут существенно отличаться, что связано с влиянием условий получения материала на его структуру, примесный состав, наличие объемных дефектов и их концентрацию.

Метод горячего прессования порошка. В конце 60-х годов XX века основным методом получения поликристаллического селенида цинка был метод горячего прессования порошков. Шихту в виде порошка селенида цинка с определенным размером зерна помещали в вакуумную печь между графитовыми прокладками и сдавливали с помощью пресса.

Температура в печи составляла 1073–1473 К, давление – 0,1–0,3 ГПа.

Образцы ZnSe, полученные этим методом, обладали малым коэффициентом теплового расширения и неплохими механическими свойствами. Однако, несмотря на сравнительно малое содержание примесей, получить таким способом материал с хорошими оптическими свойствами не удалось.

В нашей стране метод горячего вакуумного прессования порошка селенида цинка в основном развивался в ГОИ, но так же, как и за рубежом, получить образцы с удовлетворительными свойствами исследователи не смогли.

Гидротермальный метод выращивания, вероятно, был одним из первых способов, примененных для выращивания кристаллов. Некрупные блочные кристаллы ZnSe (а также ZnS и HgS) получали из водных растворов, в автоклавах с вкладышами из серебра в случае

щелочной среды и золота или платины – в случае кислот. Давление в автоклаве задавалось степенью его заполнения раствором и температурой. Скорость роста определялась температурой, перепадом температуры между зонами роста и растворения, видом и концентрацией солей в растворе, ориентацией затравки [4, 9]. Лучше всего метод был развит для ZnSe, кристаллы которого получали из растворов NaOH, NaOH + LiOH, HCl, HBr. Наиболее удачным вариантом считался рост из раствора NaOH + LiOH при температурах 623–663 К, степени заполнения автоклава 78 % и перепаде температур в 5–10 градусов. Основным недостатком гидротермальных процессов, помимо блочности кристаллов, это высокие содержания примесей компонентов растворителей. В настоящее время этот метод практически не используется.

Небольшая группа *транспортных методов*, в которой требуемое соединение из источника переносится в ростовую часть герметичной ампулы или проточного реактора за счет химической реакции, также редко употребляется в наши дни из-за низких скоростей роста, малых размеров получаемых кристаллов. Суть этих способов состоит во взаимодействии транспортирующего агента и вещества исходного материала, приводящего к образованию летучего промежуточного соединения, разлагающегося с образованием кристалла вещества в зоне роста [22].

Выращивание из расплава. Выращивание из расплава представляет собой широко распространенную группу методов, применяемую для получения как кристаллов ZnSe, так и большинства халькогенидов металлов. Развитие методик началось с работ [11], в которых было предложено применение метода Бриджмена в различных модификациях. Процессы проводились под давлением инертных газов, иногда достигавших 200 МПа [12], но чаще находившихся на уровне 1–10 Мпа. Наибольшее применение для выращивания ZnSe из расплава получил метод Бриджмена-Стокбаргера. В этом методе предварительно очищенный порошок селенида цинка помещают в автоклав и расплавляют при температуре до 1850 К под давлением инертного газа 2–20 МПа, а затем контейнер с расплавом перемешивают через зону с температурным градиентом.

Впервые компактные образцы селенида цинка из расплава были получены в 1958 году Фишером [22]. В нашей стране исследования в области получения объемных образцов селенида цинка из расплава проводились в ГОИ им. С. И. Вавилова, в ИФТТ АН СССР (Черноголовка), а также во ВНИИ монокристаллов (Харьков). Наиболее значительные результаты были достигнуты в ГОИ, где в 60-е годы было организовано промышленное производство монокристаллов селенида цинка диаметром до 120 мм.

Направленная кристаллизация расплавов II–VI соединений, модифицированным способом Бриджмена под давлением инертного газа, была в значительной степени развита в работах [13–15]. Авторами этих работ заложены как научные и технологические основы метода, так и современные принципы конструирования оборудования. Ими же впервые была применена для выращивания кристаллов ZnSe вертикальная зонная плавка под давлением аргона [13].

Несколько позже появилась конкурирующая технология вертикального температурного градиента [7, 16], в которой кристаллизация проводится медленным охлаждением расплава, иногда – в электрическом поле. Масса крупноблочных кристаллов в этом случае может достигать 20–25 кг. В целом, говоря о расплавных методах выращивания, можно отметить, что способ Бриджмена сейчас остается одним из самых распространенных. Его основная схема представлена на рис. 1.

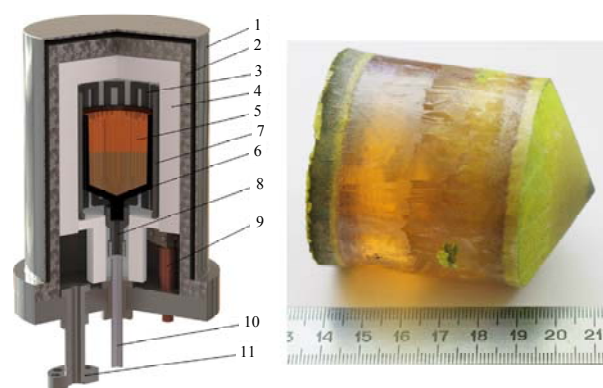


Рис. 1. Схема выращивания монокристалла ZnSe методом Бриджмена (слева) и внешний вид монокристалла (справа): 1 – охлаждающая водная рубашка; 2 – стальная камера; 3 – графитовый нагреватель; 4 – термоическая изоляция; 5 – расплав ZnSe; 6 – тигель (графитовый или стеклоуглерод); 7 – ZnSe кристалл; 8 – подставка; 9 – токовводы; 10 – нижний шток; 11 – вакуум [26, 27].

Кристаллизация из паровой фазы (PVD-метод). Для получения крупногабаритных оптических элементов из селенида цинка в нашей стране в ГОИ им. С. И. Вавилова основные усилия были направлены на развитие метода кристаллизации из паровой фазы (метод вакуумной сублимации и конденсации). Этот метод представляется достаточно простым в аппаратном исполнении и позволяет выращивать образцы селенида цинка больших размеров с хорошими оптическими свойствами [21].

Рост поликристаллических пластин проводится в контейнере из углеродсодержащих материалов, в котором создается пониженное давление (около 10^{-3} Па). Исходный селенид цинка испаряется из нижней камеры печи, температура в которой более 1273 К. По высоте печи устанавливается температурный градиент (около 7 град/см). Образующиеся пары проходят через фильтр, представляющий собой графитизированную сетку, и конденсируются в более холодной части камеры на подложке в виде плотных кристаллических осадков. Температура в зоне конденсации составляет 1123–1223 К.

Полученный таким образом материал обладал практически всеми основными преимуществами поликристаллического селенида цинка и широко использовался в нашей стране под маркой ПО-4 (оптический поликристалл № 4). В ГОИ были созданы промышленные установки, позволяющие выращивать диски селенида цинка диаметром до 500 мм.

