

CZU 621.311.592

OBTINEREA ȘI ANALIZA STRUCTURALĂ A COMPUȘILOR STRATIFICAȚI $Zn_xIn_2S_{3+x}$

Efim Aramă, Sergiu Bajura

(Universitatea de Stat de Medicină și Farmacie „Nicolae Testemițanu”)

În articol sînt expuse unele rezultate despre prepararea monocristalelor $Zn_xIn_2S_{3+x}$. Se descriu condițiile și parametrii de creștere pe baza instalației SDO cu stabilizator de temperatură "Repid". Se prezintă rezultatele analizei structurale cu raze X a rețelei cristaline a trei politipi de $Zn_2In_2S_4$ și a analogilor lor.

Actualitatea

Progresul tehnico-științific din ultimele decenii ale secolului XX se datorează într-o măsură considerabilă realizărilor științifice din domeniul semiconductorilor și a dispozitivelor elaborate pe baza lor. Interesul considerabil față de compușii semiconductori complecși se explică prin posibilitatea preparării materialelor cu proprietăți prestabilite. Evoluția științei despre studierea proprietăților materialelor și a fizicii noilor compuși semiconductori a impulsionat crearea aparatelor optoelectronice, a fizicii heterolaserilor și a structurilor varicon, a tehnicii laser, a fibrelor optice.

Utilizarea materialelor semiconductoare complexe permite obținerea semiconductorilor cu bandă interzisă largă și oferă posibilitatea modificării caracteristicilor lor optice și fotoelectrice, fapt care are o importanță deosebită atît pentru studiile fundamentale, cît și pentru aplicațiile practice. Din categoria semiconductorilor cu perspectivă fac parte și compușii formați în secțiunea $A^{II}C^{VI}-B_2^{III}C_3^{VI}$, inclusiv cei de tipul $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, cristalele stratificate ($Zn_xIn_2S_{3+x}$, $x=1-5$) cu vacanțe stoechiometrice în rețeaua cristalină.

Pentru aplicațiile practice au o importanță majoră proprietățile valoroase ale acestor compuși, ca de exemplu, luminescența intensivă [1], fotosensibilitatea înaltă, îndeosebi în partea vizibilă și ultravioletă (UV) a domeniului spectral, stabilitatea la radiații [2, 3, 4].

Tehnica de preparare a monocristalelor

Metoda folosită pentru prepararea monocristalelor tioindaților de zinc și a analogilor lor, reacțiile chimice posibile, instalațiile utilizate pentru prepararea multor compuși semiconductori, inclusiv $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, au, de obicei, un caracter comun. În procesele tehnologice experimentale de obținere a cristalelor din faza gazoasă s-a folosit metoda transportului chimic, utilizîndu-se iodul în calitate de agent de transport. După rezultatele obținute și avantajele de creștere, această metodă s-a dovedit a fi cea mai eficientă din

punct de vedere tehnologic pentru materialele cercetate. Pentru compușii ce manifestă politipism în structura cristalină, metoda cristalizării din fază gazoasă permite prepararea monocristalelor la temperaturi relativ joase.

Tehnologia obținerii monocristalelor $ZnIn_2S_4$, $Zn_2In_2S_5$ și $Zn_3In_3S_6$ și a analogilor lor este elaborată pentru containere de cuarț în formă de fiole cu lungimea 150 mm și diametrul 1,6-2,20 mm. Masa totală a componentelor chimice luate în proporție stoichiometrică se încadrează în mărime de 2-4 g, concentrația agentului de transport fiind 4-5 mg. Presiunea remanentă în containere nu depășea 10^{-6} mm Hg [5].

Procesul tehnologic de evaporare și cristalizare s-a realizat în instalația cu trei secțiuni de tip „SDO” produsă în serie cu stabilizator de temperatură „Repid”. Repartizarea gradientului de temperatură de-a lungul containerului este prezentată în fig. 1. Folosirea acestei instalații cu modul ales de amplasare a containerelor prezintă avantaje prin faptul că procesul decurge concomitent în șase fiole.

