

PREPARAREA COMPUȘILOR $Zn_xIn_2S_{3+x}$ PRIN METODA REACȚIILOR CHIMICE DE TRANSPORT

E. Aramă*, E. Gheorghiuță, V. Jitari**, T. Șemeacov**, V. Pîntea***

* Universitatea de Stat de Medicină „N. Testemițanu”

Institutul de Fizică Aplicată al AȘ RM; * Universitatea Tehnică din Moldova

INTRODUCERE

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. A sporit considerabil interesul față de compușii semiconductori complecși, ce este în legătură cu posibilitatea preparării materialelor cu proprietăți prestabilite. Evoluția științei despre studierea proprietăților materialelor și a fizicii noilor compuși semiconductori a impulsat 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, de asemenea dă posibilitatea de a schimba caracteristicile lor optice și fotoelectrice, ce constituie un lucru foarte important atât pentru studiile fundamentale, cât 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].

1. 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, utilizând 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 stoechiometrică se încadra în mărime de 2-4g, 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”. Schematic repartizarea gradientului de temperatură de-a lungul containerului este prezentată pe figura 1.

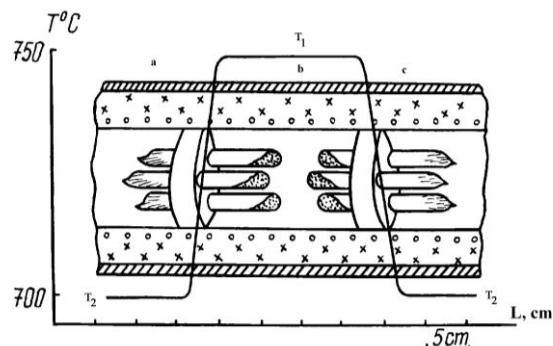


Figura 1. Repartizarea temperaturilor în cuptorul cu trei secțiuni (a; b și c) în procesul de creștere a monocristalelor $Zn_xIn_2S_{3+x}$.

Folosirea acestei instalații cu modul ales de amplasare a containerelor este avantajoasă prin faptul că procesul decurge concomitent în șase fiole. Realizarea tehnologică principală 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, efectuând 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_1 , unde aveau loc reacțiile de cristalizare. Condițiile de preparare a monocristalelor, grupa spațială și impuritățile conținute în elementele chimice sunt prezentate în tabelul nr.1 prezentat mai jos.

Temperaturile erau alese astfel, încât să se obțină cristale omogene după structură și modificarea politipică necesară. Este cunoscută prognozarea formării unor compuși noi pe baza $Zn_xIn_2S_{3+x}$ ($x=1, 2, 3$) cu substituirea cationilor [6].

Tabelul 1. Condițiile de preparare a sulfizilor stratificați, grupa spațială și impuritățile ce se conțin în componente inițiale.

Compușul (politipul)	Temperatura, K		Grupa spațială	Conținutul impurităților ce influențează calitatea
	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	

2. REZULTATELE OBTINUTE ȘI ANALIZA LOR

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

Parametrii de creștere optimă se aproximează prin calcule, aplicând expresiile analitice pentru starea de echilibru și viteza de transport și se verifică experimental. În absența constantelor caracteristice pentru compușii multicomponenți, 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 optice perfecte.
- La utilizarea fiolelor cu secțiune mare diferența de temperaturi dintre temperatura zonei

de evaporare și cea de cristalizare trebuie să fie mică.

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 .

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 sunt situați atât în golurile tetraedrice T, cât 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 compușii $Zn_2In_2S_5$ și $Zn_3In_2S_6$.

Ținând cont de coordonarea diferită a atomilor de indiu, se poate face concluzia 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 celei elementare: ... Zn – In_T – S – Zn_T – S ...

