

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

Посвящается памяти Г.А. Киоссе

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\alpha'''-(Zn_{1-x}Cd_x)_3As_2$, $x = 0.26$

© 2013 г. Г. Ф. Володина, В. С. Захвалинский*, В. Х. Кравцов

Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев
E-mail: volodinagal@rambler.ru

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет

Поступила в редакцию 28.06.2012 г.

«...расположение крупных анионов весьма однобразно – закон плотнейшей упаковки из однобразных слоев. Большой частью этот закон сводится к одному из двух типов упаковки – кубической или гексагональной. Все же разнообразие минерального кристаллического мира, вся: “минералогическая игра” как раз и сводится к различным способам заселения пустот в однообразной плотнейшей упаковке, к различным соответствующим узорам».

Н.В. Белов [1].

Получены и методом рентгеноструктурного анализа исследованы монокристаллы α''' -фазы твердого раствора $(Zn_{1-x}Cd_x)_3As_2$, где $x = 0.26$. Параметры тетрагональной ячейки: $a = b = 8.5377(2)$, $c = 24.0666(9)$ Å, пр. гр. $I4_1/AMD$, $Z = 16$. В кристалле атомы Zn и Cd статистически заполняют три симметрически независимые позиции на зеркальных плоскостях и находятся в тетраэдрическом окружении из атомов мышьяка. (Zn,Cd) -тетраэдры, соединяясь общими ребрами, образуют трехмерный каркас структуры. Показана геометрическая связь α''' -фазы со структурой флюорита. Выявлен характер расположения тетраэдрических вакансий во флюоритоподобных ячейках. Цепочки тетраэдрических вакансий формируют параллельные оси a и b микроканалы, которые пронизывают трехмерный каркас структуры на разных уровнях по оси c . Установлено структурное сходство кристаллов $\alpha''-Cd_3As_2$ и $\alpha'''-(Zn_{0.74}Cd_{0.26})_3As_2$.

DOI: 10.7868/S0023476113040231

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые соединения $A_3^{II}B_2^V$ (A – Zn, Cd; B – P, As) и их твердые растворы обладают рядом физико-химических, электрических и оптических свойств и нашли практическое применение в микро- и оптоэлектронике. Они вызывают интерес и разносторонне исследуются [2–6]. Неограниченная взаимная растворимость соединений $A_3^{II}B_2^V$ позволяет создавать материалы с заранее заданными свойствами, варьируя состав твердых растворов. Настоящая работа посвящена определению структуры монокристалла трехкомпонентного твердого раствора состава $(Zn_{0.74}Cd_{0.26})_3As_2$ (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов. Предварительно синтезировались бинарные соединения из чистых (99.999 %) Zn, Cd и As. Синтез проводился в графитизированных и вакуумированных кварцевых ампулах.

Полученные соединения Zn_3As_2 и Cd_3As_2 подвергались перегонке в паровой фазе под действием градиента температуры в вакуумированных кварцевых ампулах и затем использовались для получения твердых растворов $(Zn_{1-x}Cd_x)_3As_2$.

Исследованные кристаллы выращены модифицированным методом Бриджмена. Стехиометрическая смесь (3 : 1) исходных соединений Zn_3As_2 и Cd_3As_2 , помещенная в вакуумированную графитизированную кварцевую ампулу с дополнительным вакуумным чехлом, нагревалась до 900 °C, выдерживалась при этой температуре 4 ч, а затем медленно охлаждалась в присутствии градиента температуры (1.5 град/см) со скоростью 5 град/ч до 720 °C. Дальнейшее охлаждение до комнатной температуры проводилось в режиме выключенной печи. Были получены слитки с объемом монокристальных блоков около 1 см³. Их состав и структурное состояние контролировались методами рентгеновской спектроскопии (электронный микроскоп QUANTA 600 3D)

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры кристалла $\alpha'''-(\text{Zn}_{0.74}\text{Cd}_{0.26})_3\text{As}_2$

