

## ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $Ga_{1,3}In_{3,4}S_7$

**М.Г.КЯЗУМОВ, И.Р.АМИРАСЛАНОВ, Ю.Г.АСАДОВ**

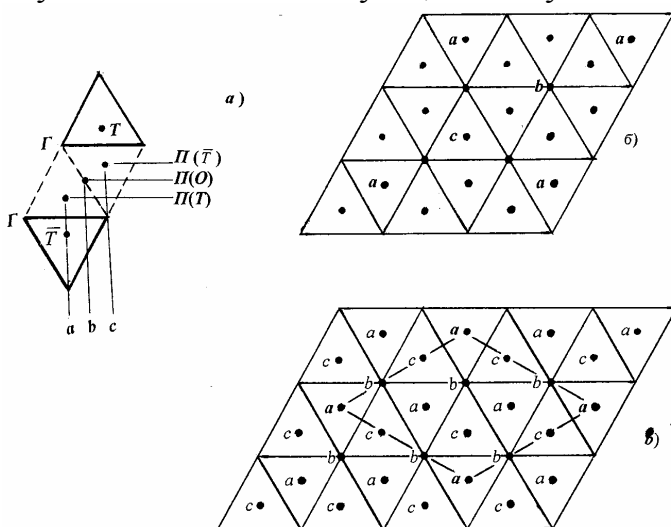
*Институт Физики НАН Азербайджана  
AZ 1143, Баку, пр.Г.Джавида33*

По электронограммам текстуры расшифрована ромбоэдрическая кристаллическая структура  $Ga_{1,3}In_{3,4}S_7$  с параметрами решетки:  $a=3,82\text{Å}$ ,  $c=63,41\text{Å}$ , и пр. гр.  $R\bar{3}m$ . Распределение плотноупакованных атомов серы (позиции А, В, С) и катионов (позиции  $a, b, c$ ), которые заполняют образованные ими тетраэдрические (Т) и октаэдрические (О) пустоты такое: ...АсВп(с)СвВсАаСп(с)Ас..., где п(с)-частично (на 14%) заполненные межпакетные тетраэдрические позиции. По электронограммам от монокристаллов установлены параметры сверхрешетки:  $A_{1,2} = \sqrt{7}a$  и  $A_3=2a$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в системе Ga-In-S синтезировано и выращено много соединений со структурными типами ТТОТТП, ТОТТП, ТОТП, ТОТП<sub>1</sub>ООП<sub>1</sub>, ТОТП<sub>1</sub>ООП<sub>1</sub>ТОТП<sub>2</sub> [1-8], где Т и О-обозначение тетраэдрических и октаэдрических слоев, П-пустых, П<sub>1</sub> и П<sub>2</sub>-частично заполненных (менее чем на 1/3 каждой позиции) полиэдрических слоев.

В структурах, где структурной единицей является один из ТОТП, ТОТТП и ТТОТТП типа пакетов, переходы пакет-пакет осуществляются по типу г г, т.е. пакеты упаковываются по типу г г. В структурах, где структурная единица состоит из двух или трех разных пакетов, такой тип (г г) упаковки нарушается, так как в структурах со структурной единицей (ТОТП+ООП) переходы пакет-пакет осуществляются по типу г к [5-6]. В литературе [7] приведена структура кристалла  $Ga_{0,5}In_{1,5}S_3$ , где структурная единица состоит из двух ТОТП и одного ООП типа пакетов. В этой структурной единице переходы между двумя ТОТП пакетами осуществляются по типу г г, а между ТОТП и ООП пакетами по типу г к.



**Рис.1.**

Проекция структур межпакетного пространства  $Ga_{1,3}In_{3,4}S_7$ :

а) на плоскость  $11\bar{2}0$ , б) и в) на плоскость  $0001$ . В случае б) каждая из Т, О и  $\bar{T}$  позиций на 1/4 заполнены, а в случае в) на 1/3 заполнены только Т позиции, где а-тетраэдрические (Т), б-октаэдрические (О) и с-инверсионно тетраэдрические ( $\bar{T}$ ) позиции.

