

УДК 546.48.681.22:54=484:543.7

## ОДЕРЖАННЯ ТА АНАЛІЗ ВИСОКОЧИСТОГО ТІОГАЛАТУ КАДМІЮ

Риган М.Ю.

*Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації  
Інституту проблем реєстрації інформації НАН України  
88000, Ужгород, Замкові сходи, 4а*

Тіогалат кадмію  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  – перспективний нелінійний матеріал поряд з  $\text{AgGaS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{HgGaS}_4$  та ін. Він володіє двопронезаломленням і великим коефіцієнтом нелінійності [1, 2].

Тіогалат кадмію вперше синтезований Ханом та ін. із елементарних компонентів у вакуумованих кварцових ампулах. Рентгєнівським методом визначено, що дана сполука кристалізується в тетрагональній сингонії в структурному типі халькопїриту з параметрами ґратки  $a=5,557$  і  $c=10,08$  Å [3].

Наступні дослідження по синтезу полікристалічної шихти і росту монокристалів  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  проведені направленою кристалізацією. Відмічено, що вказаним методом вирощені досить великі (понад  $1 \text{ см}^3$ ) і якісні кристали [4].

Однак у жодній з відомих публікацій не наведена оцінка чистоти вихідних елементів та кількісна характеристика основних і домішкових елементів у полікристалічній шихті і вирощених монокристалах  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ .

Мета даної роботи – очистка вихідних елементів (Cd, Ga, S) та дослідження вмісту основних і домішкових елементів у процесі синтезу шихти і росту кристалів  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ .

Для синтезу шихти тіогалату кадмію використано Cd, Ga і S марки “О.С.Ч.”, що випускаються в промисловості, і такі ж елементи, що підлягали додатковій очистці від домішок.

Попередніми дослідями встановлено, що кристали  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , одержані з неочищених Cd, Ga і S, є низької якості. Тому нами проведена очистка вихідних елементів.

Галій марки В 000 піддавався вихідній високотемпературній обробці. За паспортними даними вміст домішок в галії становив  $1,2 \cdot 10^{-3}$  мас.%, за результатами визначень –

$4,5 \cdot 10^{-3}$  мас.%. Після кислотної обробки сумарний вміст домішок знизився до  $2 \cdot 10^{-3}$  мас.%. Дворазовою вакуумною обробкою загальна кількість домішок в Ga понижена до  $7,2 \cdot 10^{-4}$  мас.% [5]. В подальшому загальна кількість домішок понижена до  $3,8 \cdot 10^{-5}$  мас.%.

Кадмій марки А 00 очищали кислотною обробкою, дворазовою вакуумною дистиляцією і кристалізаційними методами. В результаті застосування вказаного комплексу методів очистки сумарний вміст домішок в кадмії зменшився від  $1,2 \cdot 10^{-2}$  до  $7 \cdot 10^{-6}$  мас.%.

Сірку марки ОСЧ 16-5 очищали вакуумною дистиляцією і направленою кристалізацією. Сумарний вміст домішок в сірці по заводському паспорту становить  $2,4 \cdot 10^{-3}$  мас.%, а за експериментальними даними –  $1,7 \cdot 10^{-2}$  мас.%. В очищеній сірці сумарна концентрація домішок становить  $7 \cdot 10^{-6}$  мас.% [6]. Використавши метод росту кристалів сірки з газової фази, нами одержана сірка із загальним вмістом домішок  $1,7 \cdot 10^{-6}$  мас.%.

Синтез шихти  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  проводили у вакуумованих (0,1-0,01 Па) кварцових ампулах двотемпературним методом із застосуванням механічного перемішування шихти. Електропіч попередньо нагрівали до максимальної температури, що досягала 1050-1100 °С. Температуру холодної зони задавали в інтервалі 10-700°С. Попередньо в гарячу зону вміщували  $\frac{1}{3}$  частину ампули з метою перегонки летких компонентів в холодну зону. Через певний час (0,3-0,5 год.) за допомогою обертового механізму (6-30 об/хв.) ампулу вводили в піч зі швидкістю 0,3-1,0 см/год.

Гомогенізацію шихти  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  проводили при максимальних температурах (1050-1100°C) протягом 10-20 год. Охолоджували шихту зі швидкістю 20-30°/год. до досягнення 500°C. В подальшому шихту охолоджували в режимі виключеної печі.

Монокристали  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  вирощували методом Бріджмена - Стокбаоєра у вакуумованих (0,1-0,01 Па) кварцових ампулах при максимальній температурі 1050°C і градієнті кристалізації 30-60°C/см. В процесі росту кристалів температуру задавали високоточними регуляторами типу ВРТ-2 з точністю  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Швидкість росту кристалів становила 0,1-1,0 мм/год.

Синтезована полікристалічна шихта  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  являла собою досить пористий сплав жовтуватого кольору.

