

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИТИПНЫХ МОДИФИКАЦИЙ CdInGaS₄

М.Г.КЯЗУМОВ

Институт Физики АН Азербайджана
г. Баку, 370143, пр-т Г.Джавида, 33.

По электронограммам от текстур определены параметры кристаллической решетки, а также последовательность плотноупакованных слоев атомов серы (ABC) и заполняющие тетраэдрические (T) и октаэдрические (O) позиции атомов металлов (авс):

1T	a=3,87 Å	c=12,34 Å	пр.гр. P3m1 ...A ₂ B ₂ A ₂ B ₂ ...
2H	a=3,87 Å	c=24,68 Å	пр.гр. P6 ₃ mc ...A ₃ B ₃ A ₃ C ₃ A ₃ C ₃ A ₃ B ₃ ...
3R	a=3,87 Å	c=37,02 Å	пр.гр. R3m ...A ₃ B ₃ C ₃ A ₃ ...
п - пустой слой			

Во всех монокристаллах выявлена сверхрешетка с параметром $\sqrt{3}a$. Исследованием десятков образцов, выращенных методом ХТР, установлено, что во многих случаях и в одном кристалле существуют смеси различных модификаций: чаще - 2H с 3R, реже - 1T с 2H и 3R.

В литературе представлены многочисленные данные, касающиеся электрических, оптических и фотоэлектрических свойств кристаллов CdInGaS₄. Однако результаты этих исследований и значительной мере противоречивы. Так, нет единого мнения о пространственной группе симметрии, разнятся расшифровки ИК и КРС спектров, значения прямых и непрямых оптических переходов и т.д.

Определяя параметры решетки a=4 Å и c=40 Å и по сходству спектров люминесценции с ZnIn₂S₄ Шанд для кристаллов CdInGaS₄ предположил пр.группу, как C_{3v}⁵ [1]. В работе [2] проведена классификация частот длинноволновых оптических фононов кристаллов CdInGaS₄ на основе пр.гр. C_{3v}⁵.

Результаты рентгеноструктурного анализа, проведенного в [3] показали, что кристаллы CdInGaS₄ кристаллизуются в пр. гр. C_{3v}¹. В работе [4] результаты ИК спектроскопии объясняются на основе пр. гр. C_{3v}¹, хотя для таких типов фононов пр. гр. C_{3v}¹ и C_{3v}⁵ неразличимы.

В работах [5, 6, 7] проведены теоретико-групповые корреляционные анализы колебательного спектра CdInGaS₄ на основе пр. гр. C_{3v}¹, C_{3v}⁵, D_{3d}¹ и D_{3d}².

В работе приведены результаты детальных исследований кристаллической структуры образцов CdInGaS₄ выращенных различными методами.

Рентгендифрактометрическим методом была расшифрована кристаллическая структура

2T CdInGaS₄ (8) с параметрами решетки a=3,869 Å, c=24,668 Å пр. гр. D_{3d}² (P $\bar{3}$ m1). В работе (10) рефлексы с d=6,62 Å от сверхрешетки ошибочно были отнесены к рефлексам от основной решетки. Результаты электронографических исследований частично приведены в работах [9, 10], а полностью в диссертации [11].

Эксперимент проведен на высоковольтном электронографе ЭГ-400 (V=350 кВ; 2Lλ=32,2 мм Å). Исследовались монокристаллы и порошки, полученные легким растиранием и последующей диспергацией ультразвуком. В результате показано, что в связи со слоистостью кристаллов, после осаждения кристалликов из суспензии в воде на пленку, одна ориентация сохраняется.

Проведен количественный химический анализ на микрозонде MS-46 для различных монокристаллических образцов, отобранных из разных ампул и из разных мест одной и той же ампулы, выращенных методом ХТР и Бриджмена. Процентное содержание Cd, In и Ga изменялось.

Формула имеет следующий вид:



В работах [12, 13, 14] приведены структурные данные для различных политипных модификаций ZnIn₂S₄. В элементарном пакете этих структур к слою октаэдров In, сверху и снизу примыкают соответственно слои тетраэдров In и Ga. В работе [8] расшифрована кристаллическая структура двухпакетного тригонального политипа 2T CdInGaS₄. В этой структуре элементарный пакет состоит из четырех слоев атомов серы. Центральный октаэдриче-

ский слой заполнен атомами кадмия, примыкающий сверху тетраэдрический слой заполнен индием, а примыкающий снизу к октаэдрическому слою тетраэдрический слой заполнен галлием. Тетраэдрические слои разного пакета разделяются пустым межпакетным слоем (без катионов).

Модели структур политипных модификаций $CdInGaS_4$ были построены, исходя из подобия вышеуказанных структур [8, 12, 13, 14].