M	383.19
Сингония, пр. гр., Z	Тетрагональная, $I4_1/amd$, 16
$a, c, \text{\AA}$	8.5377(2), 24.0666(9)
$V, \text{\AA}^3$	1754.25(8)
$D_x, \text{г}/\text{см}^3$	5.804
Излучение, $\lambda, \text{\AA}$	$\text{Mo}K_{\alpha}$, 0.71073
$\mu, \text{мм}^{-1}$	30.540
$T, \text{К}$	293
Размер образца, мм	0.20 \times 0.10 \times 0.10
Дифрактометр	Xcalibur E
Тип сканирования	ω
Учет поглощения	Полуэмпирический, по эквивалентам
T_{\min}, T_{\max}	0.1502, 0.0640
θ_{\max} , град	29.97
Пределы h, k, l	$-10 \leq h \leq 12, -6 \leq k \leq 11,$ $-24 \leq l \leq 33$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{int}/c I > 2\sigma(I) (N_2)$	2421/717, 0.0275/521
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Количество уточняемых параметров	36
S по F^2	1.000
R_1/wR_2 по N_1	0.0379/0.0410
R_1/wR_2 по N_2	0.0242/0.0401
Коэффициент экстинкции	0.000580(16)
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э}/\text{\AA}^3$	-0.977/ 0.865
Программы	SHELX97 [7]

и рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-УМ1). Микрозондовый элементный анализ установил соответствие состава загрузки и полученного монокристалла. Дифрактограмма порошкового образца слитка совпадает с вычисленной по монокристальным данным, что подтверждает однородность состава полученных блоков.

Рентгеновский эксперимент и уточнение структуры. Рентгеновские дифракционные данные получены от осколка монокристального слитка размером $0.2 \times 0.1 \times 0.1$ мм при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur E, оборудованном двумерным EOS CCD-детектором и монохроматизированным источником $\text{Mo}K_{\alpha}$ -излучения (графитовый монохроматор). Сбор и обработка данных выполнены с использованием программы CrysAlis^{Pro} (Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.66). Измененные интенсивности отражений скорректированы с учетом факторов Лоренца, поляризации и поглощения. Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном приближении тепловых колебаний атомов с использованием комплекса программ SHELXL97 [7]. В табл. 1 приведены кристаллографические данные и характеристика эксперимента. Кристаллы $\alpha'''-(\text{Zn}_{0.74}\text{Cd}_{0.26})_3\text{As}_2$ описываются пр. гр. $I4_1/amd$. Атомы металлов Zn и Cd статистически распределены в структуре по трем симметрически независимым позициям. Индивидуальная заселенность каждой из позиций уточнялась совместно с другими параметрами структуры в предположении, что суммарная заселенность атомов Cd и Zn в каждой позиции равна полной заселенности соответствующей позиции Вайкоффа (*Wyckoff position*) пространственной группы. Координаты атомов, соответствующая позиция Вайкоффа, ее заселенность каждым из атомов металла и тепловые параметры приведены в табл. 2. Структурные дан-

Таблица 2. Координаты базисных атомов, заселенность позиций и эквивалентные тепловые параметры в структуре $\alpha'''-(\text{Zn}_{0.74}\text{Cd}_{0.26})_3\text{As}_2$

Атом, заселенность	Позиция Вайкоффа	x	y	z	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2 \times 10^3$
Zn1/Cd1 0.364(7)/0.636(7)	16 h	0	-0.0354(1)	0.0709(1)	22(1)
Zn2/Cd2 0.942(6)/0.058(6)	16 h	0.2544(1)	0.2500	0.0512(1)	25(1)
Zn3/Cd3 0.902(6)/0.098(6)	16 h	0.5	-0.0316(1)	0.0680(1)	24(1)
As1 1.0	8 e	0.5	-0.25	0.0006(1)	17(1)
As2 1.0	8 e	0	0.25	0.0038(1)	20(1)
As3 1.0	16 g	0.2592(1)	0.0092(1)	0.125	19(1)

