

## Otrzymywanie i morfologia wzrostu monokryształów związków typu $A_3^{II} B_2^V$ \*

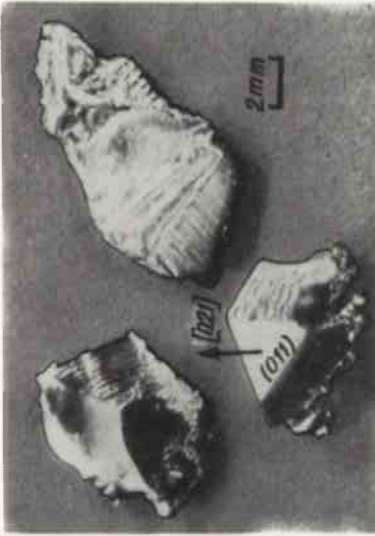
### WSTĘP

Rozwój współczesnej elektroniki, jaki daje się zauważyć w ostatnich latach, zwraca uwagę technologów i fizyków na problem otrzymywania i dalszego prowadzenia badań coraz to nowych związków chemicznych o własnościach półprzewodnikowych. Związki należące do grupy  $A_3^{II} B_2^V$ , ze względu na interesujące własności elektryczne i galwanomagnetyczne, były obiektem wielu badań. Pierwsze prace dotyczące struktury krystalicznej sięgają roku 1935 [1]. W latach 1955-1970 pojawiło się wiele opracowań poświęconych właściwościom chemicznym, elektrycznym, magnetycznym i optycznym, a także strukturze energetycznej tych związków [2,3]. Badania te wykazały, że wymienione materiały mogą znaleźć zastosowanie we współczesnej technice [4]. Najlepiej poznane związki tej grupy, to połączenia kadmu i cynku z fosforem i arsenem:  $Cd_3As_2$ ,  $Zn_3As_2$ ,  $Cd_3P_2$  i  $Zn_3P_2$ .

### 1. STRUKTURA KRystaliczna ZWIĄZKÓW TYPU $A_3^{II} B_2^V$

Kryształy związków  $Cd_3As_2$ ,  $Zn_3As_2$  i  $Cd_3P_2$ ,  $Zn_3P_2$  mimo wyraźnych różnic w morfologii, w stałych sieciowych i grupach przestrzennych mają podobną budowę krystaliczną. Wszystkie wymienione związki tworzą nadstruktury typu fluorytu, w których każdy atom A jest otoczony przez cztery atomy B, leżące w wierzchołkach tetraedru. Wysokotemperaturowe odmiany tych związków /fazy  $\beta$ / mają nieuporządkowaną strukturę typu  $CaF_2$ . W ściennie centrowanej komórce 4 atomy B tworzą układ gęstego upakowania, a 6 atomów A zajmuje statystycznie z jednakowym prawdopodobieństwem 8 luk tetraedrycznych. W niskotemperaturowych odmianach /fazy  $\alpha$ / zachowany jest w przybliżeniu rozkład atomów B, natomiast atomy A zajmują tylko 6 spośród 8 luk tetraedrycznych, co prowadzi do deformacji tetragonalnej. Deformacja ta jest jednak niewielka i wszystkie wspomniane związki wykazują symetrię pseudoregularną. Różnice promieni atomów P i As powodują odmienny rozkład niezapełnionych luk w strukturze, o co za tym idzie, różnice w stałych sieciowych arsenków i fosforków.

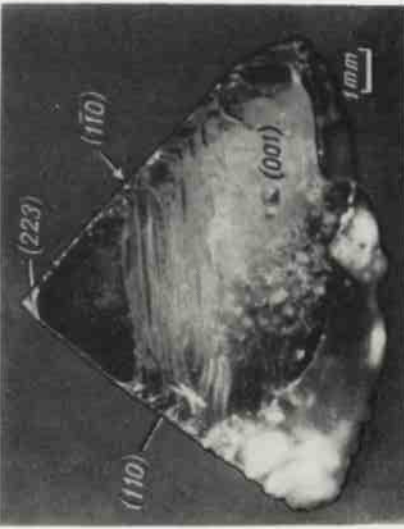
\* Praca przygotowana na Konferencję Naukową nt. „Otrzymywanie i własności fizyczne związków półprzewodnikowych i ich roztworów stałych” /Cetunia, 7-9.X.1975 r./



