

УДК 548.3;548.4

РАСЩЕПЛЕНИЕ ПОЛИЭДРА ХАЛЬКОПИРИТА В ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ТЕТРАЭДРЕ Zn–Cd–Ge–As

© 2020 г. Г. Д. Нипан¹, *, А. Н. Аронов¹¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nipan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 13.06.2019 г.

После доработки 20.08.2019 г.

Принята к публикации 04.09.2019 г.

На основе существующих фрагментарных экспериментальных данных построена изотермическая субсолидусная концентрационная диаграмма системы Zn_3As_2 – Cd_3As_2 –Ge–As. Выделены фазы, участвующие в стабильных равновесиях с твердым раствором со структурой халькопирита. Представлена непротиворечивая модель расщепления фазового объема халькопирита на полиэдры $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ ($0 \leq x < 1$) и $Cd_{1-y}Zn_yGeAs_2$ ($0 \leq y < 1$) в тетраэдре Zn–Cd–Ge–As. Построено сечение тетраэдра Zn–Cd–Ge–As плоскостью 25 ат. % Ge.

Ключевые слова: фазовые равновесия, твердые растворы**DOI:** 10.31857/S0002337X20020141

ВВЕДЕНИЕ

Соотношение Zn/Cd в полупроводниковых халькопиритах $(Zn,Cd)GeAs_2$ определяет их структурные и электрические свойства [1]. Несмотря на изоморфизм, $ZnGeAs_2$ и $CdGeAs_2$ не образуют неограниченные твердые растворы [2, 3], инконгруэнтно сублимируются [4, 5], и их смешанные расплавы при охлаждении склонны к стеклообразованию [6, 7]. Наряду с ограниченными твердыми растворами на основе $ZnGeAs_2$ и $CdGeAs_2$ [2, 3] в системе Zn–Cd–Ge–As присутствуют ограниченные твердые растворы на основе $ZnAs_2$ и $CdAs_2$ [8]. Неограниченный твердый раствор α – $(Zn,Cd)_3As_2$ с тетрагональной структурой претерпевает полиморфные превращения: выше 600°C становится кубическим β – $(Zn,Cd)_3As_2$, а ниже 470°C распадается на ряд ограниченных твердых растворов (α , α' , α'') [9, 10].

Сведения о фазовых равновесиях в системе Zn–Cd–Ge–As ограничиваются p – T – x -диаграммами (p – давление, T – температура, x – состав) составляющих бинарных систем, p – T – x – y -диаграммой Cd–Ge–As (y – вторая координата состава) [4, 5, 11] и квазибинарными или политермическими T – x -диаграммами $ZnGeAs_2$ – $CdGeAs_2$ [2, 3], $ZnAs_2$ – $CdAs_2$ [8], Zn_3As_2 – Cd_3As_2 [9], $ZnAs_2$ –Ge [12], Zn_3As_2 – $CdAs_2$ и $ZnAs_2$ – Cd_3As_2 [13].

Целью настоящей работы явилось построение фазовой изотермической субсолидусной концентрационной диаграммы системы Zn–Cd–Ge–As

и полиэдров твердых растворов со структурой халькопирита на основе $CdGeAs_2$ и $ZnGeAs_2$.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В системе Zn–Cd–As существуют три стабильных пятифазных равновесия с участием пара. На основе бинарной эвтектики Zn–Cd (266°C, 24.4 ат. % Zn), подобно вырожденной эвтектике в системе Zn–ZnTe–CdTe–Cd [14], образуется инвариантное равновесие $S_Z S_C S_{32} LV$ для Zn– Zn_3As_2 – Cd_3As_2 –Cd (S_Z , S_C и S_{32} – кристаллические фазы на основе Zn, Cd и твердого раствора $(Zn,Cd)_3As_2$; L – расплав, V – пар). В результате исследования системы Zn_3As_2 – $ZnAs_2$ – $CdAs_2$ – Cd_3As_2 [8, 13] определены температура (590°C) и состав расплава (9 ат. % Zn, 26 ат. % Cd, 65 ат. % As) для эвтектического равновесия $S_{32} S_{Z12} S_{C12} LV$ (S_{Z12} и S_{C12} – кристаллические фазы на основе $ZnAs_2$ и $CdAs_2$). Эвтектический характер граничных бинарных систем для $ZnAs_2$ –As– $CdAs_2$ позволяет оценить температуру (~600°C) и состав расплава (9 ат. % Zn, 15 ат. % Cd, 76 ат. % As) для инвариантного равновесия $S_{Z12} S_{C12} S_A LV$ (S_A – кристаллическая фаза на основе As).