Монокристаллы же, выращиваемые PVD-методами, в ИК-оптике применяются мало, так как оптическая изотропность материалов позволяет обходиться без строгих требований к структурному совершенству, а стоимость соответствующих поликристаллов очевидно ниже. При изготовлении подложек для выращивания кристаллов и пленок технология PVD, наоборот, имеет преимущество как в силу высокого качества монокристаллов, так и из-за возможности регулирования в широких пределах их электрофизических свойств в процессе роста. При необходимости изготовления монокристаллических подложек с высокой электропроводностью методы PVD можно рассматривать как основные.

В НИИ материаловедения Давыдовым А. А. и Марковым Е. В. [23] был изобретен и разработан способ выращивания монокристаллов соединений A^2B^6 (в том числе и ZnSe), а также других сублимирующих веществ высокого качества с использованием сапфирового светодиода. Метод заключается в конгруэнтной сублимации поликристаллического слитка из тигля на монокристаллическую затравку, помещенную на полированный сапфировый пьедестал. Часть испаряющегося материала осаждается за пьедесталом в холодной зоне, благодаря чему кристалл растет без контакта со стенками реактора. Данным методом выращивают кристаллы (монокристаллы) ZnSe диаметром от 50 мм и высотой до 20 мм в диапазоне температур 1320–1420 К при скорости роста 0,05–0,1 мм в час в атмосфере аргона с давлением 100–200 Торр. Кристаллы имеют высокое структурное совершенство, плотность дислокаций в выращенных кристаллах составляет $(1-5) \times 10^3 \text{ см}^{-2}$. Схема процесса представлена на рис. 2.

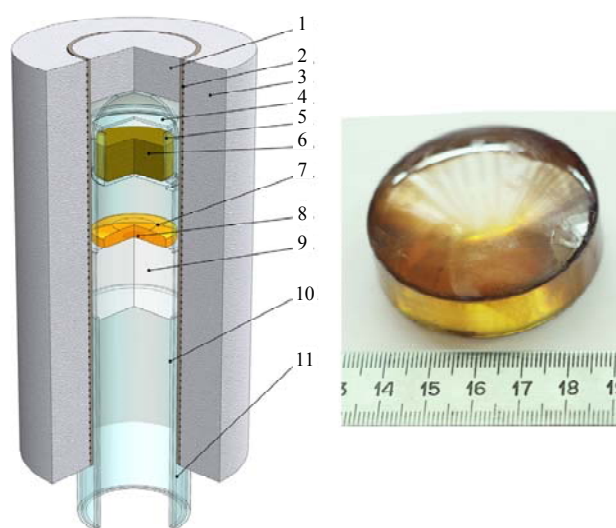


Рис. 2. Схема процесса выращивания кристалла из паровой фазы методом Давыдова–Маркова (слева) и выращенный монокристалл ZnSe (справа) [27]: 1 – термоизолирующее основание, 2 – керамическая труба печи, 3 – термоизолятор, 4 – кварцевый реактор, 5 – кварцевый тигель, 6 – слиток поликристаллического ZnSe, 7 – растущий кристалл, 8 – монокристаллическая затравка, 9 – сапфировый пьедестал, 10 – кварцевая труба, 11 – холодная часть реактора.

Монокристаллы селенида цинка, выращенные из паровой фазы, использовались для разработки светодиодов белого свечения. Мо-

нокристаллы селенида цинка, легированные теллуrom, используются для создания линейной матрицы рентгеновских детекторов для медицинской томографии.

Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод). Еще одну группу технологий выращивания кристаллов из газовой фазы принято называть химическим осаждением паров (CVD-метод). Метод может быть реализован в двух основных вариантах – собственно CVD [10], когда кристалл получают путем проведения реакции паров металла с H_2B^{VI} , и CVD с применением металлоорганических компонентов, например, диметил- или диэтилцинк, для выращивания ZnB^{VI} . Химическое осаждение паров применялось для получения всех бинарных II-VI соединений, однако объемные материалы в виде поликристаллов с размером зерна $\sim 1 \times 10^{-4}$ м успешно выращивают только из $ZnSe$ и ZnS . Селенид цинка может быть изготовлен в виде пластин с размерами до $1,05 \times 0,95 \times 0,04$ м [17–20], хотя чаще выращиваются пластины меньшей площади, $\sim 0,12 \times 0,12$ м, что позволяет добиваться более высокого оптического качества кристаллов. Зона осаждения в реакторах для CVD, как правило, в форме трубы прямоугольного сечения со стенками из подложек, чаще всего стеклоуглеродных. Поэтому за один процесс возможно получение четырех пластин. Селенид цинка, выращенный методом CVD, обычно имеет отличные оптические характеристики в ИК-области, но в видимом диапазоне заметно рассеивает излучение. Максимальные потери на рассеяние приходятся на узкую область длин волн ($4,8 \times 10^{-7}$ – $5,5 \times 10^{-7}$ м) вблизи фундаментального края. Для улучшения оптических свойств материал иногда подвергают термообработке при ~ 1300 К и давлении ~ 200 МПа.

Методом химического осаждения из газовой фазы поликристаллический селенид цинка можно получить с использованием различных химических реакций, где в качестве источника цинка используются летучие галогениды, металлоорганические соединения цинка или элементарный цинк, а в качестве источника селена – селеноводород, элементоорганические соединения селена или элементарный селен.

- **Получение селенида цинка с использованием элементоорганических соединений.**

Возможность получения слоев селенида цинка по реакции взаимодействия диэтилцинка с селеноводородом (MOCVD-метод) впервые была показана в 1971 г. [1, 16, 22] В дальнейшем этот метод развивался для получения тонких эпитаксиальных слоев. Структурное совершенство и низкое содержание примесей в монокристаллических пленках $ZnSe$ позволяет предположить, что метод MOCVD имеет хорошие перспективы для получения массивных кристаллов селенида цинка. Кроме того, использование диэтилцинка, обладающего хорошей летучестью и высокой химической активностью, позволяет снизить температуру процесса до 753 – 1046 К и отказаться от использования газа-носителя, являющегося потенциальным источником загрязнений.

- **Химическое осаждение селенида цинка из паровой фазы по реакции цинка с селеном.** Метод получения монокристаллов селенида цинка из паров элементарных цинка и селена, прежде всего, привлекал исследователей безопасностью и экологической чистотой. Также исследовался процесс образования $ZnSe$ в системе $Zn-Se-H-Ar$ в температурном интервале 1026 – 1346 К при изменении давления от $0,7$ до 6 кПа. Было обнаружено, что (в зависимости от условий роста) образуется материал с различной структурой и морфологией. Однако прямой синтез из паров цинка и селена в проточной системе не дал хороших результатов. Высококачественный мелкокристаллический селенид цинка удалось получить при замене селена на селеноводород. Для этого через источник селена пропускался водород, взаимодействующий с селеном с образованием H_2Se , который далее доставлялся потоком водорода в зону образования $ZnSe$ [16, 18].

