

УДК 548.73

**ВЛИЯНИЕ АТОМОВ ОЛОВА, МЕДИ И СЕЛЕНА НА
КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ $Ga_{0,5}In_{1,5}S_3$ ПРИ ЧАСТИЧНОЙ
ЗАМЕНЕ АТОМОВ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ И СЕРЫ**

**М.Г.КЯЗУМОВ, Г.Г.ГУСЕЙНОВ, Е.А.ИСАЕВА,
Ф.Г.МАГЕРРАМОВА, Г.С.МЕХТИЕВ**

*Институт Физики НАН Азербайджана
370143, г. Баку, пр. Г. Джавида 33*

Установлено, что при замене 1/3 части атомов галлия (Ga) в $Ga_{0,5}In_{1,5}S_3$ атомами меди (Cu) структура становится ТОТП типом ($a=3,861\text{Å}$, $c=30,915\text{Å}$, пр. гр. $R\bar{6}_3mc$), а при последующей замене 1/6 части атомов серы (S) селеном (Se) структура $Cu_{0,5}Ga_{0,33}In_{1,5}S_{2,5}Se_{0,5}$ становится ТТОТП типом ($a=3,866\text{Å}$, $c=18,695\text{Å}$, пр. гр. $R\bar{3}m1$). При замене 1/9 части атомов индия (In) атомами олова (Sn) структура полученного кристалла $Ga_{0,5}Sn_{0,25}In_{1,33}S_3$ становится ТОТП типом с параметрами решетки $a=7,611\text{Å}$, $c=36,456\text{Å}$, пр.гр. $R\bar{3}m$.

Известно, что кристаллы $Ga_{0,5}In_{1,5}S_3$ кристаллизуются в двух разных фазах. Одна фаза имеет два разных политипа с параметрами решетки $a=3,816\text{Å}$, $c=36,793\text{Å}$, пр. гр. $R\bar{3}m$ (ТОТП тип) и $a=3,838\text{Å}$, $c=12,226\text{Å}$, пр. гр. $R\bar{3}m1$ [1-2], являющихся изоструктурными аналогами структуры политипов $ZnIn_2S_4$ и $CdInGa(Al)S_4$ [4,5,6]. Другая фаза имеет параметры решетки $a=3,82\text{Å}$, $c=63,41\text{Å}$, пр. гр. $R\bar{3}m$ и ... $T_kO_kT_lP_kO_kO_kP...$ типа структуры [3], где O , T и P - обозначения октаэдрических, тетраэдрических и пустых слоев, соответственно, $г$ и $к$ - обозначают гексагональный и кубический, соответственно, тип упаковки атомов S в анионных слоях.

Целью данной работы является установление влияния на структуры политипных модификаций $Ga_{0,5}In_{1,5}S_3$ частичной замены атомов галлия, индия и серы атомами олова (Sn), меди и селена.

Синтезированы составы $Cu_{0,5}Ga_{0,33}In_{1,5}S_3$, $Cu_{0,5}Ga_{0,33}In_{1,5}S_{2,5}Se_{0,5}$ и $Ga_{0,5}Sn_{0,25}In_{1,33}S_3$. Образцы для электронографического исследования были приготовлены осаждением микрокристалликов из водной суспензии на металлическую сетку покрытую целлулоидной пленкой. Электронограммы от текстур были сняты на высоковольтном электронографе ЭГ-400. Рентгенографический анализ образцов $Ga_{0,5}Sn_{0,25}In_{1,33}S_3$ проведен на дифрактометре ДРОН-3М.

Рентгенографическим методом установлены параметры решетки $a=7,611\text{Å}$, $c=36,456\text{Å}$, пр.гр. $R\bar{3}m$ и структурный тип ТОТП для кристалла $Ga_{0,5}Sn_{0,25}In_{1,33}S_3$.

