

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРЫ $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,42}\text{S}_3$

М.Г.КЯЗУМОВ, М.Г.КАЗЫМОВ¹, Л.В.РУСТАМОВА

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33
Нахичеванское отделение НАН Азербайджана¹
AZ 3630, г.Нахичивань, пр.Г.Алиева, 32*

Синтезированы кристаллы $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,42}\text{S}_3$. Установлено, что эти кристаллы состоят из смеси двух полиморфных фаз. Определены параметры элементарной ячейки основной фазы $a=3,89\text{Å}$, $c=9,494\text{Å}$, пр.гр. $P\bar{3}m1$. Установлена модель кристаллической структуры.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] рентгендифрактометрическими методами были исследованы монокристаллы и отожженные порошковые образцы систем $\text{CuGa}_5\text{S}_8/\text{CuIn}_5\text{S}_8$ и $\text{AgGa}_5\text{S}_8/\text{AgIn}_5\text{S}_8$. Было выяснено, что при концентрации $x < 2$ в системе $\text{AgGa}_5\text{S}_8/\text{AgIn}_5\text{S}_8$ образуются фазы типа шпинели, а при $2 < x < 3$ фаза, кристаллизующаяся в гексагональной слоистой структуре. Была расшифрована кристаллическая структура монокристаллического образца состава $\text{AgGa}_3\text{In}_2\text{S}_8$, пр.гр. $R\bar{6}_3mc$, $Z=2$, $a=3,808\text{Å}$, $c=30,764\text{Å}$, которая изотипна структуре типа $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$ (IIa). Образцы $\text{AgGa}_4\text{InS}_8$ кристаллизуются в структуре типа вюрцита с параметрами $a=3,773\text{Å}$ и $c=6,160\text{Å}$. Было обнаружено, что при концентрации $1 \leq x \leq 2$ в системе $\text{CuGa}_x\text{In}_{5-x}\text{S}_8$ образуется новый состав слоистой структуры, который кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами $a=3,803\text{Å}$, $c=30,734\text{Å}$ ($x=2$). Тип структуры неизвестен. При замене атомов индия на атомы галлия в CuIn_5S_8 не была обнаружена структура типа шпинели.

В [2] приведены результаты электронографических исследований кристаллов $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,9}\text{S}_3$ и $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,17}\text{S}_3$. По электронограммам от косых текстур $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,97}\text{S}_3$ установлены параметры однопакетной триклинной (1Tr) решетки $a=6,592\text{Å}$, $b=3,806\text{Å}$, $c=15,669\text{Å}$, $\alpha=90,221$, $\beta=96,904$, $\gamma=90$ и структурный тип ТОТТП, где Т- тетраэдр, О- октаэдр и П- пустой межпакетный слой. Кристаллы $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,17}\text{S}_3$ состоят из смеси двух политипов 1Tr и 2Н (двухпакетная гексагональная). В работе [3] приведены результаты электронографических исследований структуры кристаллов $\text{Cu}_{0,17n}\text{Ga}_{0,33}\text{In}_{1,5}\text{S}_3$ и $\text{Cu}_{0,33n}\text{Ga}_x\text{In}_{1,67-x}\text{S}_3$ ($n=1; 1,5; 3; x=0,5; 0,7; 0,833$). Установлено, что их структуры формируются только на основе четырехэтажных пакетов, разные укладки (они связаны с изменением упаковки анионов внутри пакетов) которых образуют политипы 2Н, 2М (двухпакетная моноклинная) и 3R (трехпакетная ромбоэдрическая). Все эти кристаллы имеют ТОТТП структурный тип.

В [4,5] приведены результаты исследований влияния атомов меди, маргаца, олово, индия и селена на кристаллическую структуры $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,5}\text{S}_3$ при частичной замене соответственно атомов галлия и селена. Установлено, что структура кристаллов $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,5}\text{S}_3$, характеризующихся ТОТТ и ТОТПООП структурными типами, при замене 1/3 части атомов галлия атомами меди становится ТОТТП структурным типом, а при последующей замене атомов серы селеном становится ТТОТТП типом. Параметры кристаллической решетки и пространственная группа кристалла $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,33}\text{In}_{1,5}\text{S}_{2,5}\text{Se}_{0,5}$: $a = 3,866\text{Å}$, $c=18,695\text{Å}$, пр.гр. $P\bar{3}m1$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированы кристаллы $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,42}\text{S}_3$. Образцы для электронографического исследования были приготовлены методом осаждения микрокристалликов из водной суспензии на металлическую сетку, покрытую целлулоидной пленкой. Электронографический экспериментальный материал был получен на электронографе ЭГ-400. $2L\lambda=39,4\text{мм}\text{\AA}$, где L – расстояние от объекта до фотопластинки, λ – длина волны электрона.

