

УДК 546.05:546.23/546.681+546.47]

СИНТЕЗ ZnGa_2Se_4 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ GaI_3 И ZnI_2 С СЕЛЕНОМ

© 2024 г. А. П. Вельмузов*, Е. А. Тюрина, М. В. Суханов,

А. И. Сучков

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых Российской академии наук,
ГСП-75, ул. Тropicина, 49, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: velmuzhov.ichps@mail.ru

Поступила в редакцию 22.03.2024 г.

После доработки 26.04.2024 г.

Принята к публикации 26.04.2024 г.

Проведено термодинамическое моделирование систем $\text{GaI}_3\text{--Se}$ и $\text{ZnI}_2\text{--Se}$ методом констант равновесия в температурном интервале 200–500°C. Показано, что равновесная степень превращения йодидов в Ga_2Se_3 и ZnSe составляет 21 и 0.7% соответственно. Основным компонентом паровой фазы в обеих системах является молекулярный йод. Разработан способ получения Ga_2Se_3 , ZnSe , ZnGa_2Se_4 взаимодействием GaI_3 и ZnI_2 с селеном в вакуумированном кварцевом реакторе с двумя температурными зонами. Селективное выведение йода из реакционного расплава позволило достичь практического выхода селенидов на уровне 86–90% при температуре 450°C. Остаточное содержание йода в полученных соединениях составило 0.2–1 ат.%.

Ключевые слова: селенид галлия(III), селенид цинка(II), селенид галлия–цинка, термодинамическое моделирование, синтез, йодиды

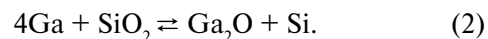
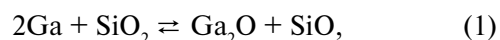
DOI: 10.31857/S0002337X24060042, EDN: MSTCRA

ВВЕДЕНИЕ

Соединения типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ ($\text{A} = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}$; $\text{B} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{C} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) со структурой халькопирита являются перспективными материалами для инфракрасной оптики, оптоэлектроники и полупроводниковой техники [1]. Они характеризуются высокой фоточувствительностью, обладают интенсивной люминесценцией в видимом диапазоне, значительной шириной запрещенной зоны, выраженной нелинейностью оптических свойств [2, 3]. Среди большого числа представителей этой группы соединений особо перспективным для применений в ИК-оптике является ZnGa_2Se_4 . Селенид галлия–цинка имеет широкую область прозрачности (0.6–18 мкм), относительно невысокое термическое расширение ($8.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), хорошую теплопроводность и устойчивость к термоудару [4]. Способность растворять редкоземельные элементы и переходные металлы позволяет использовать легированный ZnGa_2Se_4 в качестве источника люминесцентного и лазерного излучения в ближней ИК-области [5–7]. Существование твердых растворов в системе $\text{ZnSe--Ga}_2\text{Se}_3$ с кубической сингонией элементарной ячейки [8] делает

перспективным использование добавки ZnGa_2Se_4 в стеклах системы Ga--Ge--Se для получения оптической ИК-стеклокерамики с улучшенными механическими свойствами [9, 10].

Традиционный синтез ZnGa_2Se_4 заключается в сплавлении простых веществ в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла при температуре 1100–1200°C ($t_{\text{пл}}(\text{ZnGa}_2\text{Se}_4) = 1132^\circ\text{C}$ [8]) в течение 12–24 ч. Для снижения вероятности разрыва ампулы из-за давления пара селена синтез в некоторых случаях проводят в двухзонной печи [4]. Высокие температуры и продолжительность процесса способствуют проявлению загрязняющего действия материала аппаратуры. Одно из таких проявлений заключается в химическом взаимодействии галлия с кварцевым стеклом по реакциям



Указанные реакции являются типичными для высокотемпературных синтезов галлийсодержащих соединений в кварцевых ампулах, например при получении арсенида галлия [11]. Другой механизм загрязнения заключается в поступлении