Инвариантным равновесиям системы Cd–Ge–As [4, 5, 11] отвечают следующие температуры и составы расплава: $S_C S_{Ge} S_{C32} LV$ (320°C); $S_{Ge} S_{C32} S_{C112} LV$ (640°C; 41 ат. % Cd, 18 ат. % Ge, 41 ат. % As); $S_{C32} S_{C12} S_{C112} LV$ (594°C; 35 ат. % Cd,

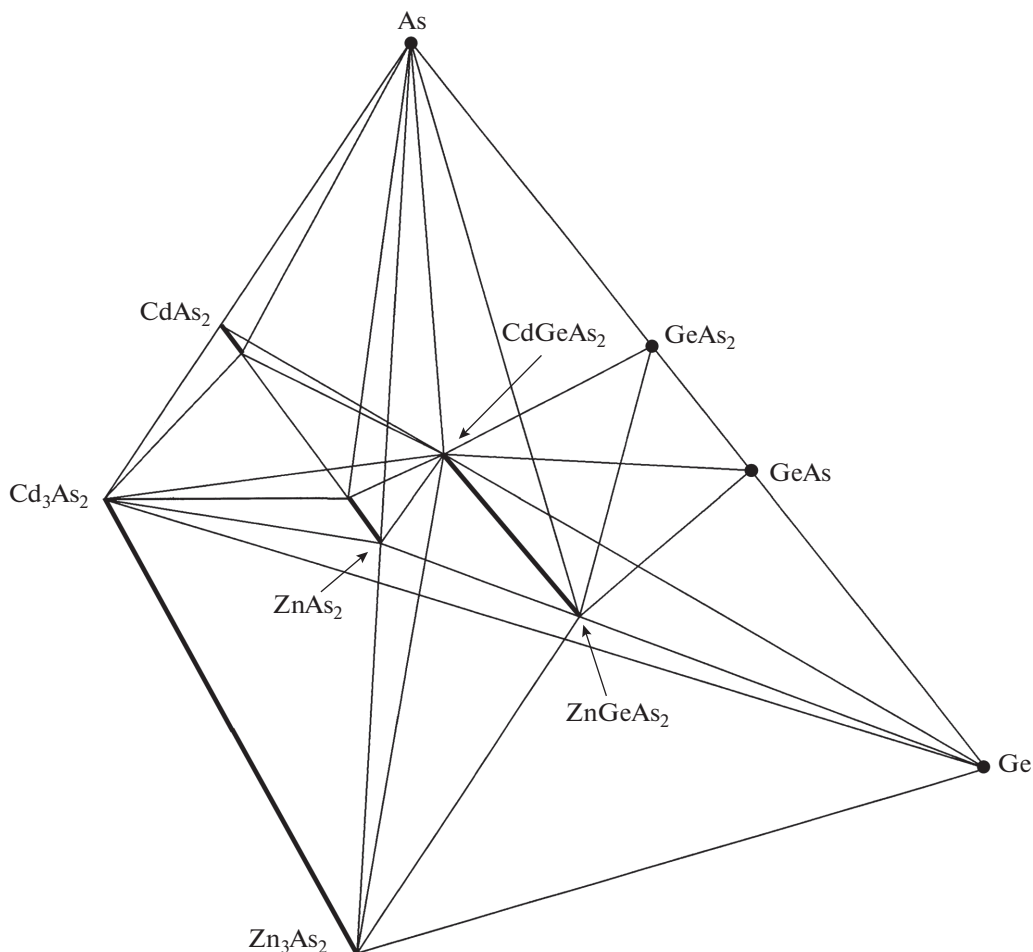


Рис. 1. Фазовая изотермическая субсолидусная концентрационная диаграмма системы Zn_3As_2 – Cd_3As_2 – Ge – As .