ные депонированы в банк данных ICSD, № CSD 424703.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Во всех соединениях $A_3^{II}B_2^V$ (A – Zn, Cd; B – P, As) и твердых растворах на их основе атомы неметаллов образуют несколько искаженную плотнейшую кубическую упаковку, а атомы металлов заполняют в ней тетраэдрические пустоты. При описании структур этих соединений обычно выделяется общий фрагмент – “ячейка” дефектного антифлюорита, в которой места атомов Ca структуры CaF_2 занимают анионы B , а в позициях атомов F располагаются катионы A . В каждой такой “ячейке” не заняты две тетраэдрические пустоты.

Соединения $A_3^{II}B_2^V$ и их твердые растворы образуют при нагревании ряд полиморфных модификаций: α -, α' -, α'' -, α''' -фазы, устойчивые при комнатной температуре, и высокотемпературные β -фазы. В кубических структурах β -модификаций с ячейкой флюоритового типа атомы металлов статистически заселяют тетраэдрические пустоты, а в тетрагональных структурах α -фаз размещение атомов металлов упорядоченное – вакантными остаются две тетраэдрические пустоты, находящиеся на телесной диагонали “флюоритовой ячейки”. Взаимное расположение таких “ячеек” определяет структурные особенности всех α -фаз соединений $A_3^{II}B_2^V$ [5, 8–13].

В настоящей работе определена атомная структура монокристалла $(\text{Zn}_{0.74}\text{Cd}_{0.26})_3\text{As}_2$. По концентрационному составу, согласно классификации [3, 5], это α''' -модификация в полиморфном ряду твердых растворов $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_3\text{As}_2$, где $0.17 < x < 0.56$ при температуре 298 К. Параметры тетрагональной элементарной ячейки кристалла I:

$a = b = 8.5377(2)$, $c = 24.0666(9)$ Å, пр. гр. D_{4h}^{19} – $I4_1/amd$, $Z = 16$. Структура α''' -фазы I также геометрически связана со структурой флюорита. Атомы мышьяка занимают в ней узлы слегка искаженной гранецентрированной кубической “ячейки” со стороной a' , равной половине диагонали [110] тетрагональной ячейки I ($a' = 6.037$ Å), что очень близко к четверти параметра c ($c' = 6.017$ Å). В объеме элементарной тетрагональной ячейки α''' -фазы восемь таких “флюоритовых ячеек”. Оси a' и b' расположены под углом 45° к осям a и b тетрагональной ячейки. В табл. 3 указаны координаты атомов, образующих псевдокубическую “флюоритовую ячейку” (1) (рис. 1). Координаты атомов (x , y , z) тетрагональной ячейки переведены в координаты (x' , y' , z') “флюоритовой” ячейки с помощью обратной транспонированной матрицы перехода $(M^{-1})' = 1 - 1 \ 0/1 \ 1 \ 0/0 \ 0 \ 4$ с учетом смещения начала координат в точку O (0.75,

Таблица 3. Координаты атомов, образующих в структуре $\alpha'''-(\text{Zn}_{0.74}\text{Cd}_{0.26})_3\text{As}_2$ флюоритоподобную ячейку (вариант 1 на рис. 1)