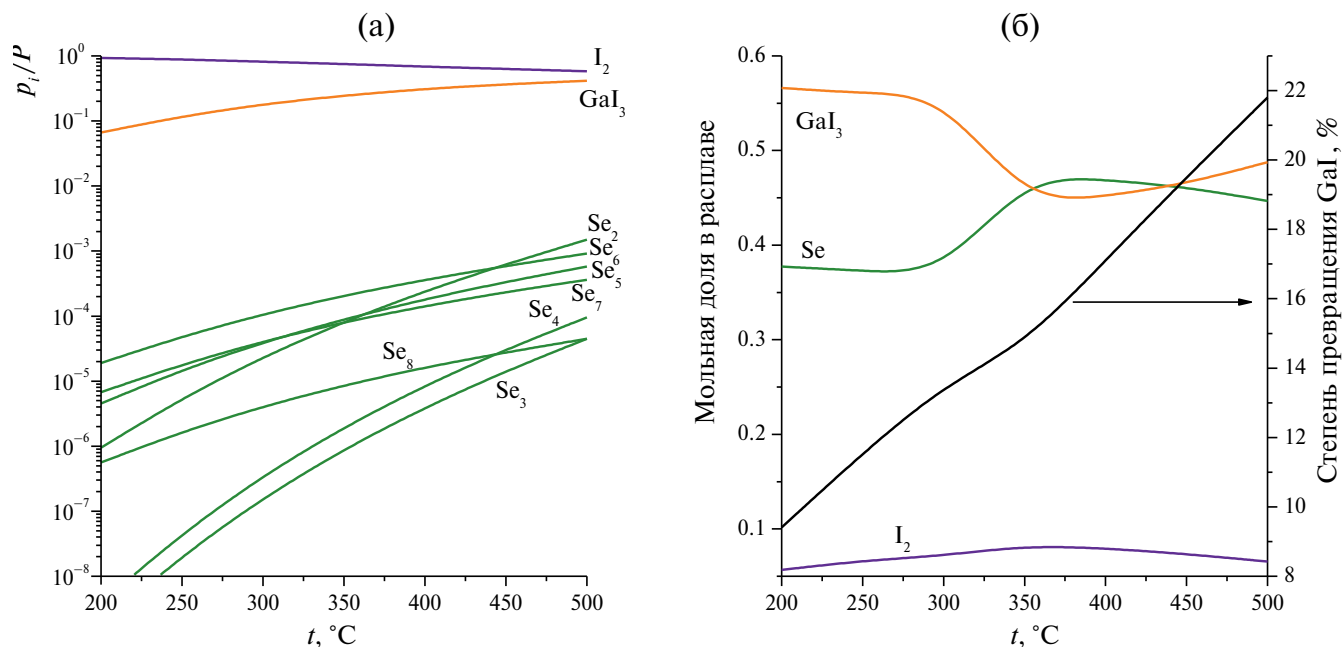


Рис. 1. Термодинамически обусловленный состав паровой (а), конденсированной (б) фаз и равновесная степень превращения GaI_3 в Ga_2Se_3 в системе GaI_3 -Se.

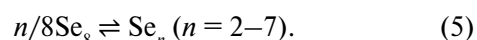
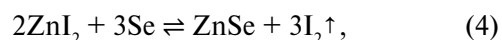
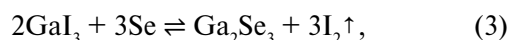
примеси ОН-групп и металлов из стенок кварцевого реактора в реакционный расплав [12, 13]. В дополнение к этому при повышенных температурах кварцевое стекло становится проницаемым для кислорода и водорода [14, 15], что приводит к поступлению этих газов внутрь реактора из окружающей атмосферы. Примеси оксидов галлия, кремния, ОН-групп и переходных металлов имеют селективные полосы поглощения в области прозрачности $ZnGa_2Se_4$ [16, 17]. Присутствие примесей оксидов в виде гетерогенных включений снижает прозрачность халькогенидных оптических материалов за счет рассеяния излучения [18]. Негативное влияние указанных примесей на оптические свойства требует разработки нового подхода к получению $ZnGa_2Se_4$ при пониженных температурах, когда загрязняющее действие материала аппаратуры будет несущественным.

Целью исследования было разработать способ получения $ZnGa_2Se_4$ взаимодействием йодида галлия(III) и йодида цинка(II) с селеном при пониженных температурах в вакуумируемом реакторе из кварцевого стекла. Перспективность такого подхода показана авторами ранее при синтезе $ZnGa_2S_4$ [19].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для оценки возможности синтеза селенида галлия(III) и селенида цинка(II) взаимодействием

соответствующих йодидов с селеном было проведено термодинамическое моделирование систем GaI_3 -Se и ZnI_2 -Se методом констант равновесия. Для расчетов использовали термодинамические функции веществ [20, 21]. Ввиду отсутствия необходимых данных о термодинамических функциях $ZnGa_2Se_4$ образование этого компонента при моделировании не учитывали. Основными реакциями, определяющими химический состав систем, были



Подробное описание физической и математической модели приведено в работе [19] для систем GaI_3 -S и ZnI_2 -S.