7 ат. % Ge , 58 ат. % As); $S_{Ge}S_{11}S_{C112}LV$ ($647^\circ C$; 20 ат. % Cd , 32 ат. % Ge , 48 ат. % As); $S_{11}S_{C112}S_A LV$ ($612^\circ C$; 18 ат. % Cd , 21 ат. % Ge , 61 ат. % As) и $S_{C112}S_{C12}S_A LV$ ($597^\circ C$; 20 мол. % Cd , 32 мол. % Ge , 48 мол. % As), где S_{Ge} , S_{C32} , S_{C12} , S_{C112} и S_{11} – кристаллические фазы на основе Ge , Cd_3As_2 , $CdAs_2$, $CdGeAs_2$ и $GeAs$. При тензиметрическом исследовании тройной системы Cd – Ge – As не обнаружены стабильные равновесия с участием $GeAs_2$, расплава и пара [11]. Стабильное существование кристаллических фаз Cd_2GeAs_4 [15] и $Zn_2Ge_{11}As_4$ [12], полученных в рамках изучения квазибинарных систем $CdGeAs_2$ – $CdAs_2$ [15] и Ge – $ZnAs_2$ [12, 16], вызывает вопросы. При наличии легколетучих компонентов As , Cd и Zn фазовые превращения с участием расплава [12, 15], отнесенные к Cd_2GeAs_4 и $Zn_2Ge_{11}As_4$, могут быть объяснены наличием тройных эвтектик в системах Cd_3As_2 – $CdGeAs_2$ – $CdAs_2$ и Ge – $ZnGeAs_2$ – Zn_3As_2 . Для системы Cd – Ge – As подтверждена метастабильность кристаллических фаз $Cd_4Ge_3As_5$ [17],

$Cd_3Ge_2As_4$ [18, 19] и возможность стеклообразования [20, 21].

Сведения о фазовых равновесиях с участием расплава для системы Zn – Ge – As ограничиваются квазибинарным разрезом Ge – $ZnAs_2$ [12, 22]. По аналогии с Cd – Ge – As , в системе Zn – Ge – As существуют, по крайней мере, 6 невариантных равновесий с участием трех кристаллических фаз, расплава и пара, однако ни температуры, ни составы расплава для них не определены.

В системе Zn – Cd – Ge исходя из эвтектических равновесий в граничных бинарных системах Zn – Cd [14], Zn – Ge [23] и Cd – Ge [24], вероятно, образуется вырожденная эвтектика на основе Cd , но экспериментальные данные отсутствуют.

Исследования в системе Zn – Cd – Ge – As посвящены главным образом твердому раствору со структурой халькопирита $(Zn,Cd)GeAs_2$. До недавнего времени [2, 3, 6, 7] сообщалось о существовании ограниченных твердых растворов на основе $ZnGeAs_2$ и $CdGeAs_2$. В детальной работе последних лет показано, что во всем интервале