АТОМ	x'	y'	z'
As3	1.00 (1.0)	0.0184 (0.0)	0.0 (0.0)
	0.0 (0.0)	-0.0184 (0.0)	0.0 (0.0)
	0.0 (0,0)	1.0184 (1.0)	0.0 (0.0)
	1.0 (1.0)	0.9816 (1.0)	0.0 (0.0)
	0.0184 (0.0)	0.0 (0.0)	1.0 (1.0)
	0.9816 (1.0)	0.0 (0.0)	1.0 (1.0)
	-0.0184 (0.0)	1.0 (1.0)	1.0 (1.0)
	1.0184 (1.0)	1.0 (1.0)	1.0 (1.0)
	0.5184 (0.5)	0.50 (0.5)	0.0 (0.0)
	0.50 (0.5)	0.4816 (0.5)	1.0 (1.0)
As1	0.50 (0.5)	0.0 (0.0)	0.4976 (0.5)
	1.00 (1.0)	0.50 (0.5)	0.5024 (0.5)
As2	0.00 (0.0)	0.50 (0.5)	0.5152 (0.5)
	0.50 (0.5)	1.00 (1.0)	0.4848 (0.5)
Zn1/Cd1	0.2854 (0.25)	0.7854 (0.75)	0.780 (0.75)
	0.2146 (0.25)	0.7146 (0.75)	0.22 (0.25)
Zn2/Cd2	0.2544 (0.25)	0.2456 (0.25)	0.7048 (0.75)
	0.7544 (0.75)	0.7456 (0.75)	0.2952 (0.25)
Zn3/Cd3	0.7816 (0.75)	0.2816 (0.25)	0.772 (0.75)
	0.7184 (0.75)	0.2184 (0.25)	0.228 (0.25)
	(0.25)	(0.25)	(0.25)
	(0.75)	(0.75)	(0.75)

Примечание. В скобках указаны позиции атомов идеальной структуры флюорита.

$-0.25, -0.5$): $x' = x - y + 0.75$; $y' = x + y - 0.25$; $z' = 4z - 0.5$. В скобках даны координаты атомов идеальной структуры CaF_2 . Свободными остались катионные позиции (0.25, 0.25, 0.25) и (0.75, 0.75, 0.75). Так же, как в структуре $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ (III)

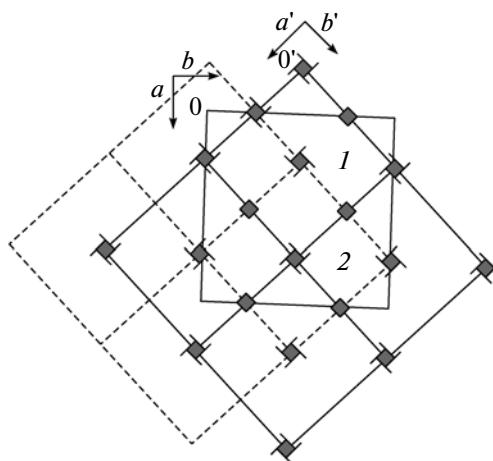


Рис. 1. Геометрическая связь тетрагональной ячейки $\alpha'''-(\text{Zn}_{0.74}\text{Cd}_{0.26})_3\text{As}_2$ с выделенными в ней “флюоритовыми ячейками” – варианты 1 и 2; проекция вдоль [001]. Указаны вертикальные оси симметрии пр. гр. $I4_1/amd$.

