

УДК 621.315.592/593

ДВУХТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА CdGeAs₂**Г.А.Верозубова, А.О.Окунев*, Ю.П.Миронов**, А.Ю.Трофимов, А.И.Чернышев*******TWO-TEMPERATURE SYNTHESIS OF NONLINEAR OPTICAL COMPOUND CdGeAs₂****G.A.Verozubova, A.O.Okunev*, Yu.P.Mironov**, A.Yu.Trofimov, A.I.Chernyshev******Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск, verozubova@mail.tomsknet.ru*** Институт электронных и информационных систем НовГУ, alexei.okunev@mail.ru**** Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск***** Томский государственный университет*

Новая двухтемпературная технология синтеза с отдельным размещением мышьяка в холодной зоне была разработана для тройного нелинейно-оптического соединения CdGeAs₂. Синтез CdGeAs₂ осуществлялся путем реакции парообразного мышьяка с эквиатомной смесью Cd и Ge, расположенной в горячей зоне реакции при температуре 770°C, что всего на 3 градуса выше температуры полного плавления эквиатомной смеси Cd – Ge. Давление мышьяка в реакторе составляло около 10 атм., что соответствует температуре 740°C. Путем закалки реакторов при различных температурах было обнаружено, что тройное соединение образуется через бинарные арсениды Cd₂As₃, CdAs₂, GeAs и Ge. Установлено, что при закалке в холодную воду соединения из фазовой системы Cd-Ge-As склонны к стеклообразованию. Разработанная методика синтеза позволяет получать более 250 граммов материала за один эксперимент в горизонтальном варианте. По сравнению с однотемпературным методом синтеза она гораздо более производительна как по времени, так и по массе материала, получаемой за один процесс. Наклонная печь с вращением реактора позволяет получать более 500 г материала за один процесс.

Ключевые слова: CdGeAs₂, двухтемпературный метод синтеза, нелинейно-оптические материалы, рентгеновский фазовый анализ

A new, two-temperature synthesis technology from elementals was developed for ternary nonlinear optical chalcopyrite compound CdGeAs₂ with separate arrangement of As in the cold zone. The CdGeAs₂ synthesis is provided by reaction of vapor As with the Cd-Ge equiatomic mixture placed in the reaction zone under the temperature of 770°C which is only 3 degrees higher than complete melting temperature for the Cd-Ge equiatomic mixture. The pressure of As in the reactor was about 10 atm which corresponds to the temperature of 740°C. By quenching of reactors at different temperatures, it was shown that CdGeAs₂ is formed via Cd₂As₃, CdAs₂, GeAs and Ge. It was found that under quenching in cold water the compounds from the Cd-Ge-As phase system are disposed to be

vitriform. The developed synthesis method allows one to produce more than 250 g of material during one run in horizontal variant. By comparison with one-temperature synthesis, it was shown that two-temperature synthesis of CdGeAs_2 is much more fast and high-yield. Five hundred grams can be produced during one run.

Keywords: CdGeAs_2 , two-temperature synthesis technology, nonlinear optical materials, X-ray phase analysis

Введение

Диарсенид кадмия-германия (CdGeAs_2 , CGA) является одним из тройных халькопиритных полупроводников, хорошо известных уникальными нелинейно-оптическими свойствами. Среди халькопиритов он имеет наибольший нелинейно-оптический коэффициент ($d_{14} = 236$ пм/В) и широкую область прозрачности (2,3-17 мкм), что делает этот материал очень привлекательным для генерации второй гармоники (ГВГ) от CO_2 лазера [1].

Большая научно-исследовательская работа по CdGeAs_2 была проделана в прошлом веке в СССР в Физико-техническом институте им. А.Ф.Иоффе РАН под руководством Горюновой Н.А. [2] и в США (Stanford University, Robert S. Feigelson и BAE Systems Inc, Peter G. Schunemann). В 1971 Byer, Kildal и Feigelson обнаружили, что CdGeAs_2 имеет очень большой нелинейно-оптический коэффициент и фазовое согласование, достаточное для ГВГ и параметрического взаимодействия почти во всей области прозрачности материала [3].