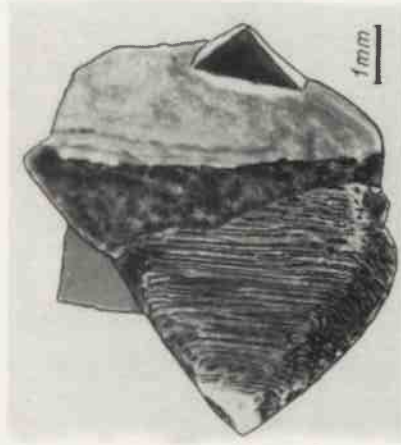
Rys. 5. Monokryształy  $Zn_3P_2$  otrzymane w procesie transportu jodem



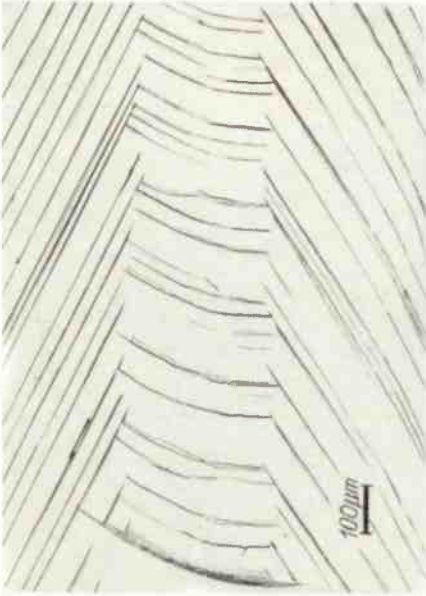
Rys. 4. Monokryształ  $Zn_3P_2$  otrzymany w procesie sublimacji



Rys. 6. Monokryształ  $Zn_3P_2$  otrzymany w procesie sublimacji w atmosferze fosforu



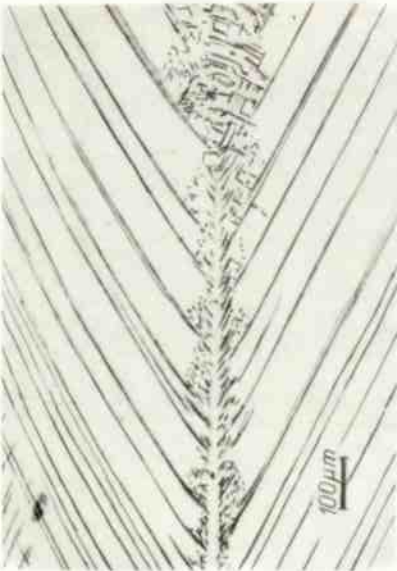
Rys. 7. Kryształ  $Zn_3P_2$  otrzymany w procesie sublimacji przy małym gradiente temperatury



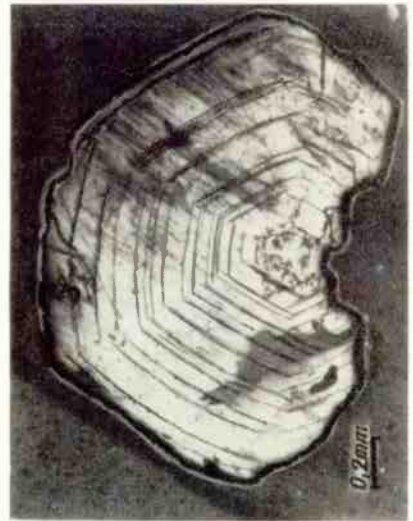
Rys. 9. Przekrój kryształu  $Zn_3P_2$  równoległy do kierunku [021]



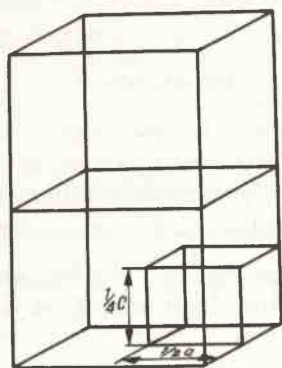
Rys. 11. Przekrój kryształu  $Zn_3F_2$  prostopadły do kierunku [021]