- **Получение селенида цинка по реакции паров цинка и селеноводорода (цинк-гидридный метод).** Многие проблемы, связанные с получением крупногабаритных, однородных и высокопрозрачных образцов селенида цинка, удалось решить с помощью метода химического осаждения из газовой фазы с использованием паров цинка и селеноводорода. Несмотря на высокую стоимость, именно этот метод нашел промышленное применение. В цилиндрической трубе, изготовленной из кварцевого стекла или металли-

ческих материалов, создается необходимый профиль температуры и пониженное давление. Внутри трубы размещаются реактор в виде прямоугольного параллелепипеда и ванна с цинком. Скорость испарения цинка регулируется изменением температуры. Пары цинка смешиваются с потоком аргона и поступают в реактор, куда подается селеноводород, предварительно также разбавленный аргоном. Температура в зоне реакции 873–1073 К, давление менее 10^4 Па. Процесс химического осаждения ZnSe протекает внутри реактора, стенки которого химически инертны, термически стойки и не обладают адгезией к селениду цинка. Обычно в качестве подложки используют пластины из углеродсодержащих материалов (графита, стеклоуглерода).

CVD-методы получили большое распространение и является основным способом выращивания селенида цинка для проходной, выводящей и фокусирующей ИК-оптики, в том числе, и для мощных технологических лазеров. Соответствующие образцы изделий из поликристаллического CVD-ZnSe представлены на рис. 3. Также появилась информация [15, 23] о применении поликристаллического ZnSe, диффузионно легированного железом, в оптических усилителях (пассивных модуляторах) импульса лазеров ближнего ИК-диапазона.



Рис. 3. Изделия из поликристаллического CVD-ZnSe [28].

Рассматривая методики изготовления объемных материалов, нельзя обойти вопрос о керамиках. Сложность процессов получения, и, как следствие, высокая стоимость кристаллов стимулировали интерес к более простым и менее затратным методам. С момента возникновения потребностей в II-VI соединениях в различных областях техники разрабатывались

и способы получения керамик на основе этих веществ. Первые патенты на бескислородную керамику ZnSe относятся, как отмечалось выше, к середине 60-х годов. В 1969 году в США был получен патент на способ горячего прессования ZnS, ZnSe и CdTe для применения в ИК-технике [1, 22] материалов, получивших названия соответственно IRTRAN-2, IRTRAN-4 и IRTRAN-6. В технологиях вакуумного прессования применялись значительные давления (до 4×10^7 кгс/м² для ZnSe) и высокие температуры (1500 К для ZnSe) [22]. Однако свойства керамик существенно уступали характеристикам кристаллов. Например, прессованный селенид цинка [8, 16] имел пропускание на длине волны CO₂-лазера 10,6 мкм всего 50 %/см, а коэффициент поглощения IRTRAN-4 (ZnSe) составлял $1,3 \times 10^{-3}$ м.

Последние 10–15 лет заметно вырос интерес к изготовлению халькогенидов металлов в виде нанокристаллов. Интерес к полупроводниковым наноматериалам, в том числе из II-VI соединений, возник в начале 90-х годов [25, 26]. Затем последовало и изучение нанообъектов на основе халькогенидов цинка. Стали развиваться способы получения нанокристаллов из газовой фазы, тогда как первые результаты были, в основном, получены химическим осаждением наночастиц из растворов. Особый интерес вызывали структуры, аналогичные уже полученным из углерода, в первую очередь, нанотрубки, для приготовления которых считались перспективными II-VI соединения.

Свойства кристаллов ZnSe и области применения

Каждый из процессов получения селенида цинка имеют свои достоинства и недостатки. При проведении химического осаждения с использованием галогенидов в селенид цинка может попасть галоген, что ухудшает оптические свойства материала. Использование элементоорганических соединений селена вызывает загрязнение получаемого материала углеродом. Наиболее часто для получения ZnSe методом химического осаждения из газовой фазы используются элементарные цинк, диэтилцинк, селен, селеноводород. Возможность глубокой очистки исходных реагентов, которые являются легколетучими веществами,

позволяет получать материал с содержанием примесей не более 10^{-5} ат. %. Высокую чистоту селенида цинка, получаемого химическим осаждением из газовой фазы, могут обеспечить различные реагирующие вещества, однако однородность, оптические и механические свойства таких материалов существенно различаются. Однако развитие технологий выращивания кристаллов II-VI соединений постоянно повышало требования к чистоте исходных материалов. В настоящее время суммарное содержание посторонних примесей в элементарном сырье, используемом для синтеза загрузок $A_{II}B_{VI}$, обычно не превышает 1×10^{-4} % [22]. Параллельно возросла чистота углеродистых конструкционных материалов. Поэтому можно сказать, что влияние конструкционных материалов на свойства кристаллов халькогенидов металлов в части загрязнения их посторонними примесями отчасти утратило актуальность.

Большинство разработанных в настоящее время методов позволяют получать поликристаллический селенид цинка с высокой прозрачностью в инфракрасной области спектра. Однако одним из общих недостатков получаемых материалов является наличие примесных и структурных дефектов. Основная проблема, возникающая при использовании ZnSe в силовой оптике, связана с наличием в нем различных типов объемных неоднородностей, вызывающих разрушение образцов при воздействии сфокусированного лазерного излучения. В настоящее время считается, что поры в кристаллах сульфидов и селенидов цинка и кадмия образуются преимущественно в результате захвата растущим кристаллом пузырьков, образованных парами собственных компонентов в расплаве [22].

Методом вытягивания из расплава можно получать кристаллы селенида цинка размером до 120 мм, однако размер образцов высокого оптического качества не превышает 40–60 мм. Основная трудность выращивания высокооднородного селенида цинка из расплава состоит в образовании на границе кристаллизации большого количества пор. Кроме этого, в кристаллических слитках ZnSe большого диаметра при охлаждении возникают значительные термические напряжения, а образцы, вырезанные из этих слитков, обладают низкой меха-

нической прочностью и малой лазерной стойкостью. Так, при практически одинаковой величине поглощения на длине волны 10,6 мкм ($\beta_{10,6} = 1 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$) образцы, полученные из расплава, имели примерно в 3 раза более низкую лазерную прочность при испытании в импульсном режиме генерации CO_2 -лазера по сравнению с образцами, полученными CVD-методом. В настоящее время основное применение метод находит при выращивании монокристаллов ZnSe, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$, $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$, используемых в опто- и микроэлектронике, например в качестве высокоэффективных полупроводниковых сцинтилляторов [18].

Образцы ZnSe, выращенные методом горячего прессования порошка, содержат значительное количество как структурных, так и примесных дефектов и существенно уступают по величине оптических потерь образцам, полученным другими методами. Имеющийся уровень потерь таких образцов на длине волны 10,6 мкм составляет 10^{-1} см^{-1} , что практически на три порядка хуже, чем для CVD-образцов. Поэтому, несмотря на низкое содержание примесей и хорошие механические свойства, прессованный селенид цинка в настоящее время не применяется в ИК-оптике.