Структура уникальная, но допущены некоторые незначительные ошибки. Т и  $\bar{T}$  позиции между двумя пакетами ТОТП заполнялись катионами на 30%, а октаэдрическая П(О) позиция - на 12% (Рис.1а). На самом деле, в совершенном

кристалле тетраэдрические позиции  $\Pi(T)$  и  $\Pi(\bar{T})$  могут заполняться максимум на 25%. Одновременные частичные заполнения всех трех  $T$ ,  $O$  и  $\bar{T}$  позиций межпакетного (межслоевого) пространства между двумя ТОТТ пакетами (слоями) возможно только при условии заполнения не более 1/4 части (показаны жирными буквами  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) каждой из этих позиций (Рис.1б). В этом случае расстояния между катионами  $K_T$  и  $K_O$ , а также  $K_T$  и  $K_{\bar{T}}$ , соответственно, приблизительно равнялись бы значениям:

$$\left[ \left( \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot 2a \right)^2 + \left( \frac{1}{4} \cdot \frac{c}{33} \right)^2 \right]^{1/2} = 4,47 \text{ \AA} \quad \text{и} \quad \left[ \left( \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot 2a \right)^2 + \left( \frac{1}{2} \cdot \frac{c}{33} \right)^2 \right]^{1/2} = 4,66 \text{ \AA}$$

где  $a=3,814\text{\AA}$ ,  $c=100,04\text{\AA}$ .

При заполнении более, чем на 25%  $T$  и  $\bar{T}$  позиций межпакетного пространства, расстояния между некоторыми катионами  $K_T$  и  $K_{\bar{T}}$  равнялись бы

$$\left[ \left( \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot a \right)^2 + \left( \frac{1}{2} \cdot \frac{c}{33} \right)^2 \right]^{1/2} = 2,67 \text{ \AA}$$

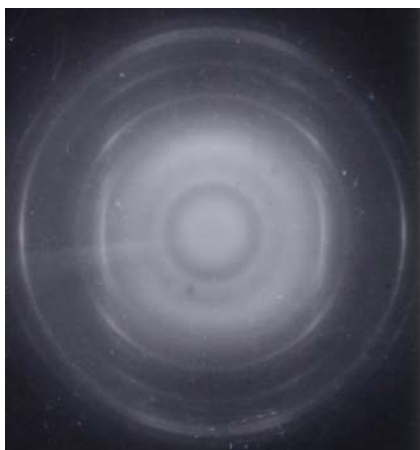
а между катионами  $K_T$  и  $K_O$  -

$$\left[ \left( \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot a \right)^2 + \left( \frac{1}{4} \cdot \frac{c}{33} \right)^2 \right]^{1/2} = 2,33 \text{ \AA},$$

а это не допустимо.

На Рис.1в показано, что одна из позиций  $T$ ,  $O$  или  $\bar{T}$  заполнена на 1/3а. Как видно в этом случае другие две из этих позиций должны пустовать.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ



Заранее синтезированные кристаллы выращивались методом химической транспортной реакции (ХТР). Дифракционный эксперимент проведен на высоковольтном электронографе ЭГ-400. Получены электронограммы текстурированного образца и монокристалла.

На Рис.2 представлена электронограмма текстуры  $\text{Ga}_{1,3}\text{In}_{3,4}\text{S}_7$ .

**Рис.2.**

Электронограмма текстуры  $\text{Ga}_{1,3}\text{In}_{3,4}\text{S}_7$ .