Результаты моделирования в виде температурных зависимостей химического состава фаз и степени превращения йодидов в соответствующие селениды приведены на рис. 1 и 2. Из полученных результатов следует, что при увеличении температуры от 200 до 500°C степень превращения GaI_3 в Ga_2Se_3 возрастает от 8 до 21.5%, ZnI_2 в $ZnSe$ — от 0.1 до 0.7%. В целом выход селенидов галлия и цинка ниже, чем сульфидов [19]. Это связано с их меньшей термодинамической устойчивостью. Паровая фаза в исследованных системах преимущественно состоит из йода. Повышенная летучесть этого

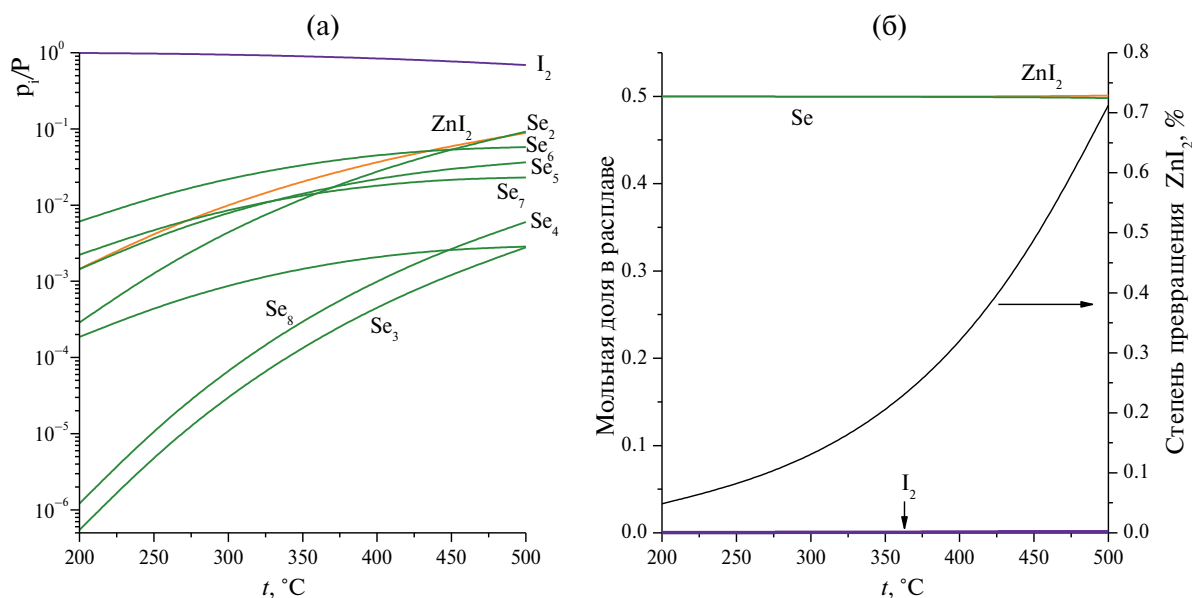


Рис. 2. Термодинамически обусловленный состав паровой (а), конденсированной (б) фаз и равновесная степень превращения ZnI_2 в ZnSe в системе ZnI_2 – Se .

компонента по сравнению с йодидами и селеном позволяет выводить его из реакционной системы, что, согласно принципу Ле-Шателье, будет смещать равновесия реакций (3), (4) в сторону образования селенидов. Технически это возможно при проведении синтеза в вертикальном реакторе с двумя температурными зонами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез селенидов. Для синтеза селенидов использовали галлий марки 7N, цинк 4N, селен ОСЧ 17–3 и йод квалификации “ч.”. Йод дополнительно очищали многократной вакуумной сублимацией, что позволило достичь содержания основного вещества уровня 99.999 по примесям металлов. Йодиды галлия и цинка синтезировали пропусканием паров йода над соответствующим простым веществом в трехсекционном вакуумированном реакторе из кварцевого стекла. Далее йодиды подвергали вакуумной дистилляции, которая завершалась разгрузкой по ампулам с разбиваемыми перегородками во избежание контакта с атмосферой на последующих этапах. Селен дополнительно очищали дистилляцией по методу [22].

Синтез бинарных селенидов и ZnGa_2Se_4 проводили на установке, изображенной на рис. 3. Компоненты последовательно загружали испарением в реактор 9, смыкали отводную трубку 8 в пламени горелки и отпаивали установку по перетяжкам А и Б (этап 1). Реактор помещали в вертикальную печь

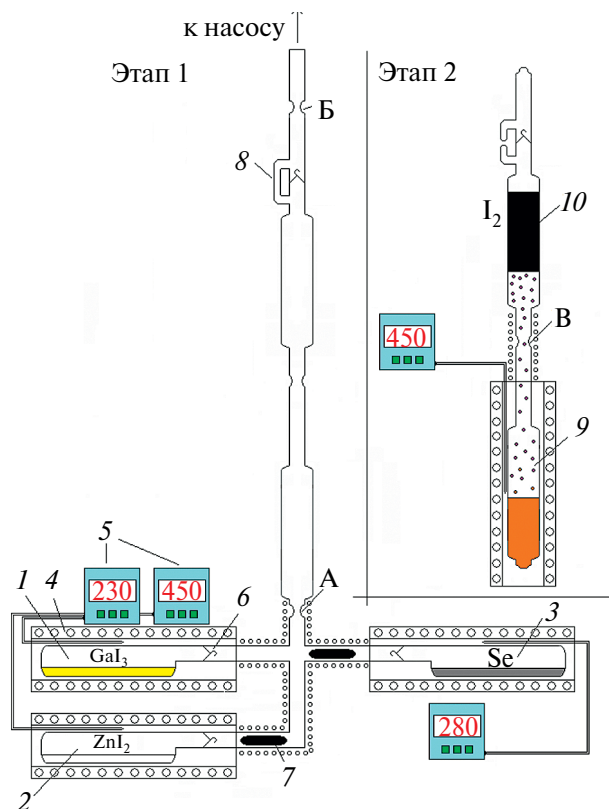
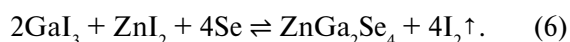


