

Gory-NA 69-0360

Д О К Л А Д Ы

АКАДЕМИИ НАУК СССР

1969

т. 186, № 3

Goryunova, N.A., Popova, S.V.,
Khvostantsev, L.G., "Behavior of Cadmium
Tin Phosphide, Zinc Silicon Phosphide, Zinc
Germanium Phosphide, and Zinc Tin
Phosphide at High Pressures and High
Temperatures."

Dokl. Akad. Nauk SSSR, 186, 3, 592-4 (1969)

NOV 30 1973'

для исходных образцов с большой N_d . Отсюда следует дополнительный вывод: дислокации не играют самостоятельной роли в образовании центра, а действуют лишь как стоки для вакансий.

Наконец, мы приходим к заключению, что при высоких температурах $1/4$ полного количества фосфора в кремнии находится в междуузлиях; в ряде случаев фосфор внедрения сохраняется при охлаждении образцов до комнатной температуры. С этой точки зрения большой коэффициент диффузии Р в Si ⁽²⁾ обусловлен тем, что фосфор диффундирует по междуузлиям, в отличие от других примесей замещения, диффундирующих по вакансиям. Если увеличить концентрацию вакансий в образце путем пластической деформации, то диффузия фосфора должна замедлиться, так как доля внедренного фосфора, согласно (1), уменьшается. При вакансионном механизме диффузия должна была бы ускориться. Именно такой эффект был обнаружен в работе ⁽³⁾: при динамической деформации кремния диффузия Ga, В, Sb ускорялась, а диффузия Р замедлялась. Другое следствие из существования фосфора внедрения состоит в том, что при легировании кремния только фосфором концентрация электронов n должна отличаться от полного содержания фосфора c . Если уровень $E_v + 0,13$ эв акцепторный, то $n = (c - N) - N \approx 1/2c$, а если донорный, то $n = c - N \approx 3/4c$. По многим литературным источникам (например ^(10, 12)) n близка к c . Особняком стоят данные работы ⁽⁴⁾. Всего вероятнее, уровень $E_v + 0,13$ эв является донорным, что согласуется и с данными ^(6, 7) по рекомбинации на этом уровне.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт редкометаллической
промышленности

Поступило
3 V 1968

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Фистуль, Сильно легированные полупроводники, «Наука», 1967.
² Б. И. Болтакс, Диффузия в полупроводниках, М., 1961. ³ J. E. Lawrence, Brit. J. Appl. Phys., 18, № 4, 405 (1967). ⁴ Г. И. Воронкова, А. Г. Дудин, М. И. Иглицын, Научн. тр. Гиредмета, 25, 241 (1968). ⁵ G. Ziegler, Zs. Metallkunde, 49, № 9, 491 (1968); в сборн. Зонная плавка, 1966, стр. 64. ⁶ R. H. Glaenger, C. J. Wolf, J. Appl. Phys., 36, № 7, 2197 (1965). ⁷ Г. Н. Галкин, ФТТ, 2, № 1, 8 (1960). ⁸ G. G. Watkins, J. W. Corbett, Phys. Rev., 134, № 5A, 1359 (1964). ⁹ T. R. Waite, Phys. Rev., 107, № 2, 463 (1957). ¹⁰ B. J. Masters, J. M. Fairfield, J. Appl. Phys., 38, № 8, 3148 (1967). ¹¹ Дж. Дамаск, Дж. Динс, Точечные дефекты в металлах, М., 1966. ¹² R. N. Hall, J. Phys. Chem., 57, № 8, 836 (1953).

УДК 539.89

ХИМИЯ

N. A. Goryunova S.V. Popova L.G. Khvostantsev
Н. А. ГОРЮНОВА, С. В. ПОПОВА, Л. Г. ХВОСТАНЦЕВ

ПОВЕДЕНИЕ $CdSiP_2$, $CdGeP_2$, $CdSnP_2$, $ZnSnP_2$, $ZnGeP_2$
И $ZnSiP_2$ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 30 XII 1968)

Поведение ряда соединений состава ABC_2 при высоких давлениях и температурах исследовалось различными авторами. Для одной группы этих веществ ($A^{IV}B^{III}C_2^{VI}$) были обнаружены новые метастабильные фазы со структурой типа $\alpha-NaFeO_2$ (1). Вещества другой группы ($A^{IV}B^{IV}C_2^V$, где $C = As$) разлагаются на $A_3^{IV}C_2^V + B^{IV}C^V + C_2^V$ (2).

В настоящей работе исследованы при высоком давлении соединения $CdSiP_2$, $CdGeP_2$, $CdSnP_2$, $ZnSnP_2$, $ZnGeP_2$ и $ZnSiP_2$, кристаллизующиеся в структуре халькопирита.

Работа выполнена на камере высокого давления, сконструированной в Институте физики высоких давлений АН СССР Верещагиным, Новиковым, Хвостанцевым, позволяющей генерировать давление до 165 кбар. В качестве реперных точек при измерении давления служили полиморфные переходы в Bi (25,4; 26,9; 89,3 кбар), в Ba (59; 144 кбар), в Sn (115 кбар) и Pb (161 кбар). Исходные продукты в виде порошков соответствующих соединений синтезированы в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР.