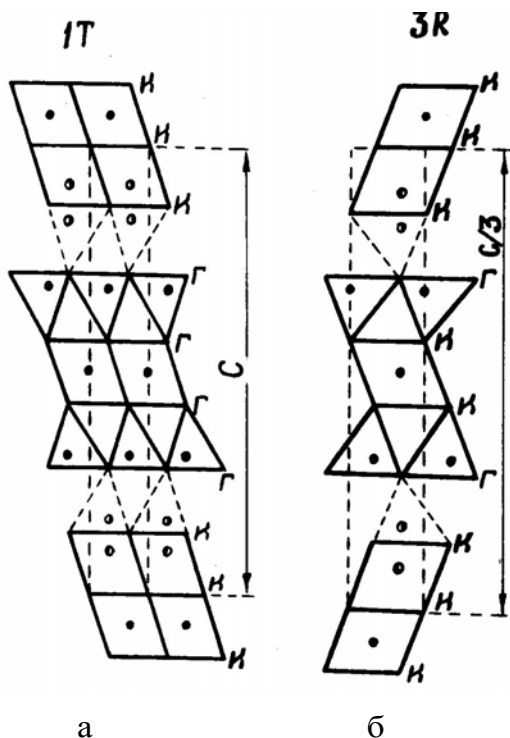
На первом эллипсе присутствуют  $\bar{1}01,3n-1$  и  $10\bar{1},3n+1$ , а на втором только  $11\bar{2},3n$  рефлексы. Наличие на электронограмме -  $h+k+l \neq 3n$  типа погасаний указывает на ромбоэдричность структуры. Определены параметры кристаллической решетки:  $a=3,82\text{\AA}$ ,  $c=63,41\text{\AA}$ . Следовательно толщина 1/3 части решетки равна  $c/3=21,14\text{\AA}$ . Эта толщина соответствует семи плотноупакованным слоям серы. Вторым сильным рефлексом на втором эллипсе (серия  $11\bar{2} 1$ ) является рефлекс  $11\bar{2} 15$  (где,  $\ell=15=5 \times 3$ ). Принимая во внимание выводы, приведенные в [9,10], мы установили, что в ячейке только в 15 полиэдрических слоях из 21, а в каждой 1/3 части ячейки

(т.е. в структурной единице) в пяти полиэдрических слоях из семи катионы заселяют полиэдры.

В [6] расшифрована кристаллическая структура  $(\text{Ga,In})_2\text{S}_3(\text{с,И})$  с параметрами гексагональной решетки:  $a=3,826\text{\AA}$ ,  $c=21,144\text{\AA}$  пр. гр.  $\text{P}\bar{3}\text{m1}$ . В этой структуре (Рис.3а) элементарная ячейка состоит из двух различных ОО и ТОТ пакетов,

каждый из которых встречается в виде структурной единицы  $\gamma$ -фазы  $\text{In}_2\text{S}_3$  [11] и  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  [12],  $\text{CdInGa(Al)S}_4$  [13,14].

Тетраэдрические (Т) пустоты, находящиеся между этими (ООП и ТОТП) чередующимися пакетами частично (15%) заполнены атомами Ga. В результате этого образуется катионный дефицит в октаэдрах (О) индия. В этой структуре из семи полиэдрических слоев пять заполнены (не учитывая 15%-ное заполнение тетраэдров галлием) катионами. Значит структура нашего образца имеет такой же тип, т.е.  $\text{ТОТ}_1\text{ООП}_1$ .



**Рис.3.**

Проекция кристаллической структуры политипных модификаций  $\text{Ga}_{1,3}\text{In}_{3,4}\text{S}_7$  на плоскость  $(11\bar{2}0)$ . а) 1Т, б) 3R.

На Рис.4а,б,в приведены точечные электронограммы, относящиеся к кристаллам одного синтеза (ХТР). В этих электронограммах на фоне редкой сетки сильных рефлексов, свойственной упаковке атомов серы (S) с базисным периодом гексагональной ячейки  $a=3,826\text{\AA}$ , в закономерных сочетаниях с ней наблюдались суперпозиции сеток более слабых рефлексов.



а

б



с

**Рис.4.**

Электронограммы различных монокристаллических образцов  $\text{Ga}_{1,3}\text{In}_{3,4}\text{S}_7$ .

Электронограмма, представленная на Рис.4а, выявляет гексагональные сверхрешетки в плоскости базиса с периодам  $A_{1,2}=\sqrt{7}a$ , вызванные заселением только 6/7 частей октаэдров индием (In) в пакете ...ООП..., и заселением галлием

(Ga) 1/7 части межпакетных (между ООП и ТОП) тетраэдров, примыкающих своими базисами к октаэдрам и сверхрешетку с периодом  $A_3=2a$ , вызванную распределением 3/4 In и 1/4 вакансий в октаэдрах, входящих в пакет  $TO\bar{T}P$ . Такой тип электронограмм ранее нами наблюдался и в кристаллах (Ga, In)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> со структурным типом  $TO\bar{T}P$  [15].