Существует целый ряд применений, где возможно использование поликристаллического селенида цинка, полученного кристаллизацией из пара. Несмотря на высокую дефектность и более низкие оптические и механические характеристики по сравнению с CVD-материалом, он может применяться (и широко применялся до недавнего времени) в ИК-спектроскопии для изготовления защитных окон устройств, регистрирующих температуру объектов окружающей среды и эксплуатирующихся в обычных (не экстремальных) условиях. Следует отметить, что метод вакуумной конденсации используется также для получения высококачественных монокристаллов ZnSe небольшого диаметра.

Мелкокристаллический MOCVD-ZnSe, обладая высокими механическими свойствами (прочность на разрыв примерно в 2 раза выше, чем в CVD-материале), уступает монокристаллическому и CVD-ZnSe по своим оптическим характеристикам. Лучшая опубликованная величина коэффициента поглощения такого материала на рабочей длине волны

CO₂-лазера составляет 10^{-2} см⁻¹. Образцы MOCVD-ZnSe обладают не только более высоким по сравнению с монокристаллами поглощением, но и значительным рассеянием в видимом диапазоне длин волн. Таким образом, несмотря на широкое использование пленок MOCVD-ZnSe в микроэлектронике, этот материал в виде массивных образцов пока не нашел применения в проходной ИК-оптике, что связано с его более низкими оптическими характеристиками.

Методом химического осаждения из газовой фазы с использованием паров цинка и селеноводорода удается получить поликристаллический селенид цинка с малым содержанием примесей. Несмотря на наличие различного рода неоднородностей и дефектов структуры, этот материал по совокупности своих оптико-механических характеристик превосходит ZnSe, получаемый другими методами, что делает CVD-метод наиболее перспективным [1, 16, 22]. Основное применение такой ZnSe находит при изготовлении оптических элементов мощных CO₂-лазеров. Для этих целей за рубежом используется селенид цинка марки Laser-Grade, а его годовая потребность, по оценкам зарубежных экспертов, составляет 70–100 т [1, 24].

Селенид цинка, полученный CVD-методом, применяется при конструировании оптических элементов различных спектраль-

ных приборов и ИК-объективов, защитных окон специальных устройств, принимающих тепловые сигналы в широком спектральном диапазоне, и т. д. В табл. 2 приведены свойства изготавливаемого за рубежом для этих целей селенида цинка марки FLIR-grade в сравнении с аналогичными свойствами селенида цинка марки LASER-grade.

Как видно из табл. 2, требования к оптическим свойствам селенида цинка марки LASER-grade существенно ниже. Это связано с тем, что мощность проходящего через оптический элемент излучения в этом случае небольшая и допускаются более высокие потери, обусловленные поглощением и рассеянием электромагнитного излучения.

На рис. 4 представлены спектры пропускания образцов селенида цинка указанных марок толщиной 10 мм. Что касается механических свойств, то требования к ним довольно высокие для обеих марок ZnSe. Известно, что прочностные характеристики поликристаллических материалов (критическое напряжение сдвига, предел текучести, прочность на разрыв и т. д.) существенно выше, чем монокристаллических, и возрастают с уменьшением размера зерна поликристалла. Необходимые механические свойства селенида цинка достигаются получением поликристаллического материала с мелкозернистой структурой.

Таблица 2

Свойства селенида цинка, применяемого в лазерной и инфракрасной оптике [16]

Марка селенида цинка	LASER-grade	FLIR-grade
Коэффициент поглощения на $X = 10,6$ мкм, см ⁻¹	$< 5 \times 10^{-4}$	$< 7 \times 10^{-3}$
Собственное оптическое пропускание на $X = 10,6$ мкм для образцов толщиной 6 мм	$> 99,97$	$> 99,9$
Границы 10%-го оптического пропускания, мкм	0,5–22	0,5–22
Лучевая прочность для импульсного режима работы CO ₂ -лазера, Дж/см ²	> 20	Не нормируется
Неоднородность показателя преломления на $\lambda = 0,6328$ мкм	$< 5 \times 10^{-6}$	Не нормируется
Наличие включений	Отсутствие видимых включений	Допускаются включения размером менее 100 мкм
Температура плавления, °С	1520 ± 15	1520 ± 15
Коэффициент термического расширения, К ⁻¹	$7,6 \times 10^{-6}$	$7,6 \times 10^{-6}$
Средний размер зерна, мкм	50–70	50–70
Предел прочности на изгиб, МПа	50	50
Твердость по Кнупу, МПа	1500	1500

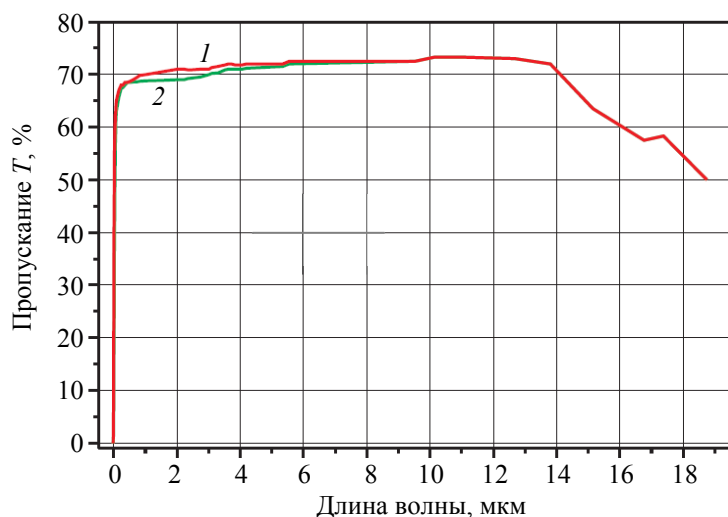


Рис. 4. Спектры пропускания образцов селенида цинка толщиной 10 мм марок LASER-grade (кривая 2) и FLIR-grade (кривая 1) [16].

Рынок CVD ZnSe

ИК-устройства с оптикой из селенида цинка покрывают широкий круг применений как в сфере гражданских применений, так и военных. Спрос на приборы инфракрасного спектрального диапазона со стороны оборонного сектора составляет порядка 70 % от общего спроса на данные устройства. Среди применений оборонного назначения можно назвать авиационные морские, наземные ближнего и среднего ИК-диапазона и тепловизионные системы слежения как независимо используемые, так и встроенные в технику военного назначения. Тепловизионные и ИК-приборы активно входят в бытовое пользова-

ние в разных странах. Перспективны разработки в области автомобильной, железнодорожной, энергетической и нефтегазовой промышленности. В последние годы появлялись системы ночного видения для автомобилей. Эти системы могут дать мощный толчок развитию рынка. В 2017 году продажи автомобильных тепловизионных систем составили около 400 тыс. шт. в год [1].

Рынок всех оптических элементов для инфракрасных устройств оценивается в 4,50 млрд \$ США. Из оптических материалов, используемых для производства ИК-оптики, около 15–20 % в денежном выражении приходится на оптику ZnSe (см. рис. 5) [27].