Рис. 3. Установка для загрузки компонентов в реактор (этап 1) и синтеза Ga_2Se_3 , ZnSe и ZnGa_2Se_4 (этап 2): 1, 2, 3 – ампулы с реагентами; 4 – трубчатые печи; 5 – программируемые терморегуляторы; 6 – разбиваемые перегородки; 7 – магнитные бойки; 8 – отводная трубка; 9 – реактор; 10 – приемник йода; А, Б, В – перетяжки.

и нагревали до температуры 450°C (этап 2). При повышении температуры наблюдали выделение паров йода, которые конденсировались в необогреваемом приемнике. Это свидетельствовало о начале протекания реакции, которую упрощенно можно записать в виде



Часть йода оставалась в приемнике в виде кристаллов, остальное количество возвращалось в жидком состоянии в реактор. Это обеспечивало пониженную температуру ликвидуса расплава и эффективное перемешивание его компонентов. Продолжительность синтеза при максимальной температуре в различных экспериментах составляла 1 (образец ZnGa_2Se_4 -1), 2 (образец ZnGa_2Se_4 -2) или 3 (образец ZnGa_2Se_4 -3) ч. Далее реактор отпаивали от приемника йода по перетяжке В. Получали селениды в форме высокодисперсных порошков.

Рентгеноспектральный микроанализ. Химический состав полученных веществ определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с применением растрового электронного микроскопа SEM-515 (Philips), оснащенного энергодисперсионным анализатором EDAX-9900 (EDAX). Для измерений порошки прессовали в таблетки диаметром 5 мм и толщиной 2–3 мм. Неопределенность результатов анализа составляла $\pm(5-10)\%$ от среднего значения по 15–20 измерениям.

Рентгенофазовый анализ. Фазовый состав полученных веществ устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-6000 Shimadzu ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) в диапазоне значений $2\theta = 10^\circ-60^\circ$. Индицирование рефлексов проводили с использованием базы данных PDF-2 [23]. Расчет параметров элементарной ячейки проводили методом наименьших квадратов с использованием функции Фойгта для аппроксимации профилей рефлексов. Уровень соответствия между экспериментальными и расчетными рентгенограммами

оценивали с помощью взвешенного профильного фактора R_{wp} [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав полученных соединений приведен в табл. 1. Отклонения для бинарных селенидов находились в пределах погрешности анализа. Состав селенида галлия–цинка приближался к стехиометрическому со стороны селенида галлия(III) при увеличении времени синтеза. Для образца, полученного в течение 3 ч, отклонения не превышали погрешности измерений. Остаточное содержание йода в полученных селенидах составляло от 0.2 до 1 ат. % и уменьшалось с увеличением времени синтеза. Выход селенидов рассчитывали как отношение количества вещества, извлеченного из реактора, к теоретически максимальному значению исходя из уравнений (3), (4) и (6). Существенно больший выход селенидов по сравнению с термодинамически обусловленным свидетельствует о высокой эффективности предложенного способа выведения йода из реакционной зоны. Основными причинами неполного выхода селенидов является унос части вещества с потоком паров йода и за счет химического транспорта. Об этом свидетельствует присутствие селенидов в приемнике йода после синтеза, массу которых не учитывали при расчете выхода. Постепенное увеличение доли галлия в продуктах совместного взаимодействия GaI_3 и ZnI_2 с селеном при возрастании времени синтеза свидетельствует о том, что селенид цинка(II) в указанной системе образуется легче, чем селенид галлия(III). По-видимому, это обусловлено тем, что ввиду меньшей летучести ZnI_2 преимущественно остается в расплаве и более эффективно, чем GaI_3 , взаимодействует с селеном.