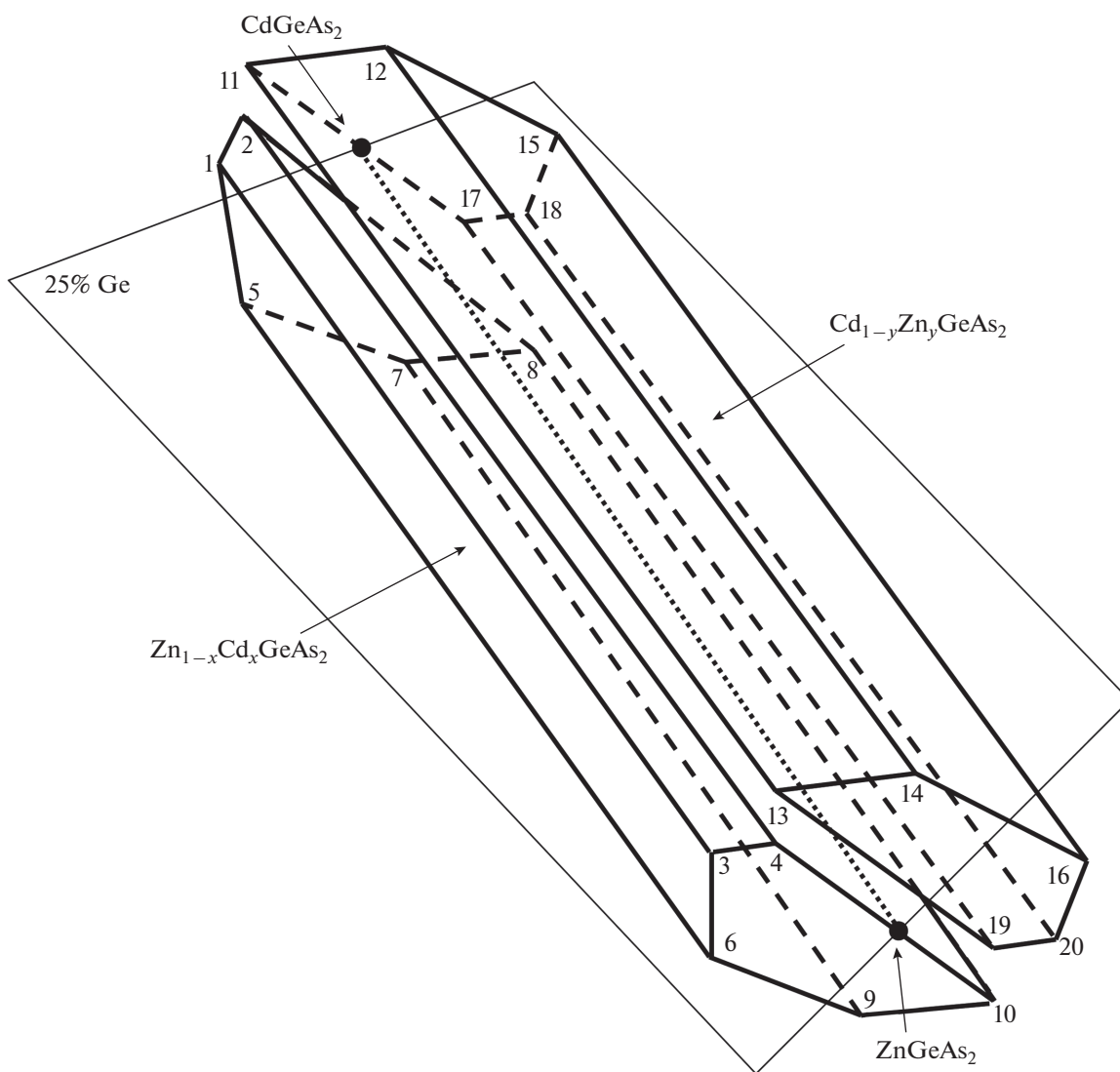


Рис. 2. Изотермические полиэдры твердых растворов со структурой халькопирита $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ ($0 < x < 1$) и $Cd_{1-y}Zn_yGeAs_2$ ($0 < y < 1$).