На рис.1 показан фазовый треугольник тройной системы Cd-Ge-As с известными на сегодня бинарными соединениями: GeAs , GeAs_2 , CdAs_2 , Cd_3As_2 . Внутри треугольника существует лишь одно тройное стабильное соединение CdGeAs_2 , которое расположено на пересечении всех квазибинарных разрезов, кроме разреза Cd-Ge. Согласно фазовой диаграмме Cd-Ge, эквиатомная смесь кадмия и германия полностью плавится при температуре 767°C [4]. Тройное соединение CdGeAs_2 имеет почти самую низкую точку плавления в системе, за исключением Cd и CdAs_2 . Все соединения имеют эвтектический характер плавления.

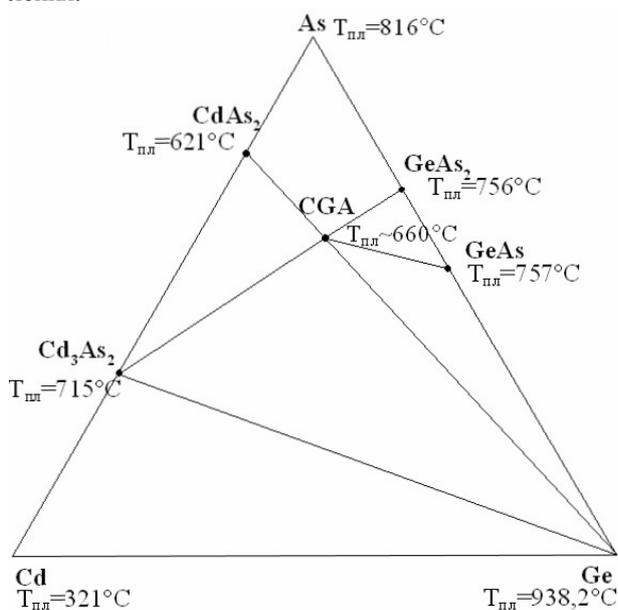


Рис.1. Фазовый треугольник тройной системы Cd-Ge-As

В настоящее время материаловеды проводят синтез CdGeAs_2 , используя однетемпературный метод, нагревая смесь элементов чуть выше температуры плавления германия, до 940°C . Этот процесс требует около 60 часов, чтобы синтезировать 100 г тройного соединения, не считая времени охлаждения материала до комнатной температуры.

Данная статья посвящена разработке технологии двухтемпературного синтеза CdGeAs_2 и исследованию его формирования через промежуточные двойные арсениды.

Экспериментальная часть

Двухтемпературный синтез CdGeAs_2 проводился в двухзонной горизонтальной печи, изображенной на рис.2. Каждая зона состояла из 4 терморегулируемых термических секций. Температурный профиль в печи определялся с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$, а стабильность температуры поддерживалась с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Реакторы изготавливались из плавного кварца, травились в царской водке и тщательно промывались деионизованной водой. Перед загрузкой кадмий травили в смеси азотной кислоты и воды, Ge травили в смеси H_2O_2 и плавиковой кислоты, мышьяк чистили отгонкой оксидов при нагревании. Все элементы, как и плавный кварц, были высокой химической чистоты. Расположение кадмия и германия в реакторе соответствовало зоне реакции, мышьяк размещался отдельно, и его расположение соответствовало «холодной» зоне печи, как это показано на рис.2. Реакторы обычно были длиной 900 мм, а их диаметр варьировался от 12 до 45 мм в зависимости от задачи эксперимента и веса загрузки. После загрузки элементов реактор откачивался до давления 10^{-4} Па и запаивался. Двухтемпературный синтез CdGeAs_2 и его промежуточных соединений обеспечивался взаимодействием пара As с металлической эквиатомной смесью германия и кадмия в зоне реакции.

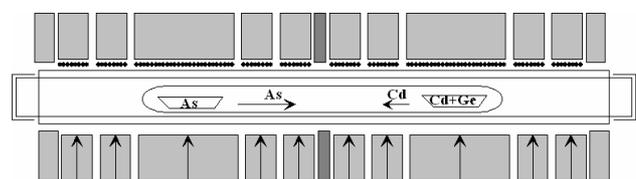


Рис.2. Двухзонная печь для синтеза CdGeAs_2 и его промежуточных соединений

Для изучения химических превращений, происходящих в зоне реакции при двухтемпературном синтезе CdGeAs_2 , проводились эксперименты по получению контрольных образцов (весом не более 3-5 граммов) в горизонтальной печи путем закалки