С учетом вышеуказанного распределение атомов в 1/3 части ячейки таково: ...S<sub>6/7</sub>In S<sub>1/7</sub>GaS(In, Ga) S(3/4) InS(In, Ga) S<sub>1/7</sub>Ga S<sub>6/7</sub>In...

На начальном этапе толщины полиэдров взяты одинаковыми (т.е. с/21) и атомы катионов были расположены в центрах полиэдров. Неплохое соответствие вычисленных и экспериментальных значений интенсивностей ( $I'$ ) для рефлексов  $11\bar{2}1$  указывает на правильность расположения атомов вдоль оси  $c$ .

С учетом важных правил Н.В.Белова о плотнейшей упаковке [16], построены модели возможных трехслойных ромбоэдрических политипов:

...AcBп(a)AbBaCcBп(b)Ca..., ...AcBп(a)AbBcAaBп(b)Ac... и  
 ...AcBп(c)CvBcAaCп(c)Ac... Сравнение экспериментальных значений

интенсивностей  $I_{экс}$  рефлексов  $10\bar{1}l$  и  $\bar{1}01l$  с их расчетными значениями ( $I'_{выч}$ ) для выше указанных моделей показало, что в структуре плотноупакованные анионы (A, B, C) и катионы (a, b, c) располагаются по следующему закону:

... AcBп(c)CvBcAaCп(c)Ac ... ...<sub>к</sub>O<sub>к</sub>П(Т)<sub>г</sub>Т<sub>к</sub>O<sub>к</sub>Т<sub>г</sub>П(Т)<sub>к</sub>O..., где п(c) и П(Т) - на 14% заполненные межпакетные тетраэдрические позиции, г и к, соответственно, гексагональная и кубическая упаковка атомов серы (S).

Вычисление интенсивностей осуществлялось по формуле [17]

$$I_{hkl} = F_{hkl}^2 \cdot P \cdot d_{hk0} \cdot d_{hkl}$$

где  $I_{hkl}$  - значение локальной интенсивности рефлекса,  $F_{hkl}$  - структурный фактор, P - фактор повторяемости, d - межплоскостное расстояние.

Для уточнения структуры использованы z координаты атомов катионов приведенных в [6]. Это немного улучшало соответствие между  $I_{экс}$  и  $I'_{выч}$ . В Таблице1 приведены координаты атомов, а в Таблице2 - экспериментальные и вычисленные значения интенсивностей, а на Рис.3, б представлен план структуры Ga<sub>1,3</sub>In<sub>3,4</sub>S<sub>7</sub>.

**Таблица 1.**

Атомы	Заселенность позиции, %	Координаты атомов 1/6 части ячейки		
		x/a	y/b	z/c
S <sub>1</sub>	100	-1/3	1/3	0,0221
S <sub>2</sub>	100	0	0	0,0718
S <sub>3</sub>	100	-1/3	1/3	0,1191
S <sub>4</sub>	50	1/3	-1/3	0,1667
In <sub>1</sub>	(38-50)	0	0	0
(Ga, In)	(97-85)	-1/3	1/3	0,0597
Ga <sub>2</sub>	14	0	0	0,1128
In <sub>2</sub>	86	0	0	0,1345

S<sub>4</sub> заселяют на 100%, а In<sub>1</sub> на (75-100)% все позиции, но они находятся на границе 1/6 независимой части ячейки.