$0 < Zn/Cd < 1$ твердый раствор существует в виде двухфазного композита и для обеих фаз параметры кристаллической ячейки монотонно увеличиваются с ростом содержания Cd [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена пирамида $Zn_3As_2-Cd_3As_2-Ge-As$, принадлежащая изотермическому ($500^\circ C$) концентрационному тетраэдру системы $Zn-Cd-Ge-As$. Оба тройных соединения $ZnGeAs_2$ и $CdGeAs_2$ кристаллизуются в структуре халькопирита и на диаграмме объединены твердым раствором, который участвует в стабильных двухфазных равновесиях с Ge , $GeAs$, $GeAs_2$, As , твердым раствором $(Zn,Cd)_3As_2$ и ограниченными

твердыми растворами на основе $ZnAs_2$ и $CdAs_2$. Полиэдр гипотетического непрерывного твердого раствора $(Zn,Cd)GeAs_2$ можно представить 12-вершинным 8-гранником, исключив из рассмотрения вырожденные составы для равновесий с Cd_3As_2 и $CdAs_2$. В таком многограннике две 6-угольные грани принадлежат треугольникам $Zn_3As_2-Ge-As$ и $Cd_3As_2-Ge-As$, а шесть 4-угольных граней обращены к фазам $(Zn,Cd)_3As_2$, $(Zn,Cd)As_2$, $GeAs$, $GeAs_2$, Ge и As .

Однако, согласно экспериментальным данным [1], полиэдр расщепляется (рис. 2) на два 10-вершинных 7-гранника, и фазовое равновесие между твердыми растворами $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ и $Cd_{1-y}Zn_yGeAs_2$ не описывается в рамках квазибинарной системы, для которой при заданной тем-