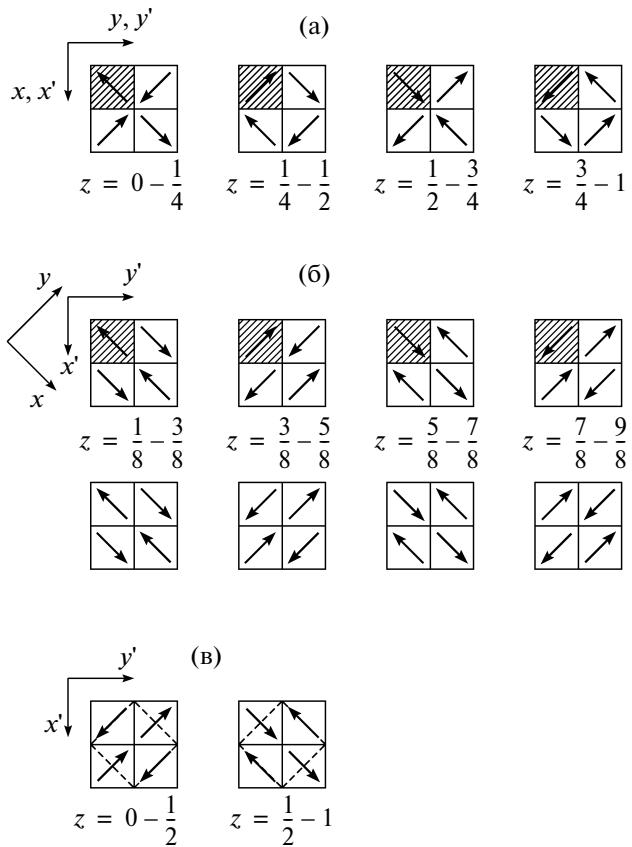


Рис. 2. Постойные проекции на плоскость x' , y' “флюоритовых ячеек” в структурах кристаллов: а – α - Cd_3As_2 ; б – $\alpha'''-(\text{Zn}_{0.74}\text{Cd}_{0.26})_3\text{As}_2$, верхний ряд – вариант 1 выбора ячеек, нижний ряд – вариант 2 (рис. 1); в – $\alpha''-\text{Cd}_3\text{As}_2$; пунктирной линией обозначены оси тетрагональной ячейки. Стрелки указывают положения тетраэдрических вакансий на телесной диагонали “куба” и направлены сверху вниз.

[9], максимальное отклонение от идеальной позиции гранецентрированной кубической ячейки Δx , $\Delta y = \pm 0.11 \text{ \AA}$ наблюдается для атома As3, расположенного близко к четверной винтовой оси, а атомы металлов смещаются в сторону ближайшей тетраэдрической пустоты на 0.27 – 0.35 \AA .

Для описания структуры α''' -фазы I используют схемы, принятые при анализе структур Cd_3As_2 [8, 9]. Рассмотрим слои “флюоритовых ячеек” в проекции на плоскость $a'b'$ и расположение тетраэдрических вакансий в них. Вдоль оси z , так же как в α -фазе II, размещаются четыре таких слоя. Тетрагональная ячейка соединения II содержит 16 флюоритоподобных ячеек. Направления осей тетрагональной и флюоритоподобной ячеек совпадают. Взаимосвязь двух структур, согласно [9], показана на рис. 2а.

Объем ячейки α''' -фазы I соответствует восьми “флюоритовым ячейкам”, но для удобства сравнения с α -фазой II выделены 16 ячеек, по четыре

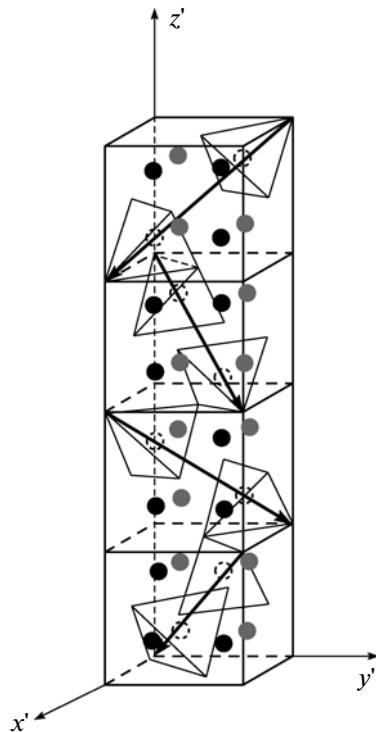


Рис. 3. Схема заполнения колонки “флюоритовых ячеек” общего структурного фрагмента кристаллов α - Cd_3As_2 и $\alpha'''-(\text{Zn}_{0.74}\text{Cd}_{0.26})_3\text{As}_2$: темные и светлые кружки – атомы металлов на переднем и заднем планах соответственно, полые кружки – тетраэдрические вакансы. Центры атомов мышьяка занимают вершины кубов и тетраэдров.

в каждом слое (рис. 1). Схема их заполнения представлена на рис. 2б. Из сопоставления рисунков видно, что в обеих структурах существует колонка из четырех расположенных вдоль оси z “флюоритовых ячеек” с однотипным размещением в них атомов металлов и соответственно одинаковым положением вакантных тетраэдрических пустот (заштрихованные квадратики схем). Такая колонка схематически изображена на рис. 3.