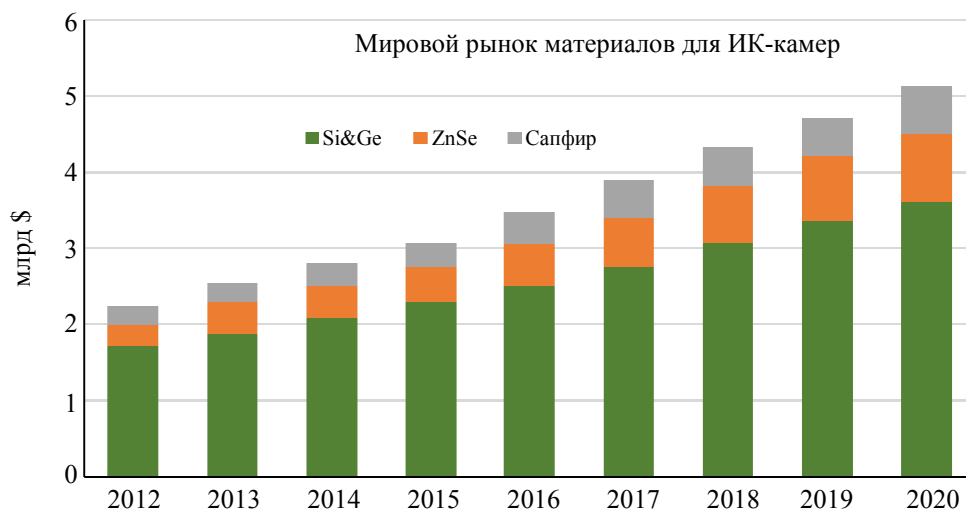


Рис. 5. Рынок материалов для ИК-камер по оптическим материалам 2012–2020, млрд \$.

На настоящий момент наблюдается увеличение спроса на приборы среднего и теплового ИК-диапазона. Отмечено значительное увеличение объемов рынка ИК-устройств за счет расширения круга областей применения и выход на рынок приборов ИК-диапазона гражданского назначения.

Помимо назначений регистрации сигнала для оборонных, коммерческих и бытовых назначений, немалую долю рынка составляют приложения генерации излучения данного спектрального диапазона. В последние годы мировой рынок технологических CO₂-лазеров составил 570–670 млн \$ США.

В период 2002–2012 гг. рынок ZnSe стремительно рос (см. рис. 6). После 2016 г. и, по прогнозам, до 2022 г. объем рынка несколько снижается. Это можно рассматривать как коррекцию после периода бурного роста, но вряд ли свидетельствует, что в долгосрочной пер-

спективе развитие рынка прекратиться. Объем рынка оптических материалов из селенида цинка на сегодня составляет около 230 млн \$ США. Объем внутреннего российского рынка значительно меньше – в натуральном выражении составляет 2,5–3 тонн.

Стоимость на рынке заготовки из ZnSe CVD в зависимости от качества составляет от 1,4 до 2,0 долларов за грамм. Стоимость оптических компонентов (линз, окон, зеркал) – в 5–10 раз выше.

Следует отметить, что стоимость исходных материалов, используемых при производстве селенида цинка – селен и цинк (чистотой 99,5–99,9 %), составляет единицы процентов от стоимости готовой продукции и присутствуют в достаточном количестве как на российском, так и на мировом рынке, не являясь лимитирующими материалами для развития рынка [24].

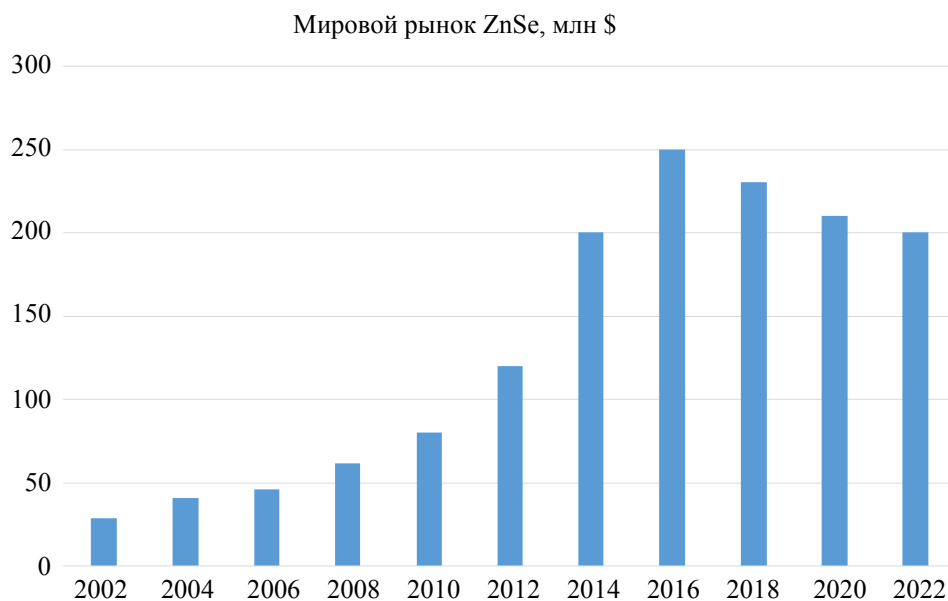


Рис. 6. Динамика и прогноз рынка ZnSe (2002–2022), млн \$ США.

Структура рынка CVD ZnSe и ее особенности

Рынок оптических элементов разделяется по следующим сегментам: по «назначению» продукции (Laser Grade и FLIR Grade), по размерам элементов, по размеру зерна и по географическому аспекту.

Требования, предъявляемые к материалам ИК-оптики, зависят от целевого назначения оптических элементов. Так, для проведения

бесконтактного контроля температуры различных объектов в системах обнаружения и оповещения, следящих системах, ИК-окнах летательных аппаратов необходимо использование материалов с хорошей прозрачностью в областях 1–6 и 8–14 мкм, в которых земная атмосфера пропускает ИК-излучение. Кроме того, материал должен обладать хорошими механическими свойствами. Для силовой ИК-оптики требуются материалы с низким коэффициентом поглощения (менее 10^{-3} см^{-1}).

По размеру зерна рынок сегментирован по следующим диапазонам: < 50 мкм, $50\text{--}150$ мкм, $150\text{--}250$ мкм, > 250 мкм. Как отмечалось выше, по величине неоднородностей и примесей принята сегментация оптических материалов из селенидов цинка на материалы лазерного качества, (при коэффициенте поглощения $\beta_{\text{пред}} \leq 5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) и FLIR-качества или ИК-

качества (при коэффициенте поглощения $\beta_{\text{пред}} \leq 7 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ и размере примесей $\leq 0,1$ мм).

На рынке ZnSe лазерного качества выделяются группы товаров по характерному размеру заготовок (диаметру). Соотношение спроса на данные товары в товарном и денежном выражении представлено на рис. 7.