реакторов в воду или выключением печи при заданной температуре зоны реакции. Температура зоны реакции составляла 550°C, 660°C, 770°C, температура зоны мышьяка — всегда 740°C, что соответствует давлению его насыщенного пара ~10 атм. В экспериментах время выдержки при заданной температуре зоны реакции составляло 15 минут (при этом пробы помещались в горячую печь) или 60 минут (помещение пробы в холодную печь, нагрев и выключение вместе с образцом). Один эксперимент был проведен в вертикальном варианте печи при помещении пробы в горячую печь. Мышьяк находился сверху, а смесь металлов снизу печи.

Рентгеновский структурно-фазовый анализ осуществлялся на дифрактометре ДРОН-4 (излучение CoK_α) в режиме сканирования по точкам (экспозиция в точке 7 сек) диапазона углов 2Θ от 11° до 165° с шагом 0,04° при комнатной температуре. Образцы готовились в виде таблеток из порошка с добавлением цапонлака. Первичная обработка дифрактограмм производилась с помощью специализированной программы RENEX (ИФПМ СО РАН), которая позволяет оптимально аппроксимировать экспериментальную дифрактограмму набором аналитических профилей отдельных пиков. Качественный фазовый анализ производился с использованием картотеки стандартов JCPDS (ASTM) [5]. Использовались эталонные рентгеновские данные для соединений и элементов из тройной системы Cd-Ge-As: Ge, Cd, As, GeAs, GeAs₂, CdAs₂, Cd₃As₂, CdGeAs₂. По отношению интегральных интенсивностей дифракционных пиков образцов и основных пиков эталонов оценивалась мольная концентрация фазы в пробе.

Результаты и обсуждение Диффузионно-конвективный перенос Cd в паровой фазе

Как видно из рис.3, давление пара кадмия ниже, чем давление мышьяка при используемых температурах [6]. Так, например, при температурах зоны реакции 767°C и 770°C оно составляет 0,662 атм и 1,025 атм соответственно. При этих температурах кадмий уже образовал полностью жидкий раствор с германием, как это следует из диаграммы Cd-Ge [4]. Германий не является летучим элементом, и, таким образом, согласно закону Рауля давление Cd в эквимолярном растворе Ge уменьшается приблизительно в 2 раза. Однако даже при небольших давлениях парообразный Cd может диффундировать в холодную зону реактора, где он образует арсениды Cd из паровой фазы. При отсутствии реакции в горячей зоне высокое давление пара As несколько сдерживает диффузию парообразного Cd из зоны реакции, но для ее полного отсутствия необходима реакция в горячей зоне. Постоянный поток пара As будет «сносить» атомы пара Cd обратно в горячую зону.

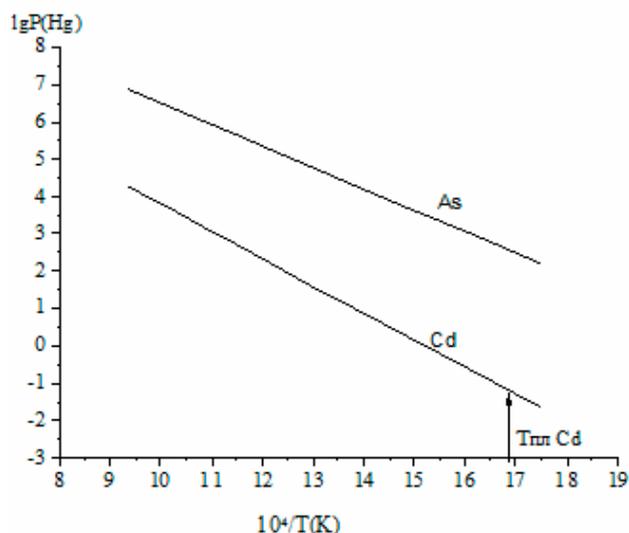


Рис.3. Давления насыщенных паров над Cd и As

Поток Cd в паровой фазе, с учетом составляющей переноса мышьяка, можно записать в виде [7]:

$$j_{Cd} = -\frac{D}{R \cdot T} \text{grad} P_{Cd} + \frac{v}{R \cdot T} P_{Cd}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии пара кадмия в паре мышьяка, P_{Cd} — парциальное давление кадмия в паровой фазе, R — газовая константа, T — температура, v — молярная скорость потока для смеси парообразных Cd и As:

$$v = x_{As_4} \cdot v_{As_4} + x_{Cd} \cdot v_{Cd}. \quad (2)$$

Здесь x_{Cd} , x_{As_4} — мольные доли парообразных кадмия и мышьяка, v_{Cd} , v_{As_4} — скорости упорядоченного движения Cd и As в паровой фазе. Следует отметить, что парциальные давления As и As₂ очень малы до температуры 800°C, и в парообразном состоянии мышьяк существует в виде четырехатомных молекул [5].