Исследуемые вещества помещались в контейнер из BN , находящийся, в свою очередь, в цилиндрическом нагревателе из графита. Конечные продукты изучались рентгенографически, путем съемки дебаеграмм (камера РКД-57, фильтрованное медное излучение).

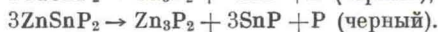
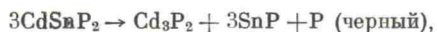
Установлено, что при давлении 60 кбар и температуре выше 700° $CdSiP_2$ разлагается на Cd и SiP_2 . При этом SiP_2 кристаллизуется в структуре типа пирита, что соответствует известным из литературы данным (3-5) для этого соединения, синтезированного из элементов как при нормальном давлении, так и в условиях высоких давлений и температур. Расчетное изменение удельного объема при реакции разложения (без учета поправки на сжимаемость и тепловое расширение) равно $\Delta V / V_0 = 20\%$, из пикнометрического измерения плотности полученной при разложении смеси ($Cd + SiP_2$) $\rho_{эф} = 4,96 \pm 0,02$ г/см³ относительное изменение удельного объема также должно быть равно 20%. Нагревание смеси ($Cd + SiP_2$) в вакууме при температуре 600° в течение 1 часа приводит к синтезу исходного продукта $CdSiP_2$.

Для $CdGeP_2$ при давлении 50 кбар и температуре 900° обнаружена стеклообразная фаза, возникающая и при нормальном давлении при быстром охлаждении из расплава (6). При более высоких давлениях, и температуре выше 700° наблюдается разложение $CdGeP_2$. На дебаеграммах продукта, полученного при давлении 50—70 кбар и температурах выше 700° , наблюдаются линии Cd_3P_2 и черного фосфора, что дает основание предположить, что разложение идет в соответствии с реакцией $3CdGeP_2 \rightarrow Cd_3P_2 + 3GeP + P$ (черный) ранее найденной (2) для арсенидов. Плотность полученной смеси, измеренная пикнометрическим методом, $\rho_{эф} = 5,2 \pm 0,02$ г/см³, что соответствует изменению удельного объема при разложении на величину $\Delta V = -25,38$ см³/моль, относительное изменение объема составляет 15%.

Данные о синтезе GeP из элементов при нормальном давлении приведены в работе (7), где получены две фазы GeP_{1,01} и GeP_{0,73}, интенсивности и межплоскостные расстояния которых не совпадают с результатами, полученными в настоящей работе (табл. 1). Аналогичный синтез GeP из элементов, но при высоких давлениях (до 40 кбар) и температурах, проведен в работе (8), где получены данные для нескольких форм предполагаемого соединения состава GeP, не совпадающие с данными, приведенными в табл. 1.

При давлении выше 70 кбар и температурах от 500 до 1200° характер разложения CdGeP₂ изменяется. На дебаеграммах вещества, полученного при указанных выше параметрах, отчетливо видны линии металлического кадмия, что, возможно, указывает на разложение, аналогичное упомянутому разложению для CdSiP₂. Межплоскостные расстояния и интенсивности GeP₂ приведены в табл. 1. Литературные данные о синтезе GeP₂ при атмосферном давлении и в условиях высоких давлений и температур отсутствуют. Пикнометрически определенная плотность смеси (Cd + GeP₂) $\rho_{эф} = 5,6 \pm \pm 0,02$ г/см³, что соответствует относительному уменьшению удельного объема при разложении на 25%. Обратный синтез исходного соединения CdGeP₂ осуществляется нагреванием полученной при разложении смеси в вакууме при температуре 400° в течение одного часа.

Для CdSnP₂ и ZnSnP₂ при давлении выше 40 кбар и температуре 400—600° найдено однотипное разложение



При этом структура SnP соответствовала структуре типа NaCl с параметром $a = 5,506 \pm 0,002$ Å (см. табл. 2).

Расчетное изменение удельных объемов $\Delta V / V_0$ составляет 13% для CdSnP₂ и 11,9% для ZnSnP₂, а относительные изменения объемов, полученные из пикнометрических измерений плотности смеси продуктов разложения, равны 13 и 12% соответственно.

Полученные рентгеновские данные несколько отличаются по интенсивности линий и параметрам элементарной ячейки от данных, приведенных в работе (8), в которой найдена кубическая фаза SnP при синтезе под давлением из смеси элементов Sn + P. Это отличие, возможно, связано с отклонением от стехиометрического состава. При нормальном давлении (9) SnP кристаллизуется в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a = 8,78$ Å; $c = 5,98$ Å; $z = 8$, плотность, рассчитанная по рентгеновским данным, равна 4,98 г/см³.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния
и интенсивности линий