În cazul compușilor $Zn_2In_2S_5$ și $Zn_3In_2S_6$,

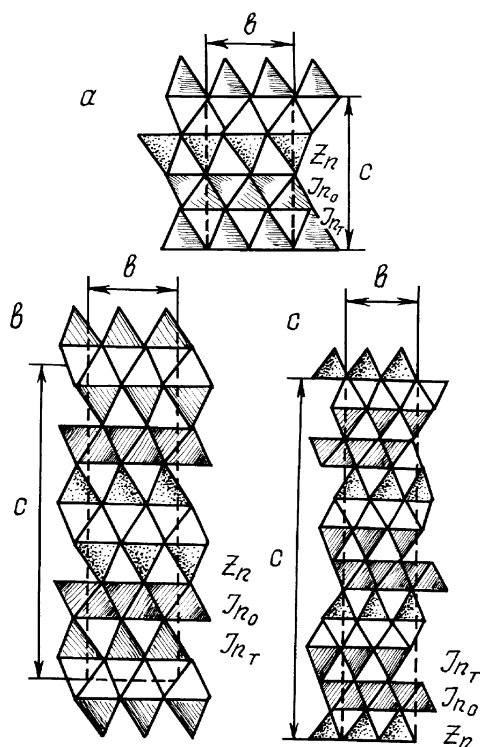
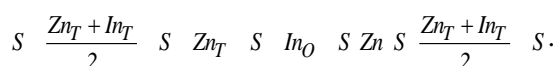


Figura 2. Proiecția structurii modificateilor politipice ale compusului $ZnIn_2S_4$ cu un (a), două (b) și trei (c) pachete pe planul (2110)

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:



Structura este central simetrică.

Centrele de inversie se află în centrele golurilor octaedrice și în centrele octaedrelor rețelei O. Perioada C a monocristalelor stratificate studiate se exprimă prin formula $C=P(X+3n)C_0$, unde P -este numărul pachetelor în celula elementară, X- compusul, $n=1$, iar $C_0=3,1 \text{ \AA}$ – distanța dintre straturile sulfului de-a lungul axei C. S-a constatat că Zn_3InGaS_6 și Zn_3InAlS_6 de asemenea se cristalizează în celula elementară hexagonală stratificată cu perioadele rețelei $a=15,45 \text{ \AA}$ și $c=12,45 \text{ \AA}$. În golurile tetraedrice T și octaedrice O ale împachetării compacte ale atomilor de sulf sunt încorporați cationii 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+} sunt disponibili să se situeze atât în golurile octaedrice, cât și în cele

tetraedrice. Distanțele medii In-S și Ga-S sunt 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]. În baza analizei structurale cu raze X s-a constatat că lamelele monocristaline ale compușilor nominalizați sunt mărginite de planele (01 $\bar{1}$ 0) și (0001). Viteza cea mai mare de creștere este caracteristică pentru planul (2 $\bar{1}$ 10).

3. CONCLUZII

Au fost elaborate condițiile de preparare 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. N.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 Conf. "CAS'92"*. – Sinaia, Romania, 1992, p.267-270.
4. Galicinetki L.B., Koşkin V.M., Kumaikov V.M. i dr. Effect radiacionnoj ustojchivosti poluprovodnikov so stehiometricheskimi vacansiyami // *FTT*, 1972, T.14, № 2, c. 646-648.
5. Aramă E. Proprietățile optice ale sulfizilor multicomponenți stratificați. Ch., 2004, 198p.
6. Donica F.G., Jitari V.F., Radauțan S.I. Poluprovodniki sistemy $ZnS-In_2S_3$ // *Chișinău: Știința*, 1980, 150 p.
7. Arama E.D., Jitari V.F., Nazarov M.V. i dr. Polucenie i liuminescentno-topograficeskaya dignostika $ZnIn_2S_4$ // *VII Vses. conf. po rostu kristallov*. - Moskva. 1988, №1, s.144-145.
8. Jitari V.F., Arama E.D., Maciuga A.I. i dr. Vliyanie speczifiki kristallicheskoj structure $ZnIn_2S_4$ na opticheskoe pogloshhenie. - *Vses.conf. po structure poluprovodnikov*. Voronej, 1989, s.8.
9. Abramova T.V., Arama E.D., Bazacutsa V.A. et al. Recombination effects in γ -quanta irradiated $ZnIn_2S_4$ (III) // *Proceedings of the 8th international conference on ternary and multi-nary compounds*. - Kishinev, 1990, V.1, p.405-408.

Recomandat spre publicare: 12.07.2008