Rys. 8. Przekrój kryształu  $Zn_3P_2$  równoległy do kierunku [021]

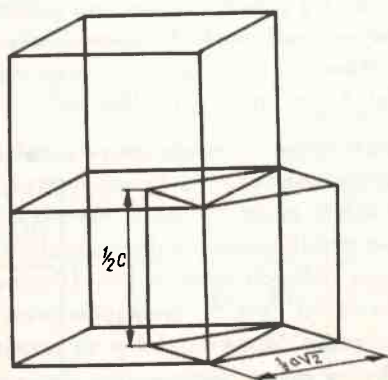


Rys. 10. Przekrój kryształu  $Zn_3P_2$  prostopadły do kierunku [021]



Rys. 1. Komórka elementarna  $Cd_3As_2$  i  $Zn_3As_2$

Komórka elementarna  $Cd_3As_2$  i  $Zn_3As_2$  zawiera 16 mniejszych komórek typu fluorytu /każda mała komórka zawiera 2 niezapełnione luki, których rozkład jest różny dla poszczególnych komórek/. Atomy kadmu i cynku oraz atomy arsenu leżą na przemian w płaszczyznach prostopadłych do osi  $c$  na wysokości  $\frac{n}{6}c$  gdzie  $n=0,2,4,\dots,16$  - dla atomów As i  $n=1,3,5,\dots,15$  - dla atomów Cd lub Zn/. Podczas udokładniania struktury arsenku kadmu Steigmann i Goodyer [5] stwierdzili, że atomy Cd są nieco przesunięte z położeń w idealnej strukturze na odległość około  $0,2 \text{ \AA}$  -  $0,25 \text{ \AA}$  w kierunku najbliższej niezajętej luki. Pozostałe atomy są odchylone od idealnych położeń na odległość nie większą niż  $0,05 \text{ \AA}$ . Stosunek stałych sieciowych  $c/a$  jest bliski 2.



Rys. 2. Komórka elementarna  $Cd_3P_2$  i  $Zn_3P_2$

W komórkach elementarnych  $Cd_3P_2$  i  $Zn_3P_2$  podstawowym elementem struktury jest znów mniejsza komórka typu fluorytu. Komórki elementarne fosforów kadmu i cynku mają objętość cztery razy większą od małej komórki. Atomy kadmu i cynku oraz atomy fosforu leżą na przemian w płaszczyznach prostopadłych do osi c na wysokościach równych  $\frac{n}{8} \cdot c$  gdzie  $n=0,2,4,\dots,8$  - dla atomów P i  $n=1,3,\dots,7$  - dla atomów Cd i Zn/, przy czym rozkład niezajętych luk jest inny, niż dla arsenków. Podobnie jak w strukturach wyżej opisanych atomy cynku i kadmu są przesunięte z idealnych położeń na odległość rzędu 0,5 Å. Przesunięcie atomów fosforu jest znacznie mniejsze i wynosi około 0,1 Å. Stosunek stałych sieciowych  $c/a$  jest w przybliżeniu równy  $\sqrt{2}$ .

Oprócz faz  $\alpha$  i  $\beta$  związków typu  $A_3B_2V$  w połączeniach kadmu i cynku z arsenem stwierdzono istnienie faz pośrednich. Są to fazy  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  dla  $Cd_3As_2$  oraz  $\alpha'$  dla  $Zn_3As_2$ .

Informacje o strukturze tych faz oraz temperatury przemian są podane w Tabl. 1. Pietraszko i Łukaszewicz [6], badając przemiany fazowe w  $Cd_3As_2$ , stwierdzili, że faza  $\alpha''$  -  $Cd_3As_2$  ma strukturę krystaliczną, taką samą, jaką podał Stackelberg i Paulus w 1935 roku [1] dla arsenku kadmu w temperaturze pokojowej. W pracy Królickiego [7] wykazano możliwość istnienia tej fazy w temperaturze pokojowej.