На Рис.1. показана электронограмма текстуры $Cu_{0,5}Ga_{0,33}In_{1,5}S_3$. По этой электронограмме определены параметры решетки $a=3,861\text{Å}$, $c=30,915\text{Å}$. На электронограмме в сериях $hh2\bar{h}l$ отсутствуют рефлексы со значением $l \neq 2n$. Это указывает на то, что в обоих пакетах атомы расположены идентично по оси c . Установлено, что структура имеет пространственную группу $R\bar{6}_3mc$. Вторым сильным рефлексом в сериях $11\bar{2}l$ является рефлекс $11\bar{2}8$. Принимая во внимание выводы, приведенные в [7,8] мы установили, что в каждом пакете только в четырех полиэдрических слоях из пяти катионы заселяют полиэдры, причем только в

стандартных позициях структурного типа ТОТТП. Структура $Cu_{0,5}Ga_{0,33}In_{1,5}S_3$ изоструктурна со структурой $Zn_2In_2S_5$ [9].

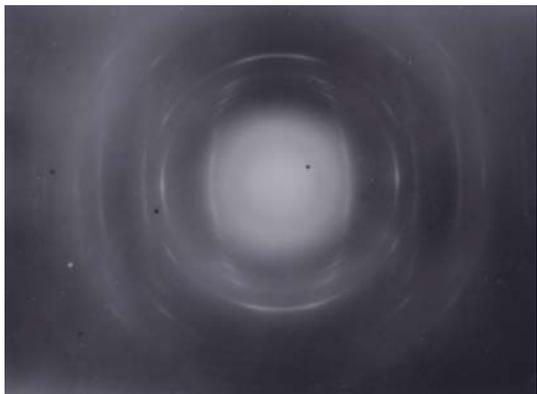


Рис. 1.

Электроннограмма текстуры $Cu_{0,5}Ga_{0,33}In_{1,5}S_3$.

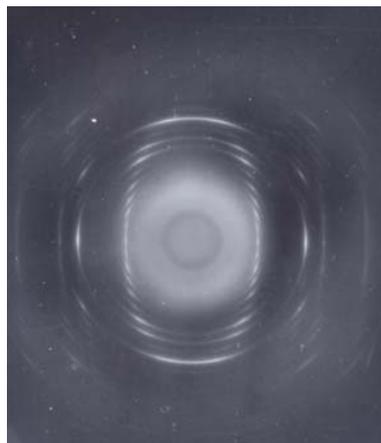


Рис. 2.

Электроннограмма текстуры $Cu_{0,5}Ga_{0,33}In_{1,5}S_{2,5}Se_{0,5}$.

На Рис.2. показана электроннограмма текстуры $Cu_{0,5}Ga_{0,33}In_{1,5}S_{2,5}Se_{0,5}$, на которой отсутствуют систематические погашения рефлексов. На втором эллипсе явно выделяется второй сильный рефлекс $11\bar{2}5$ (самым сильным в сериях $11\bar{2}l$ является рефлекс $11\bar{2}0$). Определены параметры решетки $a=3,866\text{\AA}$, $c=18,695\text{\AA}$, пр.гр. $R\bar{3}m1$ и структурный тип ...ТТОТТП....Сравнением экспериментальных и вычисленных значений интенсивностей рефлексов установлен тип упаковки слоев анионов ...г г г г г г.... Структура $Cu_{0,5}Ga_{0,33}In_{1,5}S_{2,5}Se_{0,5}$ (т. е. $CuGa_{0,67}In_3S_5Se$) идентична структуре $Zn_3In_2S_6$ [10] и $GaInS_3$ [11].

Установлено, что структура кристаллов $Ga_{0,5}In_{1,5}S_3$, характеризующихся ТОТТ и ТОТТООП структурными типами, при замене 1/3 части атомов галлия атомами меди становится ТОТТП типом, а при последующей замене атомов серы (S) селеном (Se) становится ТТОТТП типом. Последнее связано с увеличением размера одной из тетраэдрических пустот в элементарной ячейке, на которой могут свободно находиться катионы с большим ионным радиусом (т. е. индий).