Разный набор элементов симметрии пр. гр. $I4_1/cd$ в α -фазе II и $I4_1/amd$ в α''' -фазе I различным образом ориентирует эту колонку в пространстве кристалла. В структуре α -фазы II такие колонки обладают симметрией правой и левой четверной винтовой оси, чередуясь в шахматном порядке. В α''' -фазе I все колонки одинаковой симметрии – или левой, или правой четверной винтовой оси – в зависимости от варианта выбора “флюоритовых ячеек” – 1 или 2 соответствен-но (рис. 1).

В [8, 9] приводится результат первой структурной расшифровки кристаллов Cd_3As_2 (III), (параметры тетрагональной ячейки $a = b = 8.95$, $c = 12.65 \text{ \AA}$, пр. гр. $P4_2/nmc$). Схема структуры III, представленная на рис. 2в, отличается от схемы II,

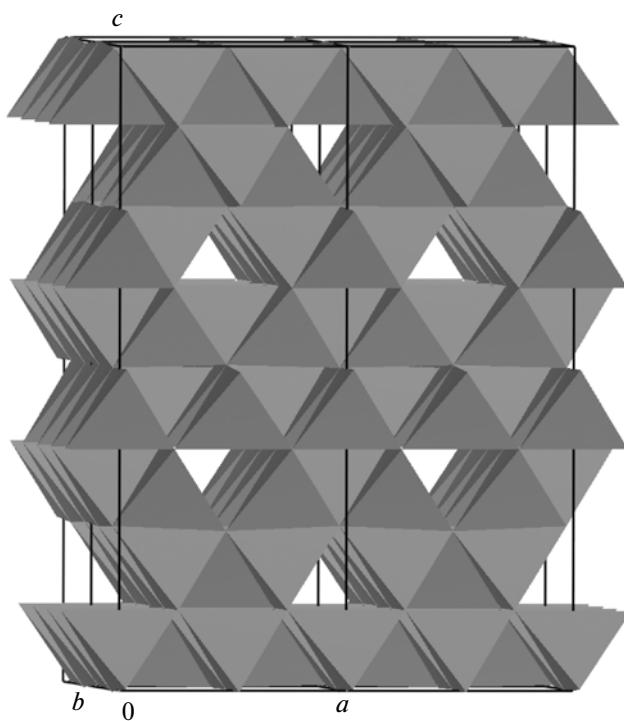


Рис. 4. Общий вид структуры $\alpha'''-(Zn_{0.74}Cd_{0.26})_3As_2$. Атомы металлов в окружении атомов мышьяка изображены в виде тетраэдров.

но совпадает со структурными фрагментами α''' -фазы исследованного кристалла; причем оси флюоритоподобной и тетрагональной ячеек тоже

Таблица 4. Межатомные расстояния в (Zn, Cd)-тетраэдрах структуры $\alpha'''-(Zn_{0.74}Cd_{0.26})_3As_2$

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Zn1/Cd1–As2	2.9228(7)	As2–As3	4.1983(6) $\times 2$
As2 ^{a*}	2.5679(8)	As2–As2 ^a	4.2728(1)
	2.5950(5) $\times 2$	As3–As2 ^a	4.4052(7) $\times 2$
Zn2/Cd2–As1 ^B	2.4391(8)	As3–As3 ^б	4.4250(9)
	2.4529(8)	As2–As3	4.1983(6) $\times 2$
	2.7178(5) $\times 2$	As3–As1 ^B	4.1947(7) $\times 2$
Zn3/Cd3–As1	2.4709(9)	As2–As1 ^B	4.2702(1)
	2.9164(8)	As1–As3	4.2527(6) $\times 2$
	2.4966(5) $\times 2$	As1–As1 ^B	4.2689(1)
As3		As3–As1 ^B	4.1947(7) $\times 2$
		As3–As3 ^г	4.1126(9)

* Код симметрии. а: $-x, -y, -z$; б: $-y - 1/4, x - 1/4, -z + 1/4$; в: $-x + 1, -y, -z$; г: $y + 1/4, -x + 3/4, -z + 1/4$; д: $-y + 3/4, x - 1/4, -z + 1/4$.