Ранее на примере ZnGa_2S_4 было показано, что для полного удаления йода необходимо прокалывание полученных соединений при

Таблица 1. Химический состав полученных селенидов и содержание элементов в стехиометрическом ZnGa_2Se_4

Образец	Содержание, ат. %				Условия синтеза		Выход, %
	Zn	Ga	Se	I	t, °C	τ , ч	
Ga_2Se_3	—	41 ± 3	58 ± 3	1 ± 1	450	2	86
ZnSe	51 ± 3	—	48 ± 3	0.8 ± 1	450	2	90
ZnGa_2Se_4 -1	39 ± 4	10 ± 1	50 ± 3	1 ± 1	450	1	88
ZnGa_2Se_4 -2	27 ± 2	20 ± 2	52 ± 3	0.6 ± 1	450	2	88
ZnGa_2Se_4 -3	14 ± 2	28 ± 2	57 ± 3	0.2 ± 0.5	450	3	90
ZnGa_2Se_4	14.3	28.6	57.1	—	—	—	—

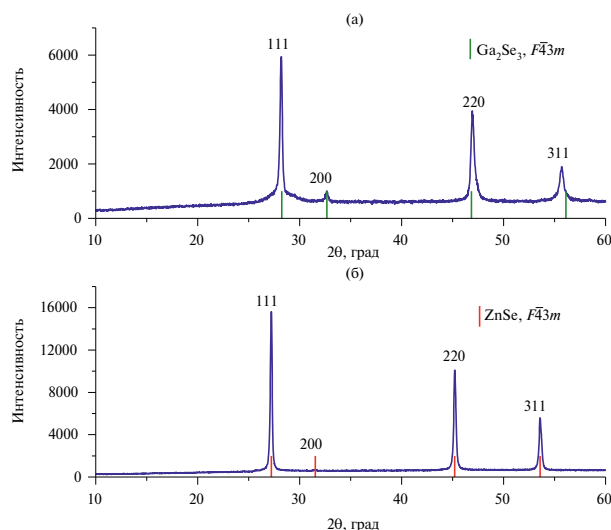


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов взаимодействия йодида галлия(III) (а) и йодида цинка(II) (б) с селеном (штрихи соответствуют положению рефлексов Ga_2Se_3 (05-0724) и ZnSe (80-0021) [23]).

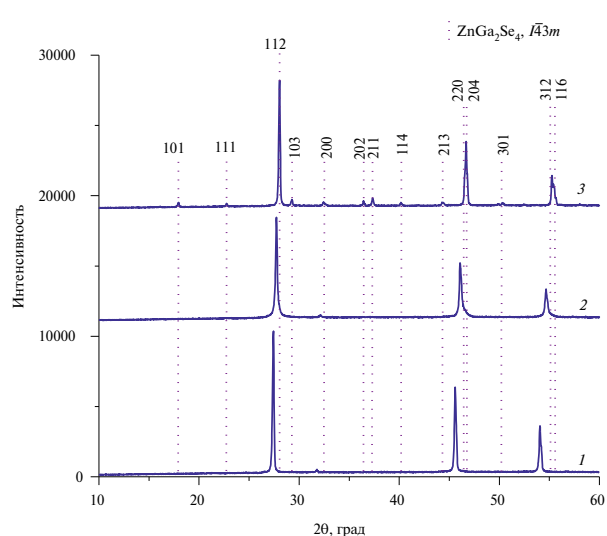
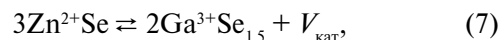


Рис. 5. Рентгенограммы продуктов совместного взаимодействия йодида галлия(III) и йодида цинка(II) с селеном при 450°C в течение 1 (1), 2 (2) и 3 (3) ч (пунктирные линии соответствуют положению рефлексов ZnGa_2Se_4 (PDF 47-1590) [23]).

температуре 650°C [19]. Однако найденные количества йода в селенидах не оказывают существенного негативного влияния на их оптические свойства. Более того, химический транспорт с использованием йода в качестве транспортирующего агента является одним из основных способов выращивания небольших монокристаллов бинарных и сложных селенидов галлия и цинка [25, 26]. Присутствие йода в полученных соединениях позволяет выращивать монокристаллы непосредственно в реакторе синтеза селенидов. Это исключает необходимость стадии введения транспортирующего агента, вносящей дополнительные загрязнения.

На рис. 4 и 5 приведены рентгенограммы синтезированных веществ. В табл. 2 представлены рассчитанные параметры элементарных ячеек в сравнении с литературными данными. Полученные селениды галлия и цинка имели кубическую сингонию элементарной ячейки и структуру типа сфалерита (пр. гр. $F\bar{4}3m$). Параметр a элементарной ячейки соединений совпадает с литературными данными в пределах расхождения между значениями, полученными в разных работах на образцах, синтезированных из простых веществ [27–33]. Наблюдаемые расхождения обусловлены чувствительностью параметров элементарной ячейки к химическому составу и структурным дефектам, которые в свою очередь определяются условиями синтеза и термической обработки кристаллов [34–36]. При увеличении времени синтеза ZnGa_2Se_4 с 1 до 2 ч параметр a

кубической элементарной ячейки возрастает. Синтез в течение 3 ч приводит к образованию продукта с гексагональной элементарной ячейкой. Сопоставляя результаты РФА, РСМА и литературные данные [4, 8], можно сделать вывод, что образцы ZnGa_2Se_4 -1 и ZnGa_2Se_4 -2 представляют собой твердые растворы на основе селенида цинка(II) с кубической элементарной ячейкой, образующиеся по схеме



где $V_{\text{кат}}$ — катионная вакансия. По мере протекания реакции (6) степень замещения Zn^{2+} катионами Ga^{3+} возрастает, и при содержании галлия ≈ 28.6 ат. % происходит морфотропное превращение с образованием соединения ZnGa_2Se_4 с тетрагональной элементарной ячейкой. Возможность синтеза твердых растворов с кубической структурой в системе $\text{ZnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ делает предложенный йодидный метод перспективным для получения халькогенидной оптической стеклокерамики [9, 10].