## 2. OTRZYMYWANIE ARSENKÓW I FOSFORÓW KADMU I CYNKU

Materiałami wyjściowymi do otrzymywania wyżej wymienionych związków są kadm, cynk, arsen i fosfor. Kadm i cynk oczyszcza się metodą wielokrotnej destylacji w próżni, przy różnicy temperatur około 20-550°C /Cd/ oraz 20-650°C /Zn/. Arsen oczyszcza się poprzez wielokrotną sublimację próżniową. Czysty fosfor otrzymuje się z fosforu białego oczyszczonego przez trójkrotną destylację, który w trakcie kilkudniowego wygrzewania do temp. 350°C przechodzi całkowicie w odmianę czerwoną.

Aparatura do destylacji fosforu przedstawiona w pracy [8] została ukazana na rys.3.

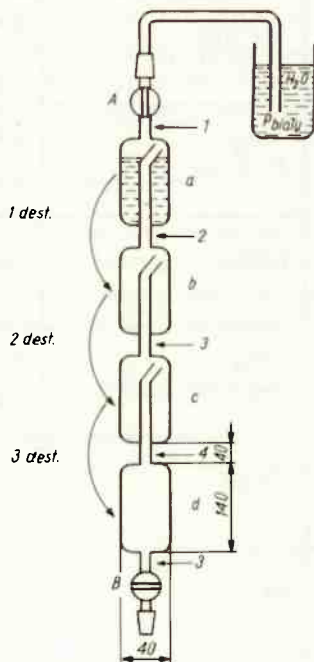
$Cd_3As_2$  i  $Zn_3As_2$  otrzymuje się przez bezpośrednią syntezę z pierwiastków w temperaturze powyżej 800°C dla  $Cd_3As_2$  i powyżej 1100°C dla  $Zn_3As_2$ . Otrzymany polikrystaliczny materiał oczyszcza się przez wielokrotną sublimację próżniową, przy czym stosowany gradient temperatury wynosi około 4°C/cm. Dotychczas nie udało się otrzymać doskonałych monokryształów  $Cd_3As_2$  o dużych rozmiarach. Stwierdzono, że w dużych monokryształach  $Cd_3As_2$  o objętości kilku  $cm^3$ , otrzymanych z fazy gazowej w trakcie schładzania, po przekroczeniu temperatury przejścia fazowego /460-465°C/ struktura monokryształów zostaje zniszczona. Monokryształy takie nie nadają się do wykorzystania w praktyce. Faza  $\alpha$  może istnieć w monokryształach fazy  $\alpha$  w temperaturze pokojowej, gdy jest ona stabilizowana defektami sieci i zanieczyszczeniami. Monokryształy otrzymane przez różnych autorów [9, 10] zawsze wykazywały koncentrację nośników prądu wyższą od  $10^{17} cm^{-3}$ . W świetle przeprowadzonych prób wydaje się, że za tak wysoką koncentrację odpowiedzialne są przejścia fazowe. Lovett [11] otrzymał monokryształy  $Cd_3As_2$  w rurze kwarcowej w atmosferze argonu. Monokryształy  $Cd_3As_2$  miały kształt płytek o grubości kilku mikronów i wyrastały w strefie o temperaturze 335°C - 380°C. Koncentracja nośników prądu w tych płytkach osiągała wartość  $10^{17} cm^{-3}$ .

DANE DOTYCZĄCE STRUKTURY ZWIĄZKÓW  $A_3^{II}B_2^V$

Faza i temperatura przemiany	Typ sieci	Grupa przestrzenna	Stałe sieciowe	Liczba atomów w komórce
$\alpha$ -Zn <sub>3</sub> As <sub>2</sub> at 300 K	tetragonal body-centred	$4_1$ $I \frac{1}{a} cd$	a=11.7786 c=23.6432	160
$\alpha'$ -Zn <sub>3</sub> As <sub>2</sub> at 457 K	tetragonal primitive	P4 <sub>2</sub> nbc	a=11.8126 c=23.6812	160
$\beta$ -Zn <sub>3</sub> As <sub>2</sub> at 945 K	cubic face-centred	Fm3m	a=5.9481	2
$\alpha$ -Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub> at 300 K	tetragonal body-centred	$4_1$ $I \frac{1}{a} cd$	a=12.6461 c=25.4378	160
$\alpha'$ -Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub> at 503 K	tetragonal primitive	P4 <sub>2</sub> nbc	a=12.6848 c=25.4887	160
$\alpha''$ -Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub> at 748 K	tetragonal primitive	$4_2$ P $\frac{1}{n} mc$	a=9.0364 c=12.6606	40
$\beta$ -Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub> at 868 K	cubic face-centred	Fm3m	a=6.4033	2
$\alpha$ -Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> at 300 K	tetragonal primitive	$4_2$ P $\frac{1}{n} mc$	a=8.097 c=11.45	40
$\beta$ -Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> at 1053 K	cubic face-centred	Fm3m	a=5.82	10
$\alpha$ -Cd <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	tetragonal primitive	P4 <sub>2</sub> /nmc	a=8.746 c=12.28	40