Principala realizare tehnologică constă în faptul că, spre deosebire de metodologia generală, s-a reușit să se cumuleze reacțiile de sinteză și creștere a monocristalelor într-un singur ciclu tehnologic, efectuându-se simultan câteva experimente. În fiolă se introduceau elementele inițiale ultrapure cu stoechiometria și cantitatea agentului de transport prestabilite. Transportul substanțelor cu ajutorul iodului din zona fierbinte (T_1) în zona de creștere (T_2) (fig.1) se realiza neîntrerupt, deoarece în aceste zone existau condiții de echilibru diferite. În zona cu temperatura T_1 se formau calcogenizi în stare gazoasă, care erau transportați în zona cu temperatura T_2 , unde aveau loc reacțiile de cristalizare a cristalelor (condițiile de preparare a monocristalelor, grupa spațială și impuritățile conținute în elementele chimice sînt prezentate în tabelele 1 și 2).

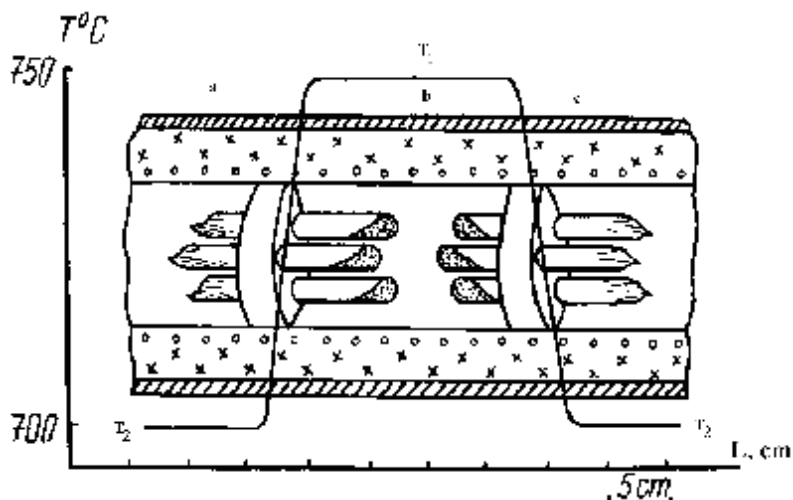


Fig. 1. Repartizarea temperaturilor în cuptorul cu trei secțiuni (a; b și c) în procesul de creștere a monocristalelor $Zn_xIn_2S_{3+x}$.

Temperaturile erau alese astfel, încât să se obțină cristale omogene după structură și modificarea politipică necesară. Este cunoscut prognosticul formării unor compuși noi pe baza $Zn_xIn_2S_{3+x}$ ($x=1, 2, 3$) cu substituirea cationilor [6]. Pe baza analizei variației parametrilor caracteristici pentru atomii metalelor din subgrupa III a sistemului periodic – In, Ga, Al, Br – s-a prognozat posibilitatea preparării unor familii noi de astfel de compuși. S-a reușit să se realizeze acest pronostic pe cale experimentală. Au fost obținute minimum două familii de compuși pe baza $x=1$ și $x=3$. În plus, prin substituirea unui atom de indiu cu galiu sau aluminiu, s-au obținut compuși cu bandă interzisă mai largă: Zn_3InGaS_6 și Zn_3InAlS_6 .

Rezultatele obținute și analiza lor

Monocristalele obținute aveau fațete naturale de oglindă cu aria suprafeței 0,7-1,0 cm^2 și grosimea $20\div 100 \mu$, iar în cazuri mai rare pînă la 2 mm. Toți compușii polisulfizi cresc în formă de lamele hexagonale transparente la lumină. Analiza prin metoda izotopică a demonstrat prezența în cristale a iodului, concentrația lui fiind $(3,0-7,5)\cdot 10^{18} cm^{-3}$.

Tabelul 1.

Condițiile de preparare a sulfizilor stratificați, grupa spațială și conținutul impurităților ce se conțin în componente inițiale.

Compusul (politipul)	Temperatura, K		Grupa spațială	Conținutul impurităților ce influențează calitatea cristalelor
	T_1	T_2		
$ZnIn_2S_4$ (III)	1020	970	R3m	$5\cdot 10^{-4}$ (Pb, Fe, Sb, Al, Ni, Bi)
$ZnIn_2S_4$ (II)a	1015	975	$P\bar{3}m1$	
$CdInGaS_4$	1170	970	R3m	
$CoInGaS_4$ (I)	1150	1070	$R\bar{3}m1$	$2\cdot 10^{-5}$ (Hg, Cd)
$Zn_3In_2S_6$ (I)	1090	1050	$R\bar{3}m1$	
Zn_3InGaS_6	1150	1110	$P6_3mmc$	$5\cdot 10^{-5}$ (P, Cl, As)
Zn_3InAlS_6	1240	1170	$P6_3mmc$	
$Zn_2In_2S_5$	1060	1020	R3m	$5\cdot 10^{-5}$ (Tl, Zn, Ca, B)
Cd_3InGaS_6	1120	1090	hexagonală	