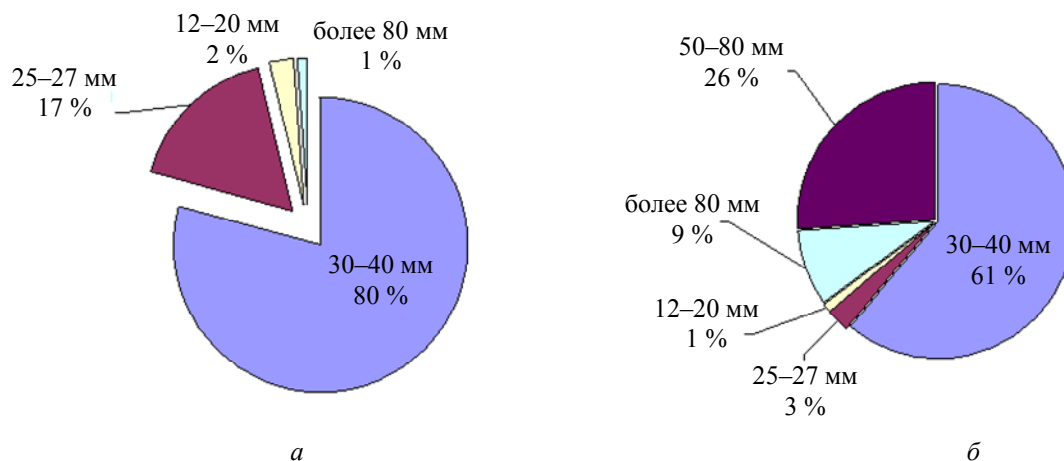


Рис. 7. Сегментация рынка оптических материалов из ZnSe лазерного качества по характерному размеру заготовок в товарном и денежном выражении соответственно [1].

Сегмент крупных заготовок (> 50 мм) в денежном выражении занимает большую долю рынка вследствие большей массы отдельных заготовок. В свою очередь, удельная весовая стоимость (1 г) оптического материала из ZnSe в меньших заготовках выше из-за сложностей обработки.

Наиболее востребованными на сегодняшний момент являются заготовки диаметром ~ 40 мм, также прослеживается долгосрочная тенденция смещения спроса в сторону заготовок с диаметром ~ 50 мм. Заготовки размером свыше 80 мм изготавливаются на заказ – как правило, цена возрастает в зависимости от диаметра заготовки.

CVD-ZnSe потребляется всеми развитыми странами и многими странами третьего мира, прежде всего из Юго-Восточной Азии. К крупнейшим потребителям относятся компании, производящие комплектующие для технологических лазерных установок на основе готовых оптических элементов из CVD-ZnSe. В свою очередь, такие оптические элементы производят многие оптические фирмы в Европе, США, Китае, России. Другую, меньшую, группу потребителей материала об-

разуют компании, производящие различные FLIR-системы, устройства ИК-диапазона. В списке основных потребителей CVD-ZnSe более 400 компаний.

Что касается российских потребителей, в настоящее время отмечается рост интереса к материалу качества Laser-grade для технологических лазеров. В то же время существует тенденция роста внутреннего российского рынка крупноразмерного FLIR-материала, прежде всего, за счет военных заказов и роста систем безопасности [1, 6].

Рынок элементов FLIR-качества составляет около 17–19 млн \$ США. В случае FLIR-применений у селенида цинка существуют конкуренты менее качественные, но имеющие меньшую стоимость – NaCl, KCl, AgCl, KRS-5, KRS-6, ZnS.

Селенид цинка лазерного качества в виде пластин, линз и заготовок оптических материалов потребляется высокотехнологичными компаниями всех передовых стран (Европы, Северной Америки, Австралии) и некоторыми странами Азии, Южной и Латинской Америки. Большая часть компаний, представленных на данном рынке, представляет собой верти-

кально-интегрированные структуры, объединяющие предприятия нескольких уровней пердела.

Прямые оценки рынка лазерной оптики на основе селенида цинка в литературе отсутствуют. Мировой объем продаж промышленных лазеров в 2018 году достиг 4,5 млрд долл., из которых около 600 млн долл. составляют CO₂-лазеры. Селенид цинка, как отмечалось, является основным расходным материалом для мощных CO₂-лазеров. Если в лазерах мощностью 3,5 кВт время наработки оптических элементов составляет около 1500 час, то в лазерах мощностью 20 кВт и более оно сокращается более чем на порядок [25].

Основными игроками на мировом рынке мощных CO₂-лазеров являются следующие компании: Photon Sources – в настоящее время

часть Lumonics (Канада), Coherent (США), II-VI Inc. (США), Laser Power Corp. (США), Coherent, Sumitomo (Япония), Rocky Mountain Instruments (США) и V&S Scientific (Великобритания).

Основными производителями в мире селенида цинка и оптики на его основе являются компании: Dow Chemical (США), Phoenix Infrared, II-VI Inc. (США), R'AIN Group (Россия), Crystaltechno, PhoenixTek, Vital Materials (Китай), Laser Optex (Китай), Ultiquest Technologies (Китай), Ningbo Yinzhou Huajing Photoelectric Plastic Co. (Китай). Оценить объем производства китайских производителей не представляется возможным. На рис. 8 представлены доли основных производителей селенида цинка, % (без учета китайских производителей) [27].

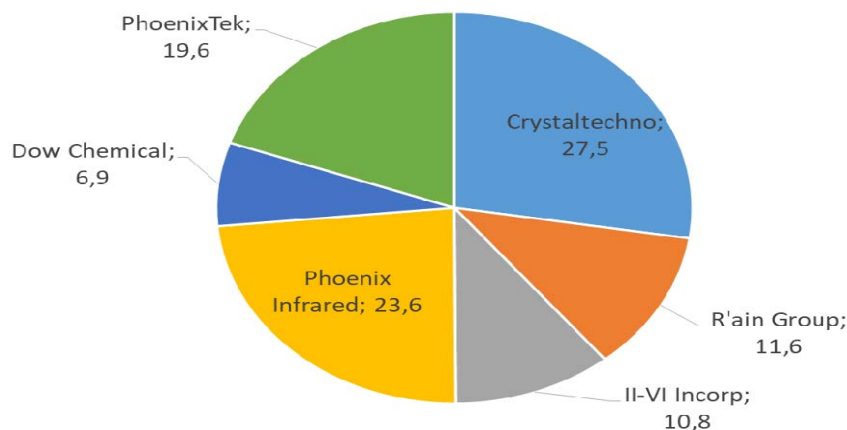


Рис. 8. Доли основных производителей селенида цинка, % (без учета китайских производителей) [27].

О российской ситуации можно сказать следующее: во-первых, в Россию поступает большое количество оборудования по материалообработке (резка, сварка, разделка отверстий в труднодоступных местах, раскройка листовых материалов), а также в медицине и научных исследованиях), в состав которого входят энергетические лазеры. Оптика лазерных систем имеет ограниченный срок эксплуатации. Объем деталей, требующих замены, стремительно растет, тем самым создавая объективные предпосылки роста российского рынка. Во-вторых, об оживлении спроса на изделия из селенида цинка свидетельствует образование новых игроков на рынке – производителей собственно материала и оптики из этого материала. В-третьих, ряд оптико-механических производств как входящих в госкорпорацию «Ростехнологии», так и част-

ных (АО «ОКБ «Астрон») занимаются разработкой FLIR-систем, в частности, тепловизоров. Специалисты оценивают ожидаемые объемы потребления в этом секторе рынка на уровне 5–10 т в год в ближайшие 2–3 года с дальнейшим ростом.