На Рис.4,б относительная интенсивность сетки сверхструктурных рефлексов  $A=2a$  гораздо слабее, чем на Рис.4,а, на Рис.4,в эти рефлексы совсем исчезают. Это связано с изменением количества заселенных позиций в пакете  $TO\bar{T}$ , т.е. интервал

заселенных индием позиций меняется от 75% до 100%. Идентичность электронограмм текстур указывает и на идентичность кристаллических структур этих трех образцов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Во всех ТТОТП, ТОТП,ТОТП, ТОТП<sub>1</sub>ООП<sub>1</sub>, ТОТП<sub>1</sub>ООП<sub>1</sub>ТОТП<sub>2</sub> типах структур межпакетные М (метал) и S взаимодействия происходит параллельно оси с решетки, т.е. упаковка слоев осуществляется таким образом, чтобы расстояние между М и S было минимальным. При таком совпадении позиций металла и серы вдоль оси с совпадают центры межпакетных тетраэдров и центры, примыкающих (со своими базисами) к ним октаэдров, а это способствует частичному заполнению межпакетных тетраэдрических позиции катионами.

В данной работе в третьей модели переходы происходит по типу ...<sub>o</sub>К<sub>п(т)</sub>Г<sub>т</sub>...(...А<sub>с</sub>В<sub>п(с)</sub>С<sub>в</sub>В...), и только в этом случае совпадают октаэдрические катионы ООП пакета с пограничными анионами ТОТП пакета. Видимо, главную роль при образовании стабильной структуры играют те катионы, которые частично (14%) заполняют межпакетные тетраэдрические позиции. В других моделях заполнение катионами межпакетных тетраэдрических позиции маловероятно, особенно в совершенных кристаллах.

**Таблица 2.**

Вычисленные и экспериментальные интенсивности рефлексов  $10\bar{1}l$  и  $\bar{1}01l$ .

$hkl$	$d_{\text{экс}}$	$d_{\text{выч}}$	$I_{\text{экс}}$	$F'_{\text{выч}}$	$F''_{\text{выч}}$	$I'_{\text{выч}}$	$I''_{\text{выч}}$
101	3,313	3,304	36	24,12	24,35	19053	19259
$\bar{1}02$		3,280		8,84	-8,07	2541	2117
$\bar{1}05$	3,207	3,201	18	-15,04	-16,55	7177	8690
107	3,114	3,108	18	14,17	13,57	6186	5673
$\bar{1}08$	3,049	3,053	8	7,84	10,26	1860	3186
1010	2,943	2,933	8	12,36	13,32	4441	5158
$\bar{1}011$	2,860	2,869	8	-11,81	-13,92	3966	5510
1013	2,737	2,738	18	23,28	19,23	14708	10036
$\bar{1}014$	2,669	2,672	72	43,11	41,65	49221	45944
1016	2,536	2,540	8	8,4	13,96	1776	4906
$\bar{1}017$	2,483	2,475	8	-15,73	-14,29	6070	4947
1019	2,341	2,350	2	11,7	7,39	3189	1272
$\bar{1}020$				7,06	0,06	1110	
1022	2,168	2,173	36	18,57	23,11	7428	11503
$\bar{1}023$				4,58	9,58	437	1910
1025				-6,43	-4,9	828	481
$\bar{1}026$	1,964	1,963	5	15,33	10,47	4573	2133
1028	1,873	1,869	36	25,6	24,73	12141	11330
$\bar{1}029$	1,825	1,824	36	26,45	28,87	12648	15069
1031	1,741	1,740	18	-17,25	-16,83	5132	4885
$\bar{1}032$				5,08	4,30	435	321