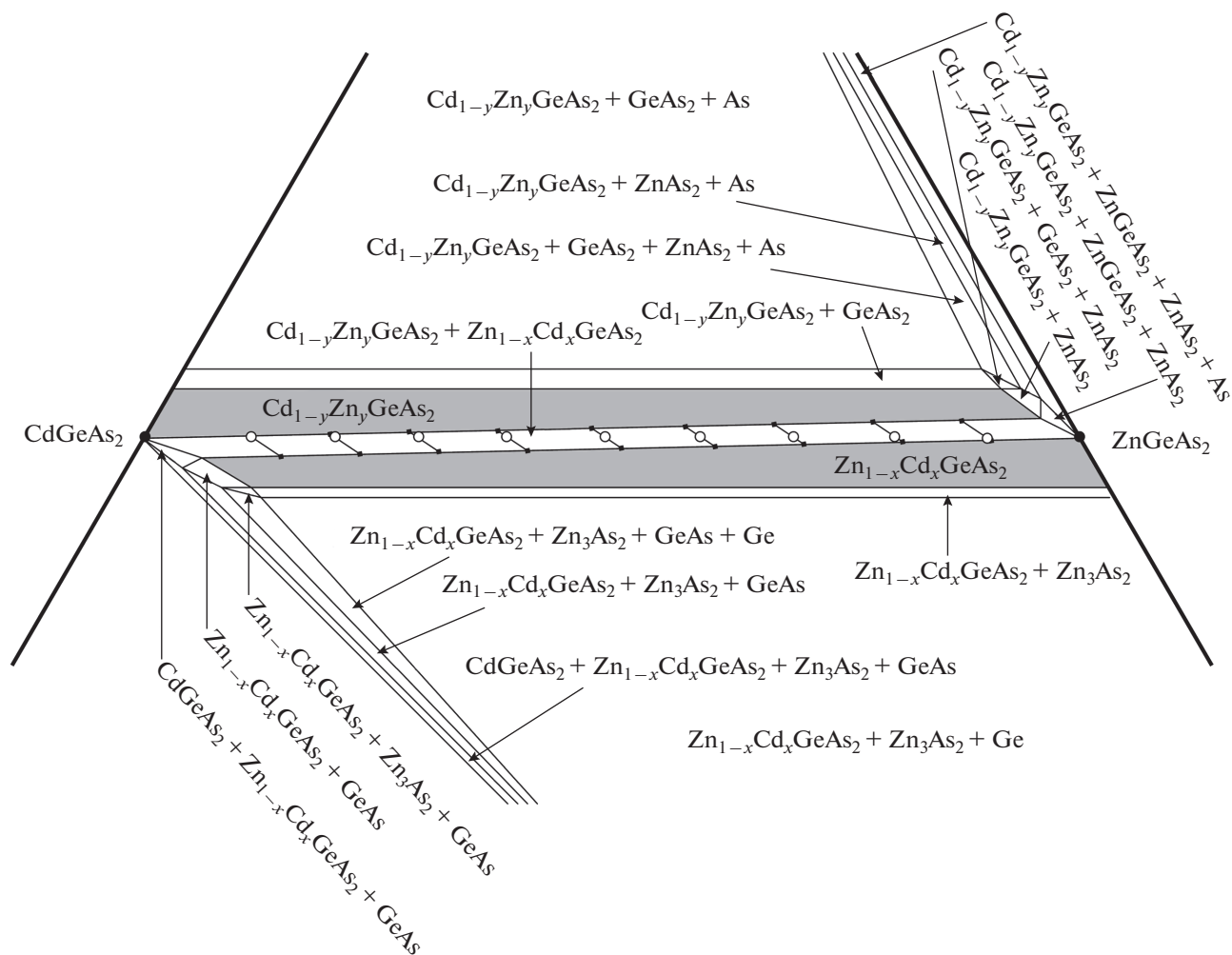


Рис. 3. Сечение изотермического тетраэдра Zn–Cd–Ge–As при 25 ат. % Ge.

пературе фиксированы составы фаз в равновесии кристалл–кристалл–пар. В изотермическом тетраэдре Zn–Cd–Ge–As равновесие $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ – $Cd_{1-y}Zn_yGeAs_2$ (рис. 2) представлено гранями 2–4–8–10 ($Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$) и 11–13–17–19 ($Cd_{1-y}Zn_yGeAs_2$). Обе фазы находятся в равновесии с As (границы 1–2–3–4 для $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ и 11–12–13–14 для $Cd_{1-y}Zn_yGeAs_2$) и Ge (границы 7–8–9–10 для $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ и 17–18–19–20 для $Cd_{1-y}Zn_yGeAs_2$). Равновесия $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ с Zn_3As_2 и $ZnAs_2$ представлены гранями 5–6–7–9 и 1–3–5–6. Грань 3–4–6–9–10 халькопирита $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ принадлежит треугольнику Zn_3As_2 –Ge–As, и из-за расщепления возникает равновесие $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ –GeAs, которому соответствует грань 1–2–5–7–8. Полиэдр $Cd_{1-y}Zn_yGeAs_2$ опирается на треугольник Cd_3As_2 –Ge–As (грань 11–12–15–17–18). Халькопирит $Cd_{1-y}Zn_yGeAs_2$ находится в равновесии с GeAs (15–16–18–20), $GeAs_2$ (12–14–15–16) и, благодаря расщеплению,

с $ZnAs_2$ (13–14–16–19–20). Фигуративные точки стехиометрических составов $ZnGeAs_2$ и $CdGeAs_2$ принадлежат разным полиэдрам, и на рис. 2 соединены пунктирной линией.

Для пояснения экспериментальных результатов [1] сечения полиэдров $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ – $Cd_{1-y}Zn_yGeAs_2$ плоскостью 25 ат. % Ge (рис. 2) в рамках пирамиды Zn_3As_2 – Cd_3As_2 –Ge–As (рис. 1) представлены на рис. 3. Отмечены области многофазных равновесий с участием $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ и $Cd_{1-y}Zn_yGeAs_2$. Области гомогенности $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ и $Cd_{1-y}Zn_yGeAs_2$ залиты серым, и между ними располагается область двухфазного равновесия, внутри которой проведена нода, соединяющая стехиометрические составы $ZnGeAs_2$ и $CdGeAs_2$ (черные кружки). На горизонтальной ноде (рис. 3) располагаются составы композитов $(Zn,Cd)GeAs_2$ (белые кружки), и в каждом случае композиты представляют собой смесь $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ и $Cd_{1-y}Zn_yGeAs_2$, для которой

изменяются не только соотношение между фазами, но и их химический состав (значения x и y), чему соответствуют черные квадратики на концах наклонных нод.