Вопрос о форме присутствия йода в полученных селенидах остается дискуссионным. Несмотря на относительную близость ионных радиусов и электроотрицательностей по Полингу Se^{2-} ($r_i = 1.98 \text{ \AA}$, $\chi = 2.55$) и I^- ($r_i = 2.2 \text{ \AA}$, $\chi = 2.66$) [37, 38], данные о существовании твердых растворов халькогенидов и йодидов со структурой сфалерита отсутствуют. Возможность эффективного удаления йода при нагревании в вакууме может свидетельствовать о том, что этот элемент находится в слабосвязанном с селенидами состоянии (адсор-

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки полученных селенидов

Образец	Параметры элементарной ячейки			R_{wp}	Пр. гр.
	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$		
Ga_2Se_3	5.4656(6) 5.45 [27] 5.445 [28]	—	163.28(3)	7.7	$F\bar{4}3m$
ZnSe	5.6694(2) 5.6692 [29] 5.6688 [30] 5.618 [31]	—	182.224(8)	4.7	$F\bar{4}3m$
ZnGa_2Se_4 -1	5.6174(2)	—	177.254(8)	6.3	$F\bar{4}3m$
ZnGa_2Se_4 -2	5.5771(5)	—	173.47(3)	11.2	$F\bar{4}3m$
ZnGa_2Se_4 -3	5.5507(2) 5.532 [32] 5.512(3) [33]	10.9526(4) 10.914 [32] 10.963(6) [33]	332.22(2)	6.8	$\bar{I}2m$

бированный молекулярный I_2 или остаточные количества непрореагировавших йодидов).

На основании полученных результатов можно выделить следующие основные преимущества разработанного способа получения селенидов галлия, цинка и ZnGa_2Se_4 :

1. Высокая летучесть GaI_3 позволяет проводить его дистилляционную очистку при 230–240°C. Давление насыщенного пара галлия в форме простого вещества достигает приемлемых для дистилляции значений при температурах выше 1250°C [39]. Дистилляционную очистку йодида цинка можно проводить при температуре на 150–200°C ниже по сравнению с простым веществом.

2. Использование йодида галлия(III) вместо простого вещества позволяет проводить вакуумную загрузку в реактор всех компонентов реакционной смеси. Такой способ загрузки является предпочтительным при получении особо чистых веществ, т.к. позволяет избежать загрязняющего действия атмосферы (поступление примеси воды, газов, пыли).

3. Высокая реакционная способность йодидов галлия и цинка снижает температуру синтеза бинарных и сложных селенидов на 500–600°C и продолжительность в 5–6 раз по сравнению с традиционным способом из простых веществ. Это уменьшает загрязняющее действие кварцевого реактора и снижает энергозатраты.

4. Отсутствие металлического галлия на всех этапах синтеза решает важнейшую задачу, характерную для большинства высокотемпературных

синтезов галлийсодержащих соединений — исключение взаимодействия галлия со стенками кварцевого реактора.

5. В отличие от методов синтеза, в которых используются оксиды галлия и гидриды халькогенов [40], разработанный способ является практически безотходным. Отобранный в процессе синтеза йод далее подвергается сублимационной очистке и может быть использован для получения исходных йодидов галлия и цинка.

Основными недостатками способа являются возможные отклонения от стехиометрического состава и остаточное содержание йода в селенидах. Однако для выращивания монокристаллов химическим транспортом эти недостатки несущественны. Полученные результаты являются фундаментальной основой для разработки способа получения высокочистого ZnGa_2Se_4 заданного химического состава с предельно низким содержанием примесей для применений в ИК-оптике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие йодидов галлия(III) и цинка(II) с селеном является перспективным способом для получения особо чистых Ga_2Se_3 , ZnSe и ZnGa_2Se_4 , а также твердых растворов на их основе. Согласно результатам термодинамического моделирования систем $\text{GaI}_3\text{—Se}$ и $\text{ZnI}_2\text{—Se}$, необходимым условием проведения такого синтеза является селективное выведение йода из реакционной смеси. Это может быть реализовано в вертикальном реакторе с двумя температурными зонами. Практический выход селенидов при температуре в зоне с реагентами

450°C составил 86–90%. Остаточное содержание йода составило 0.2–1 ат. %.