На Рис.1. показана электронограмма от текстур кристалла $\text{Ga}_{0,5}\text{Fe}_{0,75}\text{In}_{0,75}\text{Se}_3$, а в Таблице1 приведены некоторые соответствующие параметры рефлексов, где $2R_{hkl}$ –расстояния между рефлексами hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$, D_{hkl} –расстояние (в масштабе $L\lambda$) между узлами hkl обратной решетки и плоскостью (0001) кристаллической решетки, которое в данном случае (в гексагональной решетке) совпадает с (0001) плоскостью обратной решетки, d_{hkl} - межплоскостное расстояние.

Установлено, что эти кристаллы состоят из смеси двух полиморфных фаз. На Рис.1. показана только центральная часть электронограммы, зарегистрированной на фотопластинке. Поэтому видны только первый и второй эллипсы основной фазы. Определены параметры элементарной ячейки основной фазы $a=3,89\text{\AA}$, $c=9,494\text{\AA}$. Это означает, что в структуре плотноупаковано могут располагаться три слоя серы. На Рис.1 отсутствуют систематические погасания рефлексов. Пространственная группа соответствует $R\bar{3}m1$.

В литературе [6] приведены результаты структурных исследований $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$. Структура $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ стабильна выше температуры 754C^0 . Однако с добавлением в состав 5,6% атомов Sb или 13% атомов As вместо атомов индия она стабилизируется и при комнатной температуре. Основу структуры составляет кубическая плотнейшая упаковка атомов серы. Атомы In, располагаясь в октаэдрических положениях, образуют двухэтажные пакеты типа S-In-S-In-S, стабилизирующие атомы As или Sb, находясь в межпакетных тетраэдрических позициях укрепляют связи между пакетами.

Учитывая схожесть параметров двух кристаллов, построена и проверена модель для кристалла $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,42}\text{S}_3$, основанной на структуре $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$. Сравнением вычисленных значений интенсивностей для рефлексов с их экспериментальными значениями выявилось большое различие между ними.



Рис.1.

Электронограмма текстур $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,42}\text{S}_3$.

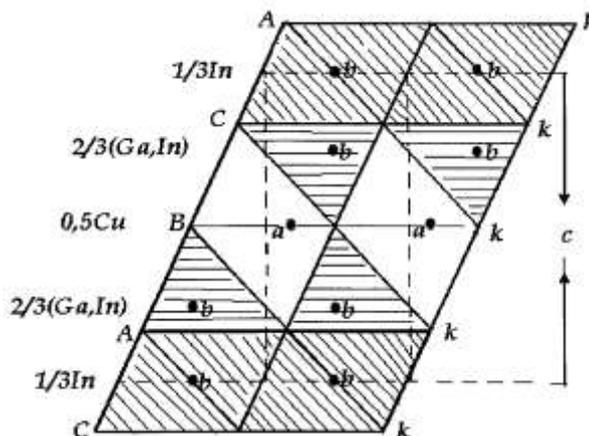
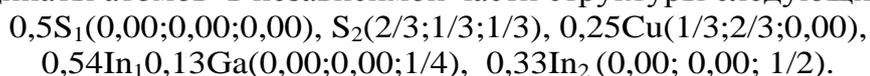


Рис.2.

Проекция структуры $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,42}\text{S}_3$ на плоскость (1120) в координационных полиэдрах.

Построены другие модели. Сравнение экспериментально наблюдаемых интенсивностей рефлексов с их теоретически вычисленными интенсивностями для различных моделей структур установило модель структуры, показанную на Рис.2. Структура формирована из трех кубически плотноупакованных слоев серы. Сера занимает $A(1/3; 2/3)$, $B(0,00; 0,00)$ и $C(2/3; 1/3)$ позиции, а металлы a и b позиции в плотнейшей упаковке атомов серы. Поэтому их x и y координаты точные, а z координаты нуждается в уточнении. Двухвалентные атомы меди находятся в тройных позициях в центральном слое серы. Атомы галлия и часть атомов индия находятся в двух симметричных слоях тетраэдров, которые со своими общими вершинами примыкают к центральному слою серы. Уточнена пространственная группа симметрии $R\bar{3}m1$.