1. А.Г.Абдуллаев, И.Р.Амирасланов, М.Г.Кязумов, *Препринт №66, НПО КИ, Баку*, (1988) 19.
2. И.Р.Амирасланов, Р.Б.Валиев, Г.Г.Гусейнов, Ю.Г.Асадов, *ДАН Аз.ССР*, **1** (1990).
3. М.Г.Кязумов, И.Р.Амирасланов, М.Г.Казымов, *Сообщения НПОКИ Баку, Элм*, (1990) 213.
4. Ф.Г.Доника, С.И.Радауцан, Г.А.Киоссе, С.А.Семилетов, Т.В.Доника, И.Г.Мустя, В.Ф.Житар, *Кристаллография*, **15** вып.4 (1970) 813.
5. A.G. Abdullayev and M.G. Kyazumov, *Thin Solid Films*, **190** (1990) 303.
6. М.Г.Кязумов, *Fizika*, **II** №4 (1996) 28.
7. M.G. Kyazumov, *11th International conference on ternary and multiterinary compounds (ICTMC-11), Salford. UK.*, (1997)1.76.
8. М.Г.Кязумов, *Кристаллография*, **43** №4 (1998) 661.
9. Ф.Г.Доника, С.И.Радауцан, Г.А.Киоссе, С.А.Семилетов, Т.В.Доника, И.Г.Мустя, *Кристаллография*, **17** (1972) 666.

10. Ф.Г.Доника, Г.А.Киоссе, С.И.Радауцан, С.А.Семилетов, В.Ф.Житар,
Кристаллография, **12** (1967) 854.

11. Г.Г.Гусейнов, М.Г.Кязумов, А.С.Кулиев, И.Р.Амирасланов, Г.С.
Мехдиев, *ДАН Аз.ССР*, **XXIV** №7 (1988) 26.

**Ga, In və S ATOMLARINI Cu, Sn və Se ATOMLARI İLƏ QİSMƏN ƏVƏZ ETMƏNİN
 $Ga_{0,5}In_{1,5}S_3$ KRİSTALININ QURULUŞUNA TƏ'SİRİ**

M.H.KAZIMOV, Q.H.HÜSEYNOV, E.A.İSAYEVA, F.Q.MƏHƏRRƏMOVA. Q.S.MEHDIYEV

Müəyyən olunmuşdur ki, $Ga_{0,5}In_{1,5}S_3$ kristallının quruluşu, 1/3 hissə Ga atomlarının Cu atomları ilə əvəz etdikdə TOTTP tipə ($a=3,861\text{Å}$, $c=30,915\text{Å}$, f. q. $P6_3mc$), növbəti olaraq S atomlarının 1/6 hissəsini Se ilə əvəz etdikdə isə TOTTP tipə ($a=3,866\text{Å}$, $c=18,695\text{Å}$, f. q. $P\bar{3}m1$) çevilir. 1/9 hissə In atomlarının Sn atomları ilə alınış $Ga_{0,5}Cu_{0,25}In_{1,33}S_3$ kristarının quruluşu $a=7,611\text{Å}$, $c=36,456\text{Å}$, f. q. $R3m$ parametrləri ilə xarakterizə olunan TOTTP tipə çevrilir.

**THE INFLUENCE OF Cu, Sn AND Se ATOMS ON $Ga_{0,5}In_{1,5}S_3$ CRYSTALIC STRUCTURE AT
PARTIAL REPLACEMENT OF Ga, In AND S ATOMS**

M.G. KYAZUMOV, G.G. GUSEINOV, E.A. ISAEVA, F.G. MAGERRAMOVA, G.S.MEKHTIEV

It have been established that at replacing 1/3 part of Ga atoms in $Ga_{0,5}In_{1,5}S_3$ by Cu atoms the structure become TOTTP type ($a=3,861\text{Å}$, $c=30,915\text{Å}$, sp.gr. $P6_3mc$) and then at substituting 1/6 part of S atoms by Se atoms the structure of obtained $Cu_{0,5}Ga_{0,33}In_{1,5}S_{2,5}Se_{0,5}$ crystal become TTOTTP type ($a=3,866\text{Å}$, $c=18,695\text{Å}$, sp. gp. $P\bar{3}m1$). At replacing 1/9 part of In atoms by Sn atoms the structure of obtained $Ga_{0,5}Cu_{0,25}In_{1,33}S_3$ become TOTTP type with parameters of lattice: $a=7,611\text{Å}$, $c=36,456\text{Å}$ and sp.gr. $R3m$

Редактор: С.Мехтиева