Вміст основних елементів у шихті тіогалату кадмію контролювали хімічним

аналізом, а домішок – хіміко-спектральним із застосуванням концентрування.

Кадмій визначали комплексонометричним титруванням в присутності індикатора еріохрома чорного Т з відносною похибкою 0,5-0,8 % [7].

Вміст галію знаходили комплексонометрично в присутності індикатора ПАН. Відносна похибка визначення не перевищувала 0,9 % [8].

Вміст сірки визначали прямим титруванням сульфат-іонів хлоридом барію при рН 1,7-2,0 у водно-ацетоновому середовищі (1:1) у присутності металохромного індикатора – нітрохромазо [9].

За даними хімічного аналізу (табл.1) при використанні для синтезу шихти  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  неочищених Cd, Ga і S в нестачі є сірка і кадмій.

**Таблиця 1.** Результати хімічного аналізу по визначенню вмісту Cd, Ga і S в полікристалічній шихті, синтезованій із неочищених та очищених елементів і вирощених монокристалах  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$

Об'єкт дослідження	Вміст, мас. %		
	Cd	Ga	S
Шихта полікристалічна із неочищених елементів	26,19	39,92	30,24
Монокристал, одержаний із неочищених елементів	29,35	36,47	33,27
Шихта полікристалічна із очищених елементів	28,91	36,92	33,16
Монокристал, одержаний із очищених елементів	29,46	36,58	33,40

Відхилення полікристалічної шихти  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , синтезованої з неочищених вихідних елементів, пов'язано з наявністю кисню в Cd і Ga у вигляді  $\text{CdO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , а також неконтрольованих домішок у сірці – бітумів, CO, COS,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  та ін. Шихта тіогалату кадмію, одержана із неочищених елементів, містила значно більше газових включень, ніж шихта із очищених елементів.

Експериментально встановлено, що на відхилення кадмію від заданого складу шихти  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  впливає і час охолодження. Найбільш близький вміст кадмію до заданого

складу одержано при швидкому охолодженні синтезованої шихти (табл.1).

Згідно з даними хіміко-спектрального аналізу підвищення максимальної температури синтезу тіогалату кадмію призводить до забруднення шихти кремнієм. Так, концентрація кремнію у вихідній шихті  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  становила  $1,2 \cdot 10^{-4}$  мас.%, а в синтезованій і витриманій з метою гомогенізації протягом 20, 10 і 1 год. при температурах 1100, 1050 і 1020°C – відповідно  $9 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  і  $3 \cdot 10^{-4}$  мас.%.

Монокристали тіогалату кадмію, вирощені із неочищених елементів, містили

занижену концентрацію кадмію і сірки у верхній частині кристалічної булі (табл.1). При рості кристалів  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  відбувається вирівнювання складу елементів у даній сполуці, що пов'язано з формуванням термодинамічно стійкої кристалічної ґратки. Домішки при цьому відтісняються кристалізаційним фронтом. Присутність бітумінозних речовин в шихті призводить до появи в кристалах  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  темних включень, а скупчення Zn, Fe, Al, Cu, Mg та ін., які знаходяться в концентраційному інтервалі  $10^{-1}$ - $10^{-3}$  мас.% - до утворення блоків, двійників та інших неоднорідностей.

В прикордонному шарі кристалу з кварцом виявлені газові включення розмірами 1-2 мм<sup>3</sup>, які знаходяться одне від одного на відстані 1-5 мм. Крім газових включень в даному шарі виявлені також Si, Al, Fe, Ni, Zn, Cr, Ti і Ca в концентраціях  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  мас.%.

Раніше встановлено, що сульфід металів можуть взаємодіяти з багатьма домішками і концентрувати їх [10]. Причому хімічні властивості сульфідів залежать від їх кристалічної будови. За нашими припущеннями утримування газових включень  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  здійснюється як домішками зовнішнього шару кристалу, що росте, так і домішками кварцової ампули та адгезією.

Травлення кристалів  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , вирощених із неочищених Cd, Ga і S сумішшю  $\text{HNO}_3$  і  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1:1-0,5) при нагріванні до 30-50°C, виявило дислокації з досить обширними витравленими поверхнями. Ці поверхні утворені з підвищеною концентрацією ( $10^4$  см<sup>-2</sup>) дислокацій, на яких відбувається асоціація домішок. Травлення асоціатів домішок на дислокаціях здійснюється набагато легше, ніж травлення кристалічного  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  в місцях відсутності дислокацій.

Досить часто із шихти на основі неочищених Cd, Ga і S виростили блочні кристали  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ .

В процесі росту кристалу  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  домішкові елементи концентруються в розплаві і рухаються кристалізаційним фронтом у верхню частину кристалу. Коли їх вміст стає значним, виникає переохолодження розплаву, яке при

наявності градієнта температури приводить до швидкого росту окремих ділянок на фронті кристалізації.