В предположении, что первый член в уравнении (2), относящийся к переносу As, больше чем второй, связанный с переносом Cd, скорость потока v будет направлена противоположно потоку j_{Cd} и уравнение (1) примет форму:

$$j_{Cd} = -\frac{D}{R \cdot T} \frac{\partial P_{Cd}}{\partial x} - v \cdot \frac{P_{Cd}}{R \cdot T}. \quad (3)$$

Отсюда следует, что $j_{Cd} \leq 0$, если $(-D \cdot \partial P_{Cd} / \partial x) \leq v \cdot P_{Cd}$. В этом случае не будет происходить переноса Cd по направлению к холодной зоне. Ясно, что такие условия могут быть обеспечены при давлениях As, значительно превышающих давление Cd (т.е. при высокой мольной доле x_{As_4} в паровой фазе), и больших скоростях его связывания в горячей зоне реакции, что обеспечивается достаточно высокой температурой зоны реакции. Однако, с другой стороны, при повышении температуры горячей зоны концентрация Cd в паровой фазе будет увеличиваться. Таким образом, из анализа уравнений (1)-(3) следует, что для предотвращения процесса диффузии Cd в паровой фазе и осаждения бинар-

ных арсенидов кадмия необходимо значительно повысить давление As и понизить давление Cd, что обеспечивается соответствующим повышением температуры холодной зоны и понижением температуры горячей зоны. Однако диффузия кадмия может происходить еще до начала реакции. Очевидно, что в этом случае следует уменьшить время нагрева реактора до температур, при которых начинается интенсивная реакция парообразного As с расплавом Cd-Ge в горячей зоне.

Физико-химические превращения при двухтемпературном синтезе CdGeAs₂

В таблице отражены данные по химическим превращениям в ходе получения тройного соединения CdGeAs₂.

В образце №1 реакции между элементами практически не происходит. Закалка пробы происходила в печи, причем проба помещалась в холодную печь и нагревалась вместе с нею. Тяжелый кадмий плавится и образует отдельный кусок, практически не растворяя куски германия. Оба элемента покрыты, вероятно, тонкой пленкой бинарных арсенидов, имеющих более высокую температуру плавления, чем кадмий. Очевидно, какая бы ни была длительность выдержки при этой температуре, реакции будут практически отсутствовать. Нам не удалось пригото-

вить порошок этой пробы из-за высокой пластичности кадмия.

Образцы №2,3 и №7 помещались в уже горячую печь на 15 минут, №2,3 — закаливались в воду, №7 закаливался в печи, причем в последнем случае печь была вертикальная. Учитывая нагрев реактора в уже горячей печи, время для реакций для образцов №2,3 было минимальным. Образец №2 имеет очень широкие дифракционные пики, что говорит о его основном состоянии как стеклообразном. Известно, что полупроводники группы A²B⁴C⁵ структуры халькопирита с высоким тетрагональным сжатием (а у CdGeAs₂ оно самое высокое в этой группе) обладают большой склонностью к стеклообразованию [2] при быстром охлаждении образцов. Стеклообразование обнаружено также у CdAs₂, считается, что именно кадмий и мышьяк ответственны за образование стекол в системе Cd-Ge-As. Если Ge присутствует в расплаве, то его атомы занимают положения, в которых каждый из них окружен 4 атомами As; последние перестают связывать соседние сетки. Вероятно, атомы As, находящиеся в ближайшем соседстве с атомами Ge, стремятся занять тетраэдрические положения. Это затрудняет образование кристаллической фазы, а при быстром охлаждении получается стекло. Тем не менее, удалось зафиксировать, что образец №2 дает рефлексы тройного со-