Координаты атомов в независимой части структуры следующие:



Атомы S_1 , Cu и In_2 находятся на границе независимой части структуры. Поэтому приведена только половина общего число атомов. Ось инверсии удваивает их количество.

Надо отметить, что тетраэдрические и октаэдрические позиции по координатам x и y совпадают. Поэтому при занятии атомами тетраэдрической позиции соседние октаэдрические позиции пустуют или наоборот.

Таблица.

Эллипсы	№	$I_{\text{экс}}$	$2R_{\text{экс}}$	2Д		hkl	$d_{\text{экс}}$
				Экс.	Выч.		
I (10l)	1	о.о. сильный	12,41	4,17	4,15	101	3,175
	2	Слабый	14,33	8,29	8,30	102	2,749
	3	о. сильный	20,31	16,61	16,60	104	1,940
	4	о. сильный	23,82	20,75	20,75	105	1,654
II (11l)	0	о.о. сильный	20,25			110	1,946
	1	о. сильный	23,77	12,45	12,45	113	1,658
III (20l)	1	Ср. сильный	23,74	4,13	4,15	201	1,660
	2	о. слабый	24,81	8,28	8,30	202	1,588
	3	о.о. слабый	26,49	12,46	12,45	203	1,487
	4	Средний	28,69	16,62	16,60	204	1,373
	5	Средний	31,28	20,77	20,75	205	1,260
	6	Слабый	37,30	29,06	29,05	207	1,056
	7	Слабый	40,62	33,22	33,20	208	0,970
IV (21l)	1	Средний	31,21	4,19	4,15	211	1,262
	2	о.о. слабый	32,04	8,36	8,30	212	1,230
	3	Ср. сильный	35,11	16,62	16,60	214	1,122
	4	Средний	37,26	20,77	20,75	215	1,057
	5	Слабый	42,45	29,07	29,12	217	0,928
	6	слабый	45,38	33,21	33,20	218	0,868
V (30l)	0	ср. сильный	35,10			300	1,231
	1	слабый	37,24	12,44	12,45	303	1,058

1. H.Haeuseler, E.Elitok, A.Memo, R.Arzani, *Z.Anorg.Chem*, **627** (2001) 1204.
2. М.Г.Кязумов, Доклады НАН Азербайджана, **LVIII** № 1-2 (2002) 80.

3. М.Г.Кязумов, Г.Г.Гусейнов, Г.С.Мехтиев, Э.А.Исаева, *Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXII** №2 (2002) 78.
4. М.Г.Кязумов, Кристаллография, **43** (1998) 661.
5. М.Г.Кязумов, Г.Г.Гусейнов, Э.А.Исаева, Ф.Г.Магеррамова, Г.С.Мехтиев, *Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXIII** №2 (2003) 139.
6. R.Diehl, G.D.Carpentier, R.Nitshe, *Acta cryst*, **B32** (1976) 1257.

**$\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,42}\text{S}_3$ KRİSTALIN QURULUŞUNUN
ELEKTRONOQRAFIYA İLƏ TƏDQIQI**

M.Q.KAZIMOV, M.Q.KAZIMOV, L.V.RÜSTƏMOVA

$\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,42}\text{S}_3$ kristalları sintez olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur, ki bu kristallar iki polimorf fazanın qarışığından yaranıblar. Əsas fazanın elementar qəfəs parametrləri $a=3,89\text{Å}$, $c=9,494\text{Å}$, fəza qrupu $P\bar{3}m1$ və kristallik quruluşun modeli müəyyən olunmuşdur.

ELECTRON DIFRACTION STUDY OF CRYSTAL $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,42}\text{S}_3$

M.G.KYAZUMOV, M.G.KAZIMOV, L.V.RUSTAMOVA

The $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{1,42}\text{S}_3$ crystals has been synthesized. It has been established that this crystals consist of mixture of two polymorphic phases. The unit cell parameters and space group of basic phase: $a=3,89\text{Å}$, $c=9,494\text{Å}$ и пр. гр. $P\bar{3}m1$. Model of crystal structure has been established.

Редактор: Д.Исмаилов