Fosforki, podobnie jak arsenki, otrzymuje się w bezpośredniej syntezie z pierwiastków w fazie gazowej. Reakcję przeprowadza się w zamkniętych ampułkach kwarcowych w dwustrefowym piecu elektrycznym przy różnicy temperatur 420–1060° C dla  $Zn_3P_2$  i 420–650° C dla  $Cd_3P_2$ . Ponieważ związki te charakteryzują się wysoką prężnością par, daje się więc łatwo sublimować. Haacke i Castellion [12] otrzymali monokryształy  $Cd_3P_2$  o długości do 20 mm i przekroju 5 mm<sup>2</sup> na drodze sublimacji w atmosferze P, Mg, J i S. Natomiast Bishop i Moore [15] otrzymali monokryształy w procesie transportu wodorem.

Autorzy niniejszej pracy otrzymali kilka rodzajów kryształów  $Zn_3P_2$ , różniących się między sobą kierunkami wzrostu. W procesie sublimacji otrzymywano kryształy o kształcie słuca heksagonalnego i zakończonych trój- lub sześciokątną piramidą szczytową o kierunku wzrostu [21] /rys. 4/. Jeśli sublimacja była prowadzona w nadmiarze fosforu, otrzymywano płytki monokrystaliczne /rys. 6/. Podobne płytki otrzymywano w procesie transferu jodem /rys. 5/. Największe kryształy otrzymywano w procesie sublimacji w bardzo małym gradiencie temperatury /0,8° C/cm - rys. 2/. W celu zbadania defektów struktury kryształów o kierunku wzrostu [021] przecinano je prostopadłe i równoległe do kierunku [021], po czym trawiono chemicznie i obserwowano wytrawione figury pod mikroskopem optycznym.