Соединения и элементы, идентифицированные рентгенофазовым анализом проб, полученных при закалке на различных стадиях двухтемпературного синтеза стехиометрической загрузки CdGeAs₂

№ пробы	Время выдержки, мин	Вариант закалки, температура выдержки, °C	Состояние образца из данных рентгенофазового анализа	Соединения и элементы и их условная концентрация (мол.%), оцененная из интенсивности пиков рентгенофазового анализа	Визуальное присутствие As в ампуле
1	60	В печи 550	Кристаллическое	Cd и Ge, нет анализа	Присутствует
2	15	В воду 660	Стеклокристаллическое	CdGeAs ₂ ~5%, рефлексов, остальных фаз не видно	Присутствует
3	15	В воду 770	Стеклокристаллическое	CdGeAs ₂ ~10%, Cd ₃ As ₂ ~60%, Ge~20%, GeAs~10%	Присутствует
4	240	В печи 770	Кристаллическое	CdGeAs ₂ ~100%, GeAs-следы	Отсутствует
5	60	В печи 770	Кристаллическое	CdGeAs ₂ ~100%, GeAs-следы	Отсутствует
6	60	В печи 660	Кристаллическое	CdGeAs ₂ ~95%, GeAs ~1%, CdAs ₂ ~2%, Ge ~2%	Отсутствует
7	15	В печи 660	Кристаллическое	CdGeAs ₂ ~20%, Cd ₃ As ₂ ~10%, Ge~30%, CdAs ₂ ~30%, As~10%	Присутствует

единения и в нем присутствует около 5% кристаллического CdGeAs_2 . Его дифрактограмма, совместно с дифрактограммами образцов №3,5,6, в одном масштабе интенсивности приведена на рис.4. Содержание кристаллических фаз в образце в №3 выше, чем в №2, поэтому удается выделить фазы, присутствующие в образце №3 (см. табл.). Дифракционные пики для образца №2 более широкие по сравнению с образцом №3, выдержанным при температуре 770°C , при которой германий полностью растворен в кадмии. Однако интенсивность основного пика (112) тройного CdGeAs_2 для образца №3 в 11 раз ниже, чем в образце №5, что может быть связано как со стеклообразованием в образце №3, так и малым временем, данным на реакцию между элементами, чтобы образовать тройное соединение. Интенсивность пика (112) CdGeAs_2 для образца №5 самая высокая, судя из сравнительных данных рис.4, что, по-видимому, связано с тем, что он содержит чистый CdGeAs_2 , и фиксируются только слабые рефлексы GeAs . Образец №6, несмотря на низкую температуру выдержки 660°C , дает 95% CdGeAs_2 . Согласно литературным данным [3], при данной температуре

растворимость Ge в жидком Cd составляет около 25%, т.е. только 25% германия находятся в жидком состоянии. Реакция As с твердым Ge маловероятна. Результат образования CdGeAs_2 при температуре его плавления малообъясним с точки зрения термодинамики.

На рис.5 приведена дифрактограмма образца №7 и штрих-диаграммы эталонов обнаруженных веществ. Этот образец дает наиболее сложный фазовый состав (не менее 5 кристаллических фаз, см. табл.) что, по-видимому, связано с методом его приготовления. Образец помещали в горячую вертикальную печь при температуре 660°C с выдержкой 15 минут, затем охлаждали вместе с печью. Реакции могли происходить как во время выдержки, так и после выключения печи. Однако время выдержки при 660°C было мало, учитывая нагрев реактора в печи до данной температуры, чтобы из бинарных фосфидов образовалось большое количество тройного соединения. Поскольку печь была вертикальна, площадь поверхности для реакции парообразного мышьяка была мала по сравнению с горизонтальной печью, что тоже нужно принять во внимание.