Предлагаемая модель расщепления полиэдра халькопирита в изотермическом тетраэдре Zn–Cd–Ge–As позволяет описать стабильные фазовые равновесия четырехкомпонентной системы, не выходя за рамки правила фаз Гиббса и не прибегая к рассуждениям о доменных структурах.

Поверхность пара для системы Zn_3As_2 – Cd_3As_2 –Ge–As фактически принадлежит грани Zn_3As_2 – Cd_3As_2 –As. При удалении от ребра Zn_3As_2 – Cd_3As_2 пар резко обогащается As, и, соответственно, возможность получения $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ или $Cd_{1-y}Zn_yGeAs_2$ определяется парциальным давлением мышьяка, преимущественно в виде As_4 .

Проведенное исследование показывает ограниченность использования квазибинарного приближения для описания фазовых равновесий в системе ZnGeAs₂–CdGeAs₂ [2, 3] и значимость анализа всей четверной системы Zn–Cd–Ge–As.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена изотермическая (500°C) субсолидусная диаграмма системы Zn_3As_2 – Cd_3As_2 –Ge–As и определены фазы, участвующие в стабильных равновесиях с твердым раствором со структурой халькопирита.

Предложена непротиворечивая модель расщепления полиэдра халькопирита на полиэдры $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ ($0 \leq x < 1$) и $Cd_{1-y}Zn_yGeAs_2$ ($0 \leq y < 1$) в тетраэдре Zn–Cd–Ge–As, объясняющая изменение химических составов $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ и $Cd_{1-y}Zn_yGeAs_2$ при изменении их фазового соотношения в композите.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kilanski L., Reszka A., Górska M., Domukhovski V., Podgórní A., Kowalski B.J., Dobrowolski W., Fedorchenko I.V., Aronov A.N., Marenkin S.F. Composite $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ Semiconductors: Structural and Electrical Properties // *J. Phys.: Condens. Mater.* 2016. V. 28. P. 495802 (9 pp.). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/49/495802>
2. Fedorchenko I.V., Aronov A.N., Kilanski L., Domukhovski V., Reszka A., Kowalski B.J., Lähderanta E., Dobrowolski W., Izotov A.D., Marenkin S.F. Phase equilibria in the $ZnGeAs_2$ – $CdGeAs_2$ System // *J. All. Com-*
3. *pd.* 2014. V. 599. P. 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.085>
3. Маренкин С.Ф., Аронов А.Н., Трухан В.М., Шелковая Т.В., Федорченко И.В., Dobrowolski W., Lähderanta E. Фазовые равновесия в системе $ZnGeAs_2$ – $CdGeAs_2$ // *Журн. неорган. химии.* 2014. Т. 59. № 2. С. 258–261. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14020135>
4. Hupan Г.Д., Николаева Л.Н. Тензиметрическое исследование системы Ge– Cd_3As_2 – $CdGeAs_2$ // *Журн. неорган. химии.* 1994. Т. 39. № 6. С. 1001–1006.
5. Hupan Г.Д., Николаева Л.Н. Фазовые равновесия в системе Cd_3As_2 – $CdGeAs_2$ – $CdAs_2$ // *Неорган. материалы.* 1994. Т. 30. № 8. С. 1017–1022.
6. Cody J.M., Risbud S. Characterization of Melt-Quenched Quasibinary II-IV-V₂ Chalcopyrite Semiconducting Alloys // *Commun. Am. Ceram. Soc.* 1984. V. 67. № 3. P. c41–c43.
7. Risbud S.H. Processing and Properties of Some II-IV-V₂ Amorphous and Crystalline Semiconductors // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.* 1996. V. 62. № 6. P. 519–523.