Rys. 3. Schemat aparatury do destylacji fosforu

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na rysunku 8 przedstawiono przekrój równoległy do osi wzrostu kryształu, przecinający dokładnie środek kryształu, natomiast rys. 9 przedstawia ten sam przekrój, lecz nie przechodzący przez środek. Widoczne na nich szeregi równoległych linii ujawniono w wyniku trawienia chemicznego w nasyconym roztworze kwasu cytrynowego w 30%  $H_2O_2$ . Linie te są śladami płaszczyzn równoległych do piramidy szczytowej. W środku kryształu o dużych rozmiarach istnieje obszar wyraźnie odgraniczony, o mniejszej gęstości dyslokacji, zwany dalej rdzeniem. Rdzeń jest dobrze widoczny na przekroju prostym do kierunku wzrostu /rys. 10/. Posiada on kształt sześcioramiennej gwiazdy o rozmiarach około 200  $\mu m$ . Płaszczyznami równoległymi do piramidy odpowiadają w przekroju prostym ślady w postaci koncentrycznych sześciokątów, wewnątrz których znajduje się rdzeń. W środku rdzenia, w wyniku trawienia, otrzymano linie przecinające się pod kątem  $70^\circ$ . Linii tych poza rdzeniem nie obserwowano /rys. 11/. Kierunek wzrostu kryształu  $[021][111]$  w układzie pseudoregularnym jest równoległy do pseudotrójkrójnej osi symetrii. Zdjęcia rentgenowskie, wykonane metodami obracanego kryształu i Weissenberga, potwierdziły istnienie trójkrójnej osi symetrii, równoległej do osi wzrostu kryształu. Jednocześnie sześciokątny kształt kryształu i trójścienna piramida szczytowa potwierdza istnienie trójkrójnej osi symetrii. Występowanie linii przecinających się pod kątem  $70^\circ$  na płaszczyźnie  $[111]$  układu pseudoregularnego jest sprzeczne z symetrią. Sprzeczność tę można wytłumaczyć odchyleniem kierunku wzrostu od reszty kryształu. Zdjęcia Lauego wykazywały istnienie trójkrójnej osi symetrii, jednak równocześnie występowały refleksy, których nie można było przyporządkować tej orientacji. W związku z małymi rozmiarami rdzenia nie udało się określić osobno orientacji rdzenia i otaczającego materiału. Przyczyna powstania wyżej wymienionych linii w środku rdzenia pozostała niezupełnie wyjaśniona. Możliwe jest, że ten defekt został spowodowany przez obce atomy lub wakanse. Występowanie tego rodzaju defektu, ujawniono w trakcie trawienia chemicznego w postaci jamek trawienia, ułożonych na przecinających się liniach, zaobserwowano w granatach [14]. Za przyczynę powstawania linii równoległych do ścian bocznych autorzy uważają dwa dopełniające się procesy: fluktuacje temperatury i fluktuacje składu. Jak wykazały badania nad mikroniejednorodnościami w monokryształach [15] szybkość wzrostu nie jest stała w czasie. Fluktuacje temperatury no powierzchni wzrostu powodują zmienny strumień kondensującego materiału. Wiąże się z tym nierównomierny rozkład domieszek i, jak stwierdzono w [16], okresowe, niewielkie zmiany stechiometrii. W niedomieszkowanych kryształach otrzymywanych przez autorów, analiza powierzchni za pomocą mikroskopy rentgenowskiej wykazała odstępstwa od stechiometrii w granicy błędów aparatury. Dlatego też za główny powód występowania tych defektów autorzy przyjęli istnienie pola naprężeń w trakcie ochładzania kryształu. Tego typu defekty, zwane w literaturze striacjami, obserwowano w wielu monokryształach [17, 18]. Reasumując, można stwierdzić, że defekty występujące w otrzymanych monokryształach wynikają z minimalnych zmian parametrów technologicznych w procesie wzrostu kryształów. Wyeliminowanie tych zakłóceń jest niemożliwe, można natomiast tak regulować proces technologiczny, aby wahania tych parametrów miały minimalny wpływ na doskonałość otrzymywanych monokryształów.



## Literatura:

1. Stackelberg M., Paulus R.: Z. physik. chem. B28 427, 1935
2. Żdanowicz W.: Fizykochemia Ciała Stałego, Warszawa. PAN 1967 str. 75
3. Żdanowicz W., Żdanowicz L.: Semiconducting compounds of A<sup>II</sup>B<sup>V</sup>. Group Annual Review of Material Science 5, 301, 1975
4. Żdanowicz L.: Solid State Electronics 11, 429, 1968
5. Steigmann G. A., Goodyear J.: Acta Cryst. B24, 1062, 1968
6. Pietraszko A., Łukaszewicz K.: Phys. stat. sol. /a/ 18, 723, 1973
7. Królicki F.: Dissertation. Polytechn. Inst. Wrocław 1972
8. Wojakowski A., Dissertation. Polytechn. Inst. Wrocław 1963
9. Trzebiatowski W., Żdanowicz W., Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. sci. chim. 8(9), 511, 1960
10. Rosenberg A. J., Harmon T. C.: J. Appl. Phys. 30, 1621, 1959
11. Lovett D. R.: J. Mater. Sci. 7, 388, 1972
12. Haacke G., Castellion G. A.: J. Appl. Phys. 35, 2484, 1964
13. Bishop G. S., Moore W. J., Swiggard E. M.: Appl. Phys. Lett. 15, 1, 1969
14. Miller D. C., J. Electrochem. Soc 120, 678, 1973
15. Camp. R.; J. Appl. Phys. 25, 1954, 459
16. Witt A. F., Lichtensteiger N., Gatos H. C.: J. Electrochem. Soc. 120, 119, 1973
17. Lefauchaux F.: J. Crystal Growth 13/14, 272, 1972
18. Belt R. F., Puttback R. C., Lepore D. A.: J. Crystal Growth 13/14, 268, 1972