Внаслідок утворення численних сполук на основі домішок, серед яких наявні сульфідні, оксидні, селенідні, арсенідні, силіциди, стибніди, фосфідні, інтерметаліди та ін., і твердих розчинів між сполуками домішок, основною речовиною і домішками, здійснюється дендритний ріст. Між дендритами концентруються багатофазові включення, що призводить до порушення гомогенності вирощуваного кристалу  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  і його монокристалічності. Із-за наведених вище порушень верхня частина кристалічної булі  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  перетворюється в полікристал.

За даними хіміко-спектрального аналізу вміст домішкових елементів всередині кристалічної булі становив  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  мас.%.

Враховуючи вищенаведене і використавши для синтезу полікристалічної шихти очищені Cd, Ga і S, нами синтезований  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , вміст якого близький до заданого (табл.1).

Монокристали, вирощені із високочистої шихти, не містили включень вуглецю, смуг, полос і кластерів. Полікристалічна частина у верхній частині кристалічної булі зменшилася порівняно з кристалами, які одержані із шихти на основі неочищених Cd, Ga і S (6-8 мм) та становила 1-3 мм.

Вміст основних елементів у монокристалічній булі  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  відповідав заданому складу (табл.1). В полікристалічній частині верху булі в нестачі виявлено кадмій – 26,19 мас.%. На глибині 3 мм від верху концентрація кадмію визначена на рівні 28,67 мас.%, 5 мм – 29,25 мас.%.

За даними хіміко-спектрального аналізу найбільший вміст домішкових елементів концентрується у верхній частині булі  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , яка є полікристалом. В середній частині монокристалічної булі, вирощеній із очищених елементів, домішок значно менше, ніж в булі, одержаній із неочищених елементів (табл.2).

Домішкові елементи Zn, Fe і Al вбудовуються в кристалічну ґратку  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  замість кадмію та галію, а купрум – в міжвузля.

**Таблиця 2.** Вміст домішок в кристалічних зразках  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , вирощених методом Бріджмена-Стокбаргера із неочищених (1,2,3) та очищених (4,5,6) елементів

Досліджувана частина кристалу	Домішки	Концентрація домішок, $\times 10^{-5}$ мас.%
1. Затравочна монокристалічна	Cu, Zn, Al, Mg, In, Sn	1
2. Середня монокристалічна	Hg, As, Cu, Zn, Al, Ag, Fe, In	1
3. Верхня полікристалічна	Ti, Na, Co, Ni, Tl, As, Cu, Zn, Mg, Sn, Pb, Fe, Bi, Sb,	10
4. Затравочна монокристалічна	Cu, Zn, Al, In	0,1
5. Середня монокристалічна	Cu, Al, Fe, Zn	0,01
6. Верхня полікристалічна	Mg, Sn, Sb, Fe, In, Si, Co, Bi, As	1

Таким чином, для одержання високочистих і якісних монокристалів  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  необхідно використовувати Cd, Ga і S з мінімальним вмістом домішок і застосовувати вдосконалені нами технології синтезу полікристалічної шихти та росту кристалів.

#### Література

1. Георгибиани А.Н., Радауцан С.И., Тижану Н.М. Широкозонные полупроводники  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ . Оптические и фотоэлектрические свойства и перспективы применения // Физика и техника полупроводников.-1985.-Т.12, №2.-С.193-212.
2. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Копинец И.Ф. и др. Двулучепреломление монокристаллов  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  // Оптика и спектроскопия.-1980.-Т.40, №1.-С.97-99.
3. Hahn H., Frank G., Klinger W., Störger A. Über ternäre Chalkogenide des Aluminium, Gallium und Indium mit Zink, Cadmium und Quecksilber // Z. anorg. und allg. Chem.-1955.-Bd.279, N5/6.-S.241-270.
4. Житарь В.Ф., Доку В.С., Вальковская М.И., Маркус М.М. Получение и некоторые свойства соединений  $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ . В кн.: Физика и химия сложных полупроводников. - Кишинев, Штиинца. - 1975. - 50 с.
5. Риган М.Ю. Одержання високочистого галію // Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія".-2003.-Вип.10.-С.26-29.
6. Риган М.Ю., Рубіш В.М., Гасинець С.М., Шпирко Г.М. та ін. Хіміко-термічний метод очистки сірки від органічних речовин // Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія".-2007.-Вип.17.-С.47-50.
7. Шварцебах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. - М: Химия, 1970. - 360 с.
8. Дымов А.М., Савостин А.П. Аналитическая химия галлия.-М: Наука, 1968.-256 с.
9. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы.-М: Наука, 1975.-272 с.
10. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов.-М.: Мир, 1981.-575 с.

## OBTAINING AND ANALYSIS OF HIGH-PURITY CADMIUM THIOGALATE

Rigan M.Yu.

It was experimentally established that high-purity Cadmium Thiogalate ( $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ ) is obtained only from high-purity elements Cd, Ga and S.

In the process of load synthesis and crystal growth, silicium contaminating is possible.