Разработанный способ позволяет проводить очистку и вакуумную загрузку в реактор всех компонентов реакционной смеси и существенно снизить температуру и продолжительность синтеза по сравнению с традиционным получением селенидов из простых веществ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке национального проекта “Наука и университеты” в рамках созданной лаборатории “Высокочистые халькогенидные стекла для фотоники среднего ИК-диапазона”, государственное задание FFSR-2024-0001 и НОЦ Нижегородской области в рамках проекта “Техноплатформа 2035”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shay J. L., Wernick J. H.* Ternary Chalcopryrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications. N.Y: Pergamon, 1975. 244 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-02602-3>
2. *Георгобиани А.Н., Радауцан С.И., Тигиняну И.М.* Широкозонные полупроводники АПВ III 2 C VI 4: оптические и фотоэлектрические свойства и перспективы применения (Обзор) // Физика и техника полупроводников. 1985. Т. 19. Вып. 2. С. 193–212.
3. *Isaenko L. I., Yelissev A. P.* Recent Studies of Nonlinear Chalcogenide Crystals for the Mid-IR // *Semicond. Sci. Technol.* 2016. V. 31. P. 123001. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/12/123001>
4. *Tabouret V., Viana B., Petit J.* ZnGa_2Se_4 , a Nonlinear Material with Wide Mid Infrared Transparency and Good Thermomechanical Properties // *Opt. Mater.: X.* 2019. V. 1. P. 100007. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100007>
5. *Georgobiani A.N., Tagiev B.G., Guseinov G.G., Kerimova T.G., Tagiev O.B., Asadullaeva S.G.* Structure and Photoluminescence of $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$ // *Inorg. Mater.* 2010. V. 46. № 5. P. 456–459. <https://doi.org/10.1134/S0020168510050031>
6. *Kim Y.-G., Lee C.* Optical Absorption of Vanadium Doped ZnGa_2Se_4 Single Crystals // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 83. № 12. P. 8068–8070. <https://doi.org/10.1063/1.367902>
7. *Kim W., Jin M., Hyeon S.* Optical Absorption of $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4:\text{Cr}^{2+}$ Single Crystals // *Solid State Commun.* 1990. V. 74. № 2. P. 123–125. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(90\)90618-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(90)90618-1)
8. *Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D., Mazurets I.I., Piskach L.V.* Phase Equilibria in the Quasi-ternary $\text{ZnSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ System // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 379. P. 143–147. <https://doi.org/10.1002/chin.200448020>
9. *Lin C., Rüssel C., Dai S.* Chalcogenide Glass-Ceramics: Functional Design and Crystallization Mechanism // *Progr. Mater. Sci.* 2018. V. 93. P. 1–44. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.11.001>
10. *Calvez L.* Transparent Chalcogenide Glass-ceramics // *Adam J.-L., Zhang X.* Chalcogenide Glasses. Preparation, Properties and Applications. Woodhead, 2014. P. 310–346
11. *Kobayashi T., Osaka J.* Gallium Arsenide Growth by Synthesis, Solute Diffusion Method // *J. Cryst. Growth.* 1984. V. 67. P. 319–323. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90191-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90191-X)
12. *Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф.* Высокочистые халькогены. Н. Новгород: ННГУ, 1997. 244 с.
13. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Churbanov M.F., Kotereva T.V., Shabarova L.V., Kirillov Yu.P.* Behavior of Hydroxyl Groups in Quartz Glass during Heat Treatment in the Range 750–950°C // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. № 9. P. 925–930. <https://doi.org/10.1134/S0020168518090169>
14. *Norton F.J.* Permeation of Gaseous Oxygen through Vitreous Silica // *Nature.* 1961. V. 191. 701 p. <https://doi.org/10.1038/191701a0>
15. *Shelby J.E.* Reaction of Hydrogen with Hydroxyl-free Vitreous Silica // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. № 5. P. 25889–2593. <https://doi.org/10.1063/1.327986>
16. *He Y., Wang X., Nie Q., Xu Y., Wang G., Xu T., Dai S.* Optical Properties of Ge – Te – Ga Doping Al and AlCl_3 Far Infrared Transmitting Chalcogenide Glasses // *Infrared Phys. Technol.* 2013. V. 58. P. 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2012.12.038>
17. *Snopatin G.E., Shiryaev V.S., Plotnichenko V.G., Dianov E.M., Churbanov M.F.* High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics // *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. № 13. P. 1439–1460. <https://doi.org/10.1134/S0020168509130019>
18. *Ketkova L.A., Churbanov M.F.* Heterophase Inclusions as a Source of Non-selective Optical Losses in Highpurity Chalcogenide and Tellurite Glasses for Fiber Optics // *J. Non-Cryst. Solids.* 2017. V. 480. P. 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.018>
19. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Suchkov A.I., Churbanov M.F., Tyurina E.A.* Preparation of ZnGa_2Se_4 by Reacting GaI_3 and ZnI_2 with Sulfur // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. № 7. P. 650–654. <https://doi.org/10.1134/S0020168516070141>

20. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. N.Y. 1995. 1885 p.
21. *Binnewies M.* Thermochemical Data of Elements and Compounds. Second revised. Weinheim: Wiley, 2002. <https://doi.org/10.1002/9783527618347.fmatter>
22. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Zernova N.S., Shiryaev V.S., Kotereva T.V., Ketkova L.A., Evdokimov I.I., Kurganova A.E.* Preparation of $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ Glasses with Low Hydrogen and Oxygen Impurities Content for Middle IR Fiber Optics // *J. Non-Cryst. Solids*. 2019. V. 521. № 4. P. 119505. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2019.119505>
23. PCPDFWIN – a Windows Retrieval/Display Program for accessing the ICDD PDF-2 database, JSPDS – International Center for Diffraction Data. 1998.
24. *Brian H. Toby.* R factors in Rietveld Analysis: How Good Is Good Enough? // *Powder Diffraction*. 2006. V. 21. № 1. P. 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>
25. *Шеффер Г.* Химические транспортные реакции (транспорт неорганических веществ через газовую фазу и его применение). М.: Мир, 1964. 194 с.
26. *Li H., Gu Z., Zhang H., Li W.* Thermodynamic Analysis and Growth of ZnSe Single Crystals in Zn – Se – I_2 System // *J. Cryst. Growth*. 2015. V. 415. P. 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.09.002>
27. *Ho C.-H.* Ga_2Se_3 Defect Semiconductors: The Study of Direct Band Edge and Optical Properties // *ACS Omega*. 2020. V. 5. № 29. P. 18527–18534. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02623>
28. *Suzuki H., Mori R.* Phase Study on Binary System Ga – Se // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1974. V. 13. № 3. 417 p. <https://doi.org/10.1143/JJAP.13.417>
29. *Singh H.P., Dayal B.* X-Ray Determination of the Thermal Expansion of Zinc Selenide // *Phys. Status Solidi*. 1967. V. 23. № 1. P. 93–95. <https://doi.org/10.1002/pssb.19670230166>
30. *McMurdie H.F., Morris M.C., Evans El.H., Paretzkin B., Wong-Ng W., Zhang Y., Hubbard C.R.* Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns from the JCPDS Research Associateship // *Powder Diffraction*. 1986. V. 1. № 4. P. 334–345. <https://doi.org/10.1017/S0885715600012045>
31. *Yeh C.-Y., Lu Z.W., Froyen S., Zunger A.* Zinc-Blende–Wurtzite Polytypism in Semiconductors // *Phys. Rev.* 1992. V. 46. P. 10086. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.10086>
32. *Morocoima M., Quintero M., Guerrero E., Tovar R., Conflant P.* Temperature Variation of Lattice Parameters and Thermal Expansion Coefficients of the Compound ZnGa_2Se_4 // *J. Phys. Chem.* 1997. V. 58. № 3. P. 503–547. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(96\)00048-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(96)00048-0)
33. *Errandonea D., Kumar R.S., Manjón F.J., Ursaki V.V., Tiginyanu I.M.* High-pressure X-ray Diffraction Study on the Structure and Phase Transitions of the Defect-stannite ZnGa_2Se_4 and Defect-chalcopyrite CdGa_2S_4 // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. P. 063524. <https://doi.org/10.1063/1.2981089>
34. *Willis J.R., Bitlough R., Stoneham A.M.* The Effect of Dislocation Loops on the Lattice Parameter, Determined by X-ray Diffraction // *Philos. Mag. A*. 1983. V. 48. № 1. P. 95–107. <https://doi.org/10.1080/01418618308234889>
35. *Chen N., Wang Y., He H., Lin L.* Effects of Point Defects on Lattice Parameters of Semiconductors // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. P. 8516. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.8516>
36. *Rohloff M., Cosgun S., Massué C., Lunkenbein T., Senyshyn A., Lerch M., Fischer A., Behrens M.* The Role of Synthesis Conditions for Structural Defects and Lattice Strain in β -TaON and Their Effect on Photo- and Photoelectrocatalysis // *Z. Naturforsch. B*. 2019. V. 74. № 1. P. 71–83. <https://doi.org/10.1515/znb-2018-0171>
37. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Inter Atomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 1976. V. 32. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
38. *Tantardini C., Oganov A.R.* Thermochemical Electronegativities of the Elements // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. P. 2087. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22429-0>
39. *Cochran C.N., Foster L.M.* Vapor Pressure of Gallium, Stability of Gallium Suboxide Vapor, and Equilibria of Some Reactions Producing Gallium Suboxide Vapor // *J. Electrochem. Soc.* 1962. V. 109. P. 144–148. <https://doi.org/10.1149/1.2425347>
40. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry.* Edited by G. Brauer. N.Y.: Academic, 1963. 1859 p.