Parametrii de creștere optimală se aproximează prin calcule, aplicîndu-se expresiile analitice pentru starea de echilibru și viteza de transport și se verifică experimental. În absența constantelor caracteristice pentru compușii multicompenți, parametrii se aleg empiric. În rezultatul analizei datelor experimentale s-au ales următoarele reguli de selecție a condițiilor de creștere a cristalelor:

- viteza de transport nu trebuie să depășească viteza creșterii cristalelor în procesul inițierii lor;
- la alegerea temperaturii de cristalizare să se țină cont de polimorfism;

- în scopul eliminării creșterii policristaline, spațiul zonei de cristalizare trebuie să fie mai mare;
- pentru creșterea omogenă a cristalelor este necesară menținerea unei distribuiri uniforme a temperaturii în zona de cristalizare;
- când transportul se efectuează prin difuzie, cresc monocristale cu fețe perfecte;
- la utilizarea fiolelor cu secțiune mare, diferența de temperaturi dintre temperatura zonei de evaporare și cea de cristalizare trebuie să fie mică;
- alegerea reușită a condițiilor de transport are ca rezultat creșterea cristalelor ce corespund stoechiometriei inițiale a compusului.
- un rezultat relevant și convingător reprezintă politipii I-III ai tiondaților de zinc $ZnIn_2S_4$ pentru care s-a cercetat structura cristalină (fig. 2).

Structura rețelei elementare este descrisă pe baza împachetării compacte a anionilor și se divizează în pachete cu mai multe straturi legate între ele prin interacțiunea Van der Waals. Cationii sînt situați atît în golurile tetraedrice T, cît și în cele octaedrice O [5]. Cel mai cunoscut reprezentant al acestei familii este compusul $ZnIn_2S_4$ existent în numeroase forme politipice, care în calitate de fragment structural de bază conține pachetul S-ZnS-In_T-S-Zn_T-S. În toate modificările politipice, rețeaua octaedrică O este situată între două rețele tetraedrice legate cu prima prin vîrfurile comune, această regulă fiind valabilă și pentru compuşii $Zn_2In_2S_5$ și $Zn_3In_2S_6$.

Tabelul 2.

Condițiile de preparare a sulfizilor stratificați, grupa spațială și conținutul impurităților ce influențează proprietățile fizice ale cristalelor

Compusul (politipul)	Temperatura, K		Grupa spațială	Conținutul impurităților ce influențează calitatea cristalelor
	T_1	T_2		
$ZnIn_2S_4$ (III)	1020	970	R3m	$5 \cdot 10^{-4}$ (Pb, Fe, Sb, Al, Ni, Bi)
$ZnIn_2S_4$ (II)a	1015	975	$P\bar{3}m1$	
$CdInGaS_4$	1170	970	R3m	
$CoInGaS_4$ (I)	1150	1070	$R\bar{3}m1$	$2 \cdot 10^{-5}$ (Hg, Cd)
$Zn_3In_2S_6$ (I)	1090	1050	$R\bar{3}m1$	
Zn_3InGaS_6	1150	1110	$P6_3mmc$	$5 \cdot 10^{-5}$ (P, Cl, As)
Zn_3InAlS_6	1240	1170	$P6_3mmc$	
$Zn_2In_2S_5$	1060	1020	R3m	$5 \cdot 10^{-5}$ (Tl, Zn, Ca, B)
Cd_3InGaS_6	1120	1090	hexagonală	

Ținînd cont de coordonarea diferită a atomilor de indiu, se poate face concluză că compusul $ZnIn_2S_4$ conține trei tipuri de cationi. Consecutivitatea dislocării cationilor în toate pachetele, de obicei, este aceeași, dar există și politipul de simetrie centrală $ZnIn_2S_4$ (IIa) cu consecutivitatea simetriei de reflexie a

aranjării straturilor de cationi în două pachete ale celulei elementare: ... Zn – In_T – S – Zn_T – S ...