8. Trukhan V.M., Yakimovich V.M., Rubtsov V.A., Vitkina Ts.Z., Orlik L.K., Roze M.V. Physico-Chemical Interactions in ZnP_2 – CdP_2 – $CdAs_2$ – $ZnAs_2$ System // *Phys. Status Solidi. A.* 1992. V. 130. № 1. P. 83–89.
9. Якимович В.Н., Рубцов В.А., Трухан В.М. Фазовые равновесия в системе Zn–P–As–Cd // *Неорган. материалы.* 1996. Т. 32. № 7. С. 799–803.
10. Трухан В.М., Маренкин С.Ф., Рубцов В.А. Твердые растворы и диаграммы состояния сечений системы Cd–Zn–As–P // *Неорган. материалы.* 1998. Т. 34. № 7. С. 781–791.
11. Hupan Г.Д. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 2003. 248 с.
12. Schön S., Fearheiley M.L., Diesner K., Fiechter S. The Phase relations in the System $ZnAs_2$ –Ge // *J. Cryst. Growth.* 1994. V. 135. P. 601–605.
13. Маренкин С.Ф., Вольфович А.Ю., Михайлов С.Г., Астахов В.В. Фазовые равновесия в системе Zn_3As_2 – $ZnAs_2$ – $CdAs_2$ – Cd_3As_2 // *Неорган. материалы.* 2003. Т. 39. № 9. С. 1064–1068.
14. Haloui A., Feutelais Y., Legendre B. Experimental Study of the Ternary System Cd–Te–Zn // *J. Alloys. Compd.* 1997. V. 260. № 1–2. P. 179–192.
15. Mikkelsen J.C., Hong H.Y.-P. Cd_2GeAs_4 : A New Ternary Phase in the Cd–Ge–As System // *Mater. Res. Bull.* 1974. V. 9. № 9. P. 1209–1218.
16. Горюнова Н.А., Соколова В.И., Цзян Бин-Си. О растворении германия в некоторых тройных полупроводниковых соединениях // *Докл. АН СССР.* 1963. Т. 152. № 2. 363–366.
17. Pamplin B.R., Feigelson R.S. New Phases in the Cd–Ge–As System // *Mater. Res. Bull.* 1979. V. 14. № 2. P. 263–266.
18. Riley B.J., Johnson B.R., Crum J.V., Thompson M.R. Tricadmium Digermanium Teraarsenide: A New Crystalline Phase Made with Double-Containment Ampoule Method // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. № 7. P. 2161–2168. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05171.x>

19. *Аронов А.Н., Маренкин С.Ф., Федорченко И.В.* Влияние скорости охлаждения на фазовый состав закристаллизованных расплавов CdGeAs_2 // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 12. С. 1642–1647. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17120133>
20. *Hong K.S., Berta Y., Speyer R.* Glass-Grystal Transition in II-IV-V₂ Semiconducting Compounds // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 5. P. 1351–1359.
21. *Johnson B.R., Riley B.J., Sundaram S.K., Crum J.V., Henager C.H. Jr., Zhang Y., Shutthanandan V., Seifert C.E., Van Ginhoven R.M., Chamberlin C.E.* Synthesis and Characterization of Bulk, Vitreous Cadmium Germanium Arsenide // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. № 6. P. 1236–1243. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03001.x>
22. *Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф., Федорченко И.В., Кочура А.В.* Физико-химические основы синтеза новых ферромагнетиков из халькопиритов $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1868–1880.
23. *Моисеев Г.К., Ивановский А.Л.* Субсолидусная область и температура эвтектики в некоторых бинарных системах // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 8. P. 1370–1374.
24. *Olesinski R.W., Abbaschian G.J.* The Cd-Ge (Cadmium-Germanium) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. № 2. P. 169.