В России в настоящее время несколько компаний занимаются производством CVD-ZnSe и изделий из него: R'AIN Optics (г. Нижний Новгород), ОАО «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения ВНИЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова» (Санкт-Петербург, входит в концерн «Швабе»), ЗАО «Тидекс» (Санкт-Петербург), ООО «Германий и приложения», ООО «Электростекло», ООО «МакроОптика» (все – г. Москва).

Группа компаний R'AIN Group имеет под Нижним Новгородом современный завод по

производству селенида и сульфида цинка. Данное предприятие образовано на основе нижегородской научно-производственной компании «НН Оптика» и является сегодня крупнейшим российским производителем. Мощности предприятия, по оценкам аналитиков компании, позволяют обеспечить 90 % потребностей российской промышленности и более 30 % гражданского сектора.

Заключение

В 2019 году для мирового промышленного лазерного рынка прогнозируется рост около 7–9 %. Продолжится увеличение доходов лазерной промышленности в следующих секторах: автомобильном, аэрокосмическом, энергетике, электронике и связи.

Лидером роста применений лазерных технологий по-прежнему будет Китай. В последние годы Россия увеличивает экспорт лазеров: если в 2013 году поставки равнялись 55 млн долл., то в 2018 году достигли 129 млн долл. Одновременно экспорт частей и комплектующих лазеров (включая небольшие объемы специальной оптики селенида цинка) вырос с 26 млн долл. в 2013 году до 105 млн долл. в 2018 году. В мировом рейтинге экспортеров лазеров Россия вышла на 6-е место, уступая Германии (1,44 млрд долл. в 2016 году), США (1,17 млрд долл.), Китаю (0,47 млрд долл.), Великобритании (0,35 млрд долл.) и Японии (0,23 млрд долл.).

Рынок селенида цинка в настоящее время переживает коррекцию после периода бурного роста. Представляется, что в средне- и долгосрочной перспективе мировой рынок селенида цинка возобновит свой рост.

Долгосрочные перспективы российских лазерщиков и производителей селенида цинка усложнены тем, что малые объемы производства продукции и узкий рынок по сравнению с производителями из США, Китая и Европы ужесточают условия их работы и снижают их конкурентоспособность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кульчицкий Н. А., Наумов А. В. // Нанотехнологии. 2014. № 11. С. 19.
2. Сокол В. А., Рохленко Д. А., Кононова Л. И., Заворуева Р. С., Бромберг А. В. // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. 1978. Т. 14. № 5. С. 855.

3. Карась В. П. / Обзорная информация НИИТЭХИМ, сер. Монокристаллы, 1978. – 51 с.
4. Kolb E. D., Laudise R. A. // J. Cryst. Growth. 1970. Vol. 7. No. 2. P. 199.
5. Holton M. C., Watts P. K., Stinedurf R. D. // J. Cryst. Growth. 1969. Vol. 6. No. 1. P. 97.
6. Martel G., Moisan J. Y., Lambert B., Gauneau M., Stephan S., Wollfer N., Gravey P., Aoudia A., Rzepka E., Marfaing Y., Triboulet R., Busch M. C., Hadj-Ali M., Koebel J. M., Siffert P., Bremond G., Zerrai A., Marrakhi G. // J. Cryst. Growth. 1996. Vol. 161. No. 1–4. P. 250.
7. Sato K., Seki Y., Matsuda Y., Oda O. // J. Cryst. Growth. 1999. Vol. 197. No. 3. P. 413.
8. Бронников А. Д., Вальковский С. Н., Горбунов А. В., Ерофеев В. Н., Класен Н. В., Кулаков М. П., Осуньян Ю. А. // Изв. АН СССР, сер. Физическая. 1983. Т. 47. № 8. С. 1527.
9. Кузнецов В. А., Кузьмина И. П., Лазаревская О. А., Штернберг А. А., Ефремова Е. П., Костомаров Д. В. Рост полупроводниковых кристаллов и пленок. Ч. 2. – Новосибирск. 1984. С. 51–69.
10. Bryant W. A. // J. Mater. Sci. 1977. Vol. 12. No. 7. P. 1285.
11. Holton M. C., Watts P. K., Stinedurf R. D. // J. Cryst. Growth. 1969. Vol. 6. No. 1. P. 97.
12. Дубенский К. К., Соколов В. А., Ананьин Г. А. // Оптико-механическая промышленность (Оптический журнал). 1969. № 2. С. 30.
13. Кулаков М. П., Фадеев А. В. // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. 1981. Т. 17. № 9. С. 1565.
14. Sato K., Seki Y., Matsuda Y., Oda O. // J. Cryst. Growth, 1999. Vol. 197. No. 3. P. 413.
15. Mirov S. B., Fedorov V. F., Martyshkin D. V., Moskalev I. S., Mirov M. S., Gapontsev V. P. // Optical materials express. 2011. Vol. 1. No. 5. P. 898.
16. Гавришук Е. М. // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 9. С. 1031.
17. Pat: GB1013156 Great Britain. No GB19620032134; appl. 21.08.62; pub. 15.12.65. 8 p.
18. Витков В. С., Кульчицкий Н. А., Сокольский В. А. / Тезисы докладов XXI Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения (Москва), 25–28 мая 2010. С. 166.
19. Juan H. J., Xie S. S., Lin D. F., Yan X. Q., Zhou Z. P., Ci L. J., Wang J. X., Gao Y., Song L., Lin L. F., Zhou W. Y., Wang G. // J. Cryst. Growth. 2003. Vol. 258. No. 3–4. P. 225.
20. Wu X. C., Tao Y. R. // J. Cryst. Growth. 2002. Vol. 242. No. 3–4. P. 309.
21. Дунаева А. А., Егорова И. Л. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015 Т. 15. № 3. С. 449.
22. Колесников Н. Н. «Физико-химические и технологические основы получения кристаллов халькогенидов металлов, содержащих летучие компоненты» // Диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук, Черноголовка 2017.
23. Сборник трудов научно-исследовательского института материаловедения (1963–2016) Москва, Зеленоград, 2016. С. 382.
24. Кульчицкий Н. А., Наумов А. В. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2015. № 3. С. 408.

25. Колесников Н. Н., Борисенко Д. Н., Борисенко Е. Б., Тимонина А. В. / Труды XIII международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». (Курск. 2016) С. 143–146.

26. Khanh T., Mozhevitina E., Khomyakov A., Avetisov R., Davydov A., Chegnov V., Antonov V., Kobeleva S., Zhavoronkov N., Avetissov I. // Journal of Crystal Growth. 2017. Vol. 457. P. 331.