I	d	I	d
Для GeP			
о. сл.	3,868	с.	1,877
о. сл.	3,494	о. сл.	1,811
о. сл.	3,133	ср.	1,590
ср.	2,979	сл.	1,554
ср.	2,844	сл.	1,497
сл.	2,715	о. сл.	1,321
сл.	2,339	о. сл.	1,296
о. сл.	1,981	сл.	1,212
с. сл.	1,953	сл.	1,163
Для GeP ₂			
сл.	4,135	о. сл.	1,590
о. сл.	3,709	о. сл.	1,542
о. сл.	3,304	о. сл.	1,463
сл.	3,100	о. сл.	1,212
сл.	2,922	о. сл.	1,146
сл.	2,675	сл.	1,028
о. сл.	2,104	о. сл.	0,9753
о. сл.	1,998	о. сл.	0,9502
сл.	1,811	о. сл.	0,9352
о. сл.	1,765	о. сл.	0,8613
о. сл.	1,675	о. сл.	0,8471
о. сл.	1,648		
Для фазы SnP при 10—20 кбар			
ср.	3,591	с.	1,648
ср. сл.	3,428	сл.	1,480
сл.	2,922	ср.	1,427
ср.	2,436	сл.	1,352
ср.	2,276	сл.	1,331
сл.	2,006	сл.	1,273
с.	1,906		
сл.	1,791		
сл.	1,728		

При давлении 10—20 кбар и температуре 700° для CdSnP₂ имеет место, по-видимому, тот же самый тип разложения (на это указывает присутствие на дебаеграммах линий Cd₃P и черного фосфора). Однако SnP в этой области давлений имеет другую кристаллическую структуру, не совпадающую с данными (9). Межплоскостные расстояния и интенсивности линий этой фазы приведены в табл. 1.

В интервале давлений от 20 до 40 кбар сосуществуют обе фазы SnP, на что указывает присутствие на дебаеграммах линий обеих фаз.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий для фазы SnP со структурой типа NaCl

<i>I</i>	<i>d</i> _{измер}	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{вычисл}	<i>I</i>	<i>d</i> _{измер}	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{вычисл}
ср.	3,15	111	3,18	с.	1,12	422	1,12
с.	2,72	200	2,75	ср.	1,058	511/333	1,060
с.	1,93	220	1,95	с. ш.	0,969	440	0,973
с.	1,65	311	1,66	ср. с.	0,928	531	0,931
с.	1,58	222	1,59	о. с.	0,916	600/442	0,918
ср.	1,37	400	1,38	с. ш.	0,870	620	0,871
сл.	1,26	331	1,26	сл. ш.	0,839	533	0,840
с.	1,23	420	1,23	сл.	0,829	622	0,830
				сл. ш.	0,795	444	0,795

При давлении выше 60 кбар и температуре выше 600° на дебаеграммах CdSnP₂ так же, как и в случае CdGeP₂, появляются линии металлического кадмия, интенсивность которых увеличивается с ростом давления. Однако линии, соответствующие кубической фазе SnP со структурой типа NaCl, присутствуют до давления 120 кбар.

Для ZnSnP₂ не обнаружено аналогичного появления металлического цинка во всем исследованном диапазоне давлений и температур. ZnGeP₂ при давлении до 120 кбар и температуре до 1500° и ZnSiP₂ при давлении до 90 кбар и температуре до 1500° не претерпевают никаких изменений.

Как видно из приведенных выше результатов, соединения CdSiP₂, CdGeP₂, CdSnP₂ и ZnSnP₂ в условиях высоких давлений и температур разлагаются аналогично соответствующим соединениям с мышьяком CdSnAs₂, CdGeAs₂ и ZnSnAs₂ (2). Отличие состоит в характере разложения, а именно в выделении металлического кадмия в случае CdSiP₂, CdGeP₂ и CdSnP₂. Диаграммы (*T*, *P*) для двух последних соединений являются более сложными, чем для соответствующих арсенидов, и для окончательной интерпретации нуждаются в дополнительных данных об устойчивости соединений GeP, GeP₂, SnP при высоких давлениях и температурах.

В заключение авторы выражают благодарность акад. Л. Ф. Верещагину за постоянное внимание и участие в обсуждении результатов, а также Н. В. Каляевой, А. С. Борщевскому, Ю. А. Валову, В. И. Соколовой и И. И. Тычине за помощь при выполнении работы.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Академии наук СССР

Поступило
30 XII 1968

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. J. M. Rooymans, Investigations on Some Chalcogenides at Very High Pressures, Universiteit van Amsterdam, 1967. ² A. R. Storm, A. Yayaraman, J. Phys. Chem. Solids, 29, 623 (1968). ³ T. Wadsten, Acta chem. scand., 21, 1374 (1967). ⁴ T. Wadsten, Acta chem. scand., 21, 593 (1967). ⁵ I. Osugi, R. Namikawa, Y. Tanaka, Rev. Phys. Chem. Japan, 36, 35 (1966). ⁶ A. S. Borshchevskii, N. A. Goryunova et al., Phys. Stat. Solidi, 21, 1, 9 (1967). ⁷ M. Zumbusch, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 242, 237 (1939). ⁸ I. Osugi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 89, № 8, 746 (1968). ⁹ G. Katz, J. A. Kohn, J. D. Broder, Acta crystallogr., 10, 607 (1957).