расположены под углом 45°. В [10, 11] показано, что кристаллы III изоморфны высокотемпературной, устойчивой в интервале 405–940°C, α'' -фазе, которая может существовать и при комнатной температуре при наличии незначительных примесей или дефектов решетки. Расшифровка структуры кристаллов α''' -фазы I подтверждает предположения авторов [3, 5] о структурной связи α'' - и α''' -фаз соединений $A_3^{II}B_2^V$ и двукратном увеличении параметра c при $\alpha'' \rightarrow \alpha'''$ переходе.

Атомы металлов в структуре кристалла I располагаются в тетраэдрах с собственной симметрией зеркальной плоскости m . Соединяясь общими ребрами, они образуют трехмерный каркас структуры, который пронизывают сформированные цепочками тетраэдрических вакансий микрокааналы, параллельные осям a и b и расположенные на разных уровнях по оси c (рис. 4). Межатомные расстояния металл–As и As–As в тетраэдрах (табл. 4) близки к аналогичным расстояниям в структурах α -, α'' -Cd₃As₂ [9, 10] и α -, α' -Zn₃As₂ [13].

Учитывая изоструктурность полиморфных модификаций соединений $A_3^{II}B_2^V$ (A – Zn, Cd; B – P, As) и их твердых растворов, можно предположить подобное $\alpha'''-(Zn_{0.74}Cd_{0.26})_3As_2$ строение трехкомпонентного $\alpha'''-(Zn_{1-x}Cd_x)_3P_2$ и четырехкомпонентного $\alpha'''-(Zn_{1-x}Cd_x)_3(P_{1-y}As_y)_2$ твердых растворов, найденных в системах Cd–Zn–As–P [3].

Авторы [2] подчеркивают, что α''' -фаза образуется только при взаимном замещении атомов металлов в структурах $A_3^{II}B_2^V$ и не образуется при взаимном замещении фосфора и мышьяка. Это связано с тем, что структурные перестройки в соединениях $A_3^{II}B_2^V$ сопровождаются изменением в расположении катионных вакансий в связи с переходом атомов металла в ближайшую тетраэдрическую пустоту [12]. Именно наличие атомов металлов двух типов в определенном соотношении приводит к образованию α''' -фазы, которую следует рассматривать как сверхструктуру по отношению к α'' -фазе.

Работа выполнена в рамках проекта CSSDT 11.817.05.03а (Республика Молдова) и гранта ГК № П895 (Россия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белов Н.В. // Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР. 1947. С. 43.
- Якимович В.Н., Рубцов В.А., Трухан В.М. // Неорг. материалы. 1996. Т. 32. № 7. С. 799.
- Трухан В.М., Маренкин С.Ф., Рубцов В.А. // Неорг. материалы. 1998. Т. 34. № 7. С. 781.

4. Маренкин С.Ф., Вольфкович А.Ю., Михайлова С.Г., Астахов В.В. // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 9. С. 1064.
5. Сошников Л.Е., Трухан В.М., Маренкин С.Ф. // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 4. С. 395.
6. Cisowski J. // Phys. Status Solidi. B. 1997. V. 200. P. 311.
7. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
8. Stackelberg M., Paulus R. // Z. Phys. Chem. B. 1935. B. 28. S. 427.
9. Steigmann G.A., Goodyear J. // Acta Cryst. B. 1968. V. 24. P. 1062.
10. Pietraszko A., Lukaszewicz K. // Acta Cryst. B. 1969. V. 25. P. 988.
11. Pietraszko A., Lukaszewicz K. // Phys. Status Solidi. A. 1973. V. 18. P. 723.
12. Изотов А.Д., Саныгин В.П., Пономарев В.Ф. // Кристаллография. 1978. Т. 23. Вып. 4. С. 764.
13. Pietraszko A., Lukaszewicz K. // Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. 1976. V. 24. P. 459.