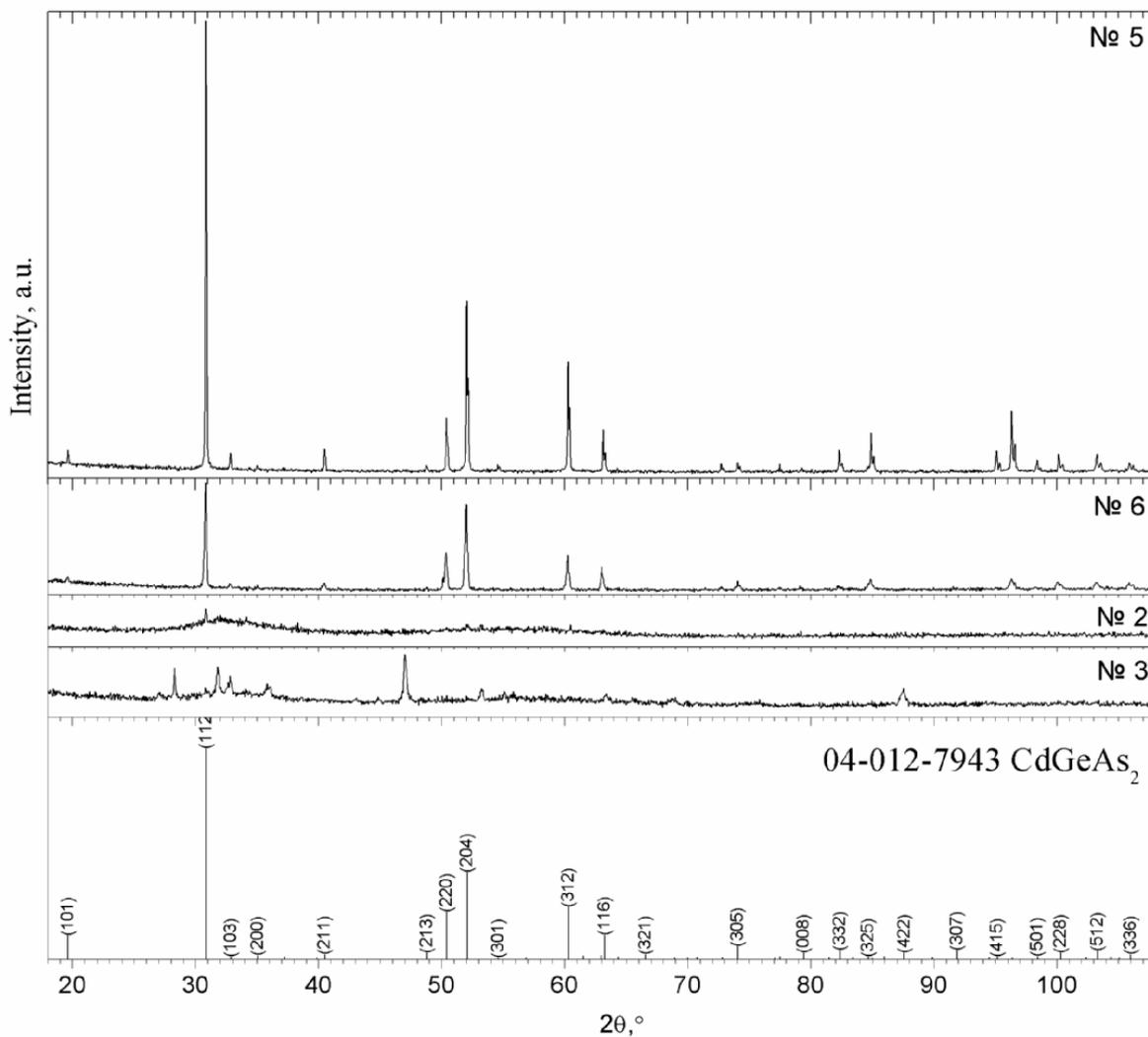


Рис.4. Дифрактограммы образцов №5, 6, 2 и 3, приведенные к одному масштабу интенсивности