27. Avetisov I., Chang K., Zhavoronkov N., Davydov A., Mozhevitina E., Khomyakov A., Kobeleva S., Neustroev S. // Journal of Crystal Growth. 2014. Vol. 401. P. 686.

28. Global Zinc Selenide Market Outlook 2017 Growth, Trends, Forecasts 2022// <https://www.marketresearchstore.com/report/global-zinc-selenide-market-outlook-2017-growth-trends-177806>

PACS: 85.60.Gz, 81.10.bk, 78.30.FS

ZnSe application in modern opto- and photoelectronics (a review)

N. A. Kulchitsky^{1,2}, A. V. Naumov³, and V. V. Startsev³

¹ Orion R&P Association, JSC
9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia
E-mail: orion@orion-ir.ru

² MIREA – Russian Technological University (RTU MIREA)
78 Vernardsky Ave., Moscow, 119454, Russia

³ Experimental Design Bureau “ASTROHN”, JSC
1 Park st., Lytkarino, Moscow region, 140080, Russia
E-mail: info@astrohn.ru

Received June 14, 2019

The paper discusses the current state of production technology zinc selenide, the features of the global market, an analysis of its development trends. Different technologies of receiving crystals of ZnSe are considered; the analysis of characteristics of the received materials, devices on their basis and also the main producers is carried out. The world market of ZnSe is endures correction after the period of rapid growth now. It is represented that in the average and long term the world market of ZnSe will resume the growth. The analysis of a raw component of development of the market is carried out. It is noted that the cost of the initial materials used by production of ZnSe – selenium and zinc – is units of percent from the cost of finished goods and are present at enough, both on Russian, and in the world market, without being the limiting materials for market development. Also current state of the Russian market of ZnSe, and trend of its development is discussed. Long-term prospects of the Russian producers of ZnSe are complicated by the fact that small volumes of production and the narrow market in comparison with producers from the USA, China and Europe toughen conditions of their work and reduce their competitiveness.

Keywords: zinc selenide, optoelectronic devices, CVD method.

REFERENCES

1. N. A. Kul'chickij and A. V. Naumov, *Nanoinzheneriya*, No. 11, 19 (2014).
2. V. A. Sokol, D. A. Rohlenko, L. I. Kononova, R. S. Zavorueva, and A. V. Bromberg, *Izv. AN SSSR. Neorgan. mater.* **14** (5), 855 (1978).

3. V. R. Karas', *Obzornaya informaciya NIITEKHIM, ser. Monokristally*, (Moscow, 1978), p. 51 [in Russian].
4. E. D. Kolb and R. A. Laudise, *J. Cryst. Growth.* **7** (2), 199 (1970).

5. M. C. Holton, P. K. Watts, and R. D. Stinedurf, *J. Cryst. Growth* **6** (1), 97 (1969).
6. G. Martel, J. Y. Moisan, B. Lambert, M. Gauneau, S. Stephan, N. Wollfer, P. Gravey, A. Aoudia, E. Rzepka, Y. Marfaing, R. Triboulet, M. C. Busch, M. Hadj-Ali, J. M. Koebel, P. Siffert, G. Bremond, A. Zerrai, and G. Marrakchi, *J. Cryst. Growth* **161** (1–4), 250 (1996).
7. K. Sato, Y. Seki, Y. Matsuda, and O. Oda, *J. Cryst. Growth* **197** (3), 413 (1999).
8. A. D. Bronnikov, S. N. Val'kovskij, A. V. Gorbunov, V. N. Erofeev, N. V. Klassen, M. P. Kulakov, and Yu. A. Osip'yan, *Izv. AN SSSR, ser. Fizicheskaya* **47** (8), 1527 (1983).
9. V. A. Kuznecov, I. P. Kuz'mina, O. A. Lazarevskaya, A. A. Shternberg, E. P. Efremova, and D. V. Kostomarov, *Growth of Semiconductor Crystals and Films. Part 2.* (Novosibirsk, 1984). pp. 51–69.
10. W. A. Bryant, *J. Mater. Sci.* **12** (7), 1285 (1977).
11. M. C. Holton, P. K. Watts, and R. D. Stinedurf, *J. Cryst. Growth*, **6** (1), 97 (1969).
12. K. K. Dubenskij, V. A. Sokolov, and G. A. Anan'in, *Optiko-mekhanicheskaya promyshlennost' (Opticheskij zhurnal)*, No. 2, 30 (1969).
13. M. P. Kulakov and A. V. Fadeev, *Izv. AN SSSR. Neorgan. mater.* **17** (9), 1565 (1981).
14. K. Sato, Y. Seki, Y. Matsuda, and O. Oda, *J. Cryst. Growth* **197** (3), 413 (1999).
15. S. B. Mirov, V. F. Fedorov, D. V. Martyshkin, I. S. Moskalev, M. S. Mirov, and V. P. Gapontsev, *Optical materials express* **1** (5), 898 (2011).
16. E. M. Gavrishchuk, *Neorganicheskie materialy* **39** (9), 1031 (2003).
17. Pat: GB1013156 Great Britain. No. GB19620032134; appl. 21.08.62; pub. 15.12.65. 8 p.
18. V. S. Vitkov, N. A. Kul'chickij, and V. A. Sokol'skij, in *Proc. XXI Intern. Conf. Foelectronics and Night Vision Devices* (Moscow, May 25–28, 2010). P. 166.
19. H. J. Juan, S. S. Xie, D. F. Lin., X. Q. Yan, Z. P. Zhou, L. J. Ci, J. X. Wang, Y. Gao, L. Song, L. F. Lin, W. Y. Zhou, and G. Wang, *J. Cryst. Growth* **258** (3–4), 225 (2003).
20. X. C. Wu and Y. R. Tao, *J. Cryst. Growth*, **242** (3–4), 309 (2002).
21. A. A. Dunaeva and I. L. Egorova, *Nauchno-tekhnicheskij vestnik informacionnyh tekhnologij, mekhaniki i optiki* **15** (3), 449 (2015).
22. N. N. Kolesnikov, *Dissertation* (Chernogolovka, 2017).
23. *Collected articles of the Material Science Institute (1963-2016)* (Moscow, Zelenograd, 2016)
24. N. A. Kul'chickij and A. V. Naumov, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenij. Tsvetnaya Metallurgiya*, No. 3, 408 (2015).
25. N. N. Kolesnikov, D. N. Borisenko, E. B. Borisenko, and A. V. Timonina, in *Proc. XIII Intern. Conf. «Perspective Technologies»* (Kursk, 2016). P. 143
26. T. Khanh, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, R. Avetisov, A. Davydov, V. Chegnov, V. Antonov, S. Kobeleva, N. Zhavoronkov, and I. Avetissov, *J. Cryst. Growth* **457**, 331 (2017).
27. I. Avetisov, K. Chang, N. Zhavoronkov, A. Davydov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, S. Kobeleva, and S. Neustroev, *J. Cryst. Growth* **401**, 686 (2014).
28. <https://www.marketresearchstore.com/report/global-zinc-selenide-market-outlook-2017-growth-trends-177806>