În cazul compușilor $Zn_2In_2S_5$ și $Zn_3In_2S_6$, structura se modifică parțial. Pentru $Zn_2In_2S_5$, rețeaua T cu cationi In_T se îndepărtează de rețeaua O și în pachet are loc următoarea consecutivitate a straturilor de atomi: S-Zn_T-S-In_O-S-Zn_T-S-In_T-S. În rețeaua compusului $Zn_3In_2S_6$ are loc o repartizare statistică a cationilor Zn_T și In_T, iar structura pachetelor este dată de consecutivitatea:

$$S \frac{Zn_T + In_T}{2} S Zn_T S In_O S Zn S \frac{Zn_T + In_T}{2} S.$$

Structura este central simetrică.

Centrele de inversie se află în centrele golurilor octaedrice și în centrele octaedrelor rețelei O. Perioada *C* a acestor monocristale stratificate se exprimă prin formula $C=P(X+3n)C_0$, unde *P* - numărul pachetelor în celula elementară, *X*- compusul, *n*=1, $C_0=3,1 \text{ \AA}$ - distanța dintre straturile sulfului de-a lungul axei *C*. S-a constatat că Zn_3InGaS_6 și Zn_3InAlS_6 , de asemenea, se cristalizează

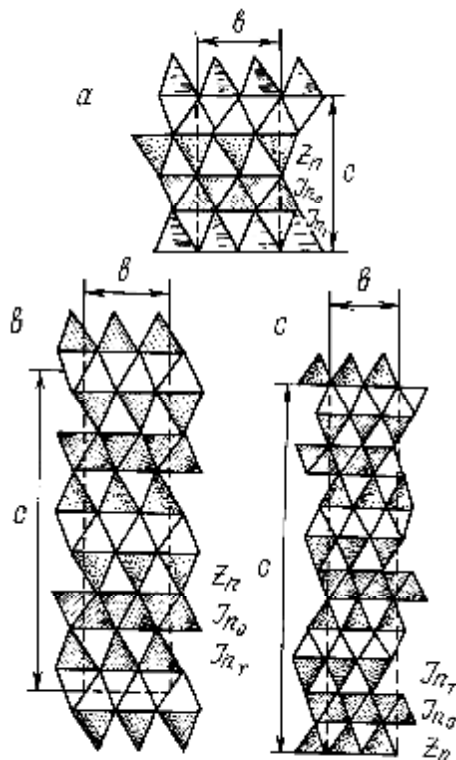


Fig. 2. Proiecția structurii modificațiilor politipice ale compusului $ZnIn_2S_4$ cu un (a), două (b) și trei (c) pachete pe planul (2110).

în celula elementară hexagonală stratificată cu perioadele rețelei $a=15,45 \text{ \AA}$ și $c=12,45 \text{ \AA}$. În golurile T și O ale împachetării compacte ale atomilor de sulf sînt incorporați cationi ai atomilor de Zn, In, Ga și Al. Gradul de ordonare depinde mult de monotonia procesului de răcire pînă la temperatura de cameră

a eșantioanelor. Luînd în considerație valoarea razelor ionice ale elementelor, se poate concluziona că cationii In^{3+} ocupă rețeaua O, cationii Zn^{2+} , Ga^{2+} și Al^{3+} sînt disponibili să se situeze atît în golurile O, cît și în golurile T. Distanțele medii In-S și Ga-S sînt egale respectiv cu 2,3 și 2,1 Å, iar distanța In-S în mediul octaedric al atomilor de indiu – 2,6 Å [7, 8, 9].

Pe baza analizei structurale cu raze X, s-a constatat că lamelele monocristaline a compușilor nominalizați sînt mărginite de planele $(01\bar{1}0)$ și (0001) . Cea mai mare viteză de creștere este caracteristică pentru planul $(2\bar{1}\bar{1}0)$.

Concluzii

Au fost elaborate condițiile de creștere a monocristalelor polisulfide prin metoda transportului chimic. S-au stabilit structurile cristaline $ZnIn_2S_4$ (II, III) și $Zn_3In_2S_6$ (I) și a familiei de sulfizi izovalenți pe baza lor. Toți compușii studiați au o structură stratificată. S-au determinat caracteristicile de creștere și specificul defectelor. Datele obținute servesc ca bază pentru interpretarea particularităților caracteristicilor fizice.