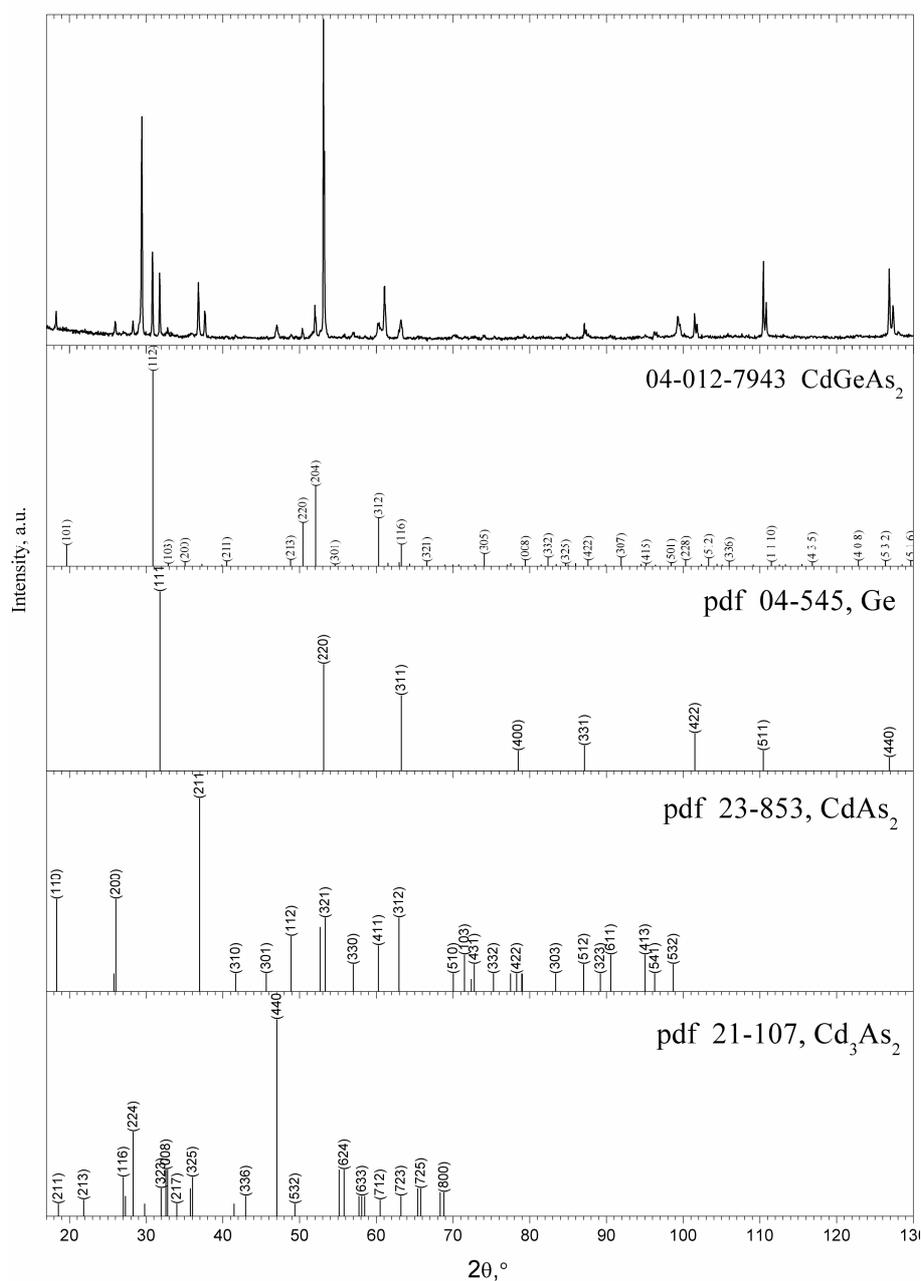


Рис.5. Дифрактограммы образца 7 и штрих-диаграммы эталонов содержащихся в нем фаз

Синтез CdGeAs₂

На основе полученных данных по промежуточным соединениям был разработан метод синтеза для получения больших объемов CdGeAs₂. В качестве температуры зоны реакции была выбрана температура 770°C, достаточная для проведения высокопроизводительного синтеза CdGeAs₂ по скорости реакции, температура холодной зоны составила 740°C, что соответствует ~10 атм над чистым As. При реакции в горячей зоне давление пара над As начинает уменьшаться, твердый As стремится восстановить его и, таким образом, весь расходуется на реакцию образования CdGeAs₂. При горизонтальном расположении реактора мы получили 250 граммов чистого CdGeAs₂, представленного на рис.6. При аналогичных условиях синтеза в наклонном

варианте печи можно получить более 500 г материала за один эксперимент. Такой слиток изображен на рис.7.



Рис.6. Слиток синтезированного в горизонтальной печи CdGeAs₂, масса 250 граммов



Рис.7. Слиток синтезированного CdGeAs₂ в наклонном варианте печи с вращением реактора, масса 500 граммов

Температурно-временной график процесса синтеза представлен на рис.8. Дифракционные данные показывают, что синтезирован чистый CdGeAs₂.