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

2. И.Р.Амирасланов, Г.Г.Гусейнов, Х.С.Мамедов, А.С.Кулиев, *Кристаллография*, **33** (1988) 767.
3. И.Р.Амирасланов, Р.Б.Валиев, Ю.Г.Асадов, Г.Г.Гусейнов, А.А.Мусаев, *Кристаллография*, **35** (1990) 1298.
4. А.Г.Абдуллаев, И.Р.Амирасланов, М.Г.Кязумов, *Препринт №66, НПО КИ, Баку*, (1988) 19.
5. М.Г.Кязумов, *Материалы I Всесоюзного симпозиума "Методы дифракции электронов в исследовании структуры Вещества". г. Звенигород, (1991) 35.*
6. И.Р.Амирасланов, Ф.Ю.Асадов, А.А.Мусаев, Г.Г.Гусейнов, *Кристаллография*, **34** (1989) 1012.
7. И.Р.Амирасланов, Ф.Ю.Асадов, Б.А.Максимов, В.Н.Молчанов, А.А.Мусаев, Н.Г.Фурманова, *Кристаллография*, **35** (1990) 332.
8. Б.Б.Звягин, М.Г.Кязумов, *Известия АН России, сер. физическая*, **57** №2 (1993) 22.
9. М.Г. Кязумов, *Кристаллография*, **43** (1998) 661.
10. М.Г. Кязумов, РСНЭ-97, Москва-Дубна, 25-29 мая, (1997) СТР.....
11. R.Diehl, C.D.Carpentier and R.Nitshe, *Acta crys.*, **В. 32** (1976) 1257.
12. Ф.Г.Доника, С.И.Радауцан, Г.А.Киоссе, С.А.Семилетов, Т.В.Доника, И.Г.Мустья, *Кристаллография*, **16** (1971) 235.
13. М.Г.Кязумов, А.П.Жухлистов, А.М.Фоминков, Б.Б.Звягин, *XIII Всесоюзная конференция по электронной микроскопии. г. Сумы*, **2** (1987) 453.
14. A.G.Abdullayev and M.G.Kyazumov, *Thin Solid Films*, **190** (1990) 303.
15. Б.Б.Звягин, М.Г.Кязумов, *Кристаллография*, **35** (1990) 1290.
16. Н.В.Белов, *Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН ССР*, (1947) 237.
17. Б.К.Вайнштейн, *Структурная электронография, М. Наука*, (1956) 314.

### Ga<sub>1,3</sub>In<sub>3,4</sub>S<sub>7</sub>-ün KRİSTAL QURULUŞUNUN ELEKTRONOQRAFİK TƏDQIQI

M.H.KAZIMOV, İ.R.ƏMİRASLANOV, Y.Q.ƏSƏDOV

Teksturdan alınmış elektronogramma əsasında Ga<sub>1,3</sub>In<sub>3,4</sub>S<sub>7</sub> kristalının  $a=3,82\text{Å}$ ,  $c=63,41\text{Å}$  parametrləri və f. qr.  $R\bar{3}m$  olan romboedrik quruluşu aşkar olunmuşdur. Six qablaşmış kükürd (S) atomlarının (A, B, Ç pozisiyasında) və onların yaratdığı tetraedrik (T) və oktaedrik (O) boşluqları dolduran kationların (a, b, c pozisiyasında) paylanması ... AsVp(s)SvVsAaCp(s)As... kimidir. Harada ki, p(s)-qismən (14%) dolmuş paketlərarası tetraedrik pozisiyalardır. Monokristallardan alınmış elektronogrammalar əsasında ifrat qəfəslərin  $A_{1,2}=\sqrt{7}a$  və  $A_3=2a$  parametrləri müəyyən olunmuşdur.

### ELECTRON DIFFRACTION INVESTIGATION OF Ga<sub>1,3</sub>In<sub>3,4</sub>S<sub>7</sub> CRYSTAL STRUCTURE

M.G.KYAZUMOV, I.R.AMIRASLANOV, Yu.G.ASADOV

The rhombohedral crystal structure of Ga<sub>1,3</sub>In<sub>3,4</sub>S<sub>7</sub> with parameters of structure  $a=3,82\text{Å}$ ,  $c=63,41\text{Å}$  and  $R\bar{3}m$  space group has been interpreted (decoded) by using texture's electron-diffraction patterns. The distribution of the close packed sulfur atoms (A, B, C positions) and cations (a, b, c positions) which occupy tetrahedral (T) and octahedral (O) empty formed by S atoms are the following... AsVp(c)SvVsAaCp(c)As... where p(c)- partially (14%) occupied interpacking tetrahedral positions. Parameters of superlattice of monocrystals  $A_{1,2}=\sqrt{7}a$  and  $A_3=2a$  were determined by using electron-diffraction patterns.

Редактор:С.Мехтиева