Bibliografie

1. Arama, E. *Luminescence of Mn in $ZnIn_2S_4$ (III)* // Anale Stiințifice ale Universității de Stat din Moldova. Seria “Științe fizico-matematice“, Chișinău, 2000, p. 159-162.
2. Aramă, E. *Recepționarea ultravioletului cu detectori pe sulfizi stratificați* // Intellectus, Chișinău, nr.4, 1999, p.72-75.
3. Zhitari, V.F., Moldovyan, N.A., Arama, E.D., Radautsan, S.I. *Short – Wavelength radiation detection on the of layered sulphides* // XV Annual Semiconductor Conference “CAS`92”, Sinaia, Romania, 1992, p.267-270.
4. Гальчинецкий, Л.Б., Кошкин, В.М., Кумаков, В.М. и др. *Эффект радиационной устойчивости полупроводников со стехиометрическими вакансиями* // Физика Твёрдого Тела, 1972, т.14, № 2, с. 646-648.
5. Aramă, E. Note nepublicate.
6. Доника, Ф.Г., Житарь, В.Ф., Радауцан, С.И. *Полупроводники системы $ZnS-In_2S_3$* , Кишинев, Штиинца, 1980, 150 с.
7. Арама, Е.Д., Житарь, В.Ф., Назаров, М.В. и др. *Получение и люминесцентно-топографическая диагностика $ZnIn_2S_4$* // VII Всесоюзная конференция по росту кристаллов, Москва, 1988, №1, с. 144-145.
8. Житарь, В.Ф., Арама, Е.Д., Мачуга, А.И. и др. *Влияние специфики кристаллической структуры $ZnIn_2S_4$ на оптическое поглощение* // Всесоюзная конференция по структуре полупроводников, Воронеж, 1989, с.8.

9. Abramova, T.V., Arama, E.D., Bazacutsa V.A. et al. *Recombination effects in g-quanta irradiated ZnIn₂S₄(III)* // Proceedings of the 8th international conference on ternary and multinary compounds, Kishinev, 1990, v.1, p. 405-408.

THE OBTAINING AND STRUCTURAL ANALYSIS OF THE FILM COMPOUNDS Zn_xIn₂S_{3+x}

Efim Aramă, Sergiu Bajura

(State University of Medicine and Pharmacy "Nicolae Testemițanu")

The paper presents some results about preparation of Zn_xIn₂S_{3+x} monocrystals. The conditions and parameters of growing on the basis of installation SDO with the temperature stabilizer „Repid” are described. The X rays results of structural analysis of crystalline structure of three polytypes of Zn₂In₂S₄ are presented.

Prezentat la redacție la 14.12.06

CZU621.315.592

SPECTRELE VIBRAȚIONALE ÎN INFRAROȘU ALE REȚELEI CRISTALINE A COMPUȘILOR SEMICONDUCTORI Zn_xIn₂S_{3+x}

Efim Aramă

(Universitatea de Stat de Medicină și Farmacie „Nicolae Testemițanu”)

Sînt studiate spectrele de reflexie a monocristalelor ZnIn₂S₄, Zn₂In₂S₅, Zn₃In₂S₆ în domeniul infraroșu (IR) și interpretate vibrațiile conform simetriei cristalelor. Se determină componentele longitudinale și transversale la divizarea fononilor, durata de existență a fononilor și forțele vibratorilor. Se explică particularitățile ce se manifestă în spectrele vibraționale de reflexie prin poziția structurală diferită pe care o ocupă atomii de Zn și In în golurile din împachetarea tetraedrică și octaedrică în toți compușii menționați.

Introducere

Calculul riguros al dinamicii rețelei cristaline este dificil din punct de vedere matematic și a fost realizat doar pentru cristale simple, care au un număr mic de atomi și simetrie perfectă a celulei primitive. Sînt cunoscute cîteva lucrări în care s-a calculat dinamica rețelei pentru cristalele NaCl, CsI [1], iar prelucrarea spectrelor a confirmat structura lor cubică [2, 3]. În ultimii ani se cercetează intensiv dinamica rețelei cristaline a materialelor semiconductoare stratificate. Pentru structuri mai complexe decît cele cubice, calculele nu s-au efectuat din cauza gradului mare de complexitate al acestora. S-a presupus însă [2] că particularitățile esențiale ale spectrului fononilor se