Кристаллическая структура IT $CdInGaS_4$

На рис.1а показана электронограмма от текстур однопакетного трехэтажного IT поли типа $CdInGaS_4$. Определены параметры кристаллической решетки:

$$a=3,87 \text{ \AA} \quad c=12,34 \text{ \AA}$$

Исходя из подобия к однопакетным политипам $ZnIn_2S_4$ были проверены следующие модели:



ABC - позиции плотноупакованных атомов серы, abc - позиции катионов, п - полиэдр пустоты, к, г - упаковка слоев атомов серы соответственно, кубическая и гексагональная. Сравнение вычисленных значений интенсивностей рефлексов с экспериментальными их значениями [11] (координаты атомов соответствовали позициям центров полиэдров) показало, что структура описывается первой моделью (пр. гр. $R\bar{3}m$). Координаты атомов приведены в таблице 1, а план структуры показан на рис. 3а.

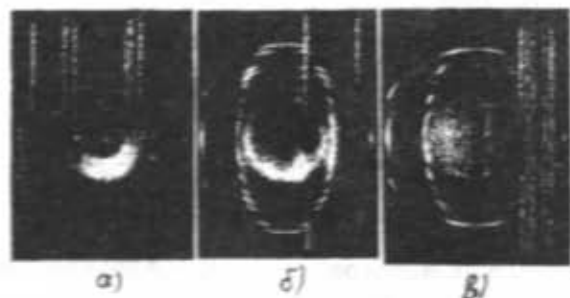


Рис.1. Электронограммы от текстур политипов $CdInGaS_4$. а) IT; б) 2H; в) 3R.

Кристаллическая структура 2H $CdInGaS_4$

По электронограммам от текстур (рис.1б) определены параметры кристаллической решетки, $a=3,87 \text{ \AA}$ $c=24,68 \text{ \AA}$.

Таблица 1. Координаты атомов IT $CdInGaS_4$.

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c
S ₁	0,000	0,000	0,000
S ₂	0,333	0,667	0,250
S ₃	0,000	0,000	0,500
S ₄	0,333	0,667	0,750
In, Ga	0,333	0,667	0,063
Cd	0,667	0,333	0,375
Ga, In	0,000	0,000	0,688

Сравнение экспериментальных значений интенсивностей рефлексов, определенных из электронограмм, с теоретически выведенными, а также экспериментально наблюдаемыми рентгенодифракционными значениями для структур 2H $CdInGaS_4$ обнаружило различие этих кристаллических структур. Этого и следовало ожидать, ибо ось $\bar{3}$ (пр. гр. $R\bar{3}m$) инверсионно поворачивает пакет и, следовательно, интенсивность рефлексов $hh\bar{2}h1$ с нечетными значениями l не должно погашаться. На электронограмме (рис. 1б) для рефлексов типа $11\bar{2}1$ присутствуют погасания с нечетными значениями l. Если бы катионы In и Ga в тетраэдрических слоях располагались равномерно (50% In на 50% Ga), то при любой симметрии структуры должны были бы наблюдаться такие погасания. Однако сверхрешетка с параметром $a_{ср} = \sqrt{3}a$ противоречит этому (рис.2).

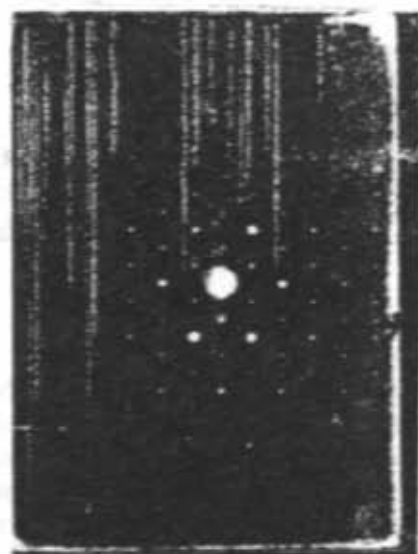
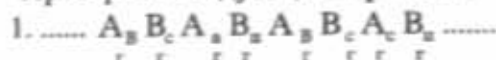


Рис.2. Электронограммы от монокристаллов $CdInGaS_4$.

Проверены следующие варианты:



Присутствие на электронограмме (рис.1б) $l \neq 2n$ типа погасания для рефлексов $hh\bar{2}h1$, указывает на то, что необходимо рассматривать вторую модель.

В [11] приведены экспериментальные и вычисленные, по вторым моделям (пр. гр. R6₃m) значения интенсивностей, которые довольно хорошо совпадают. В таблице 2 приведены координаты атомов, а на рис. 3б показан план структуры 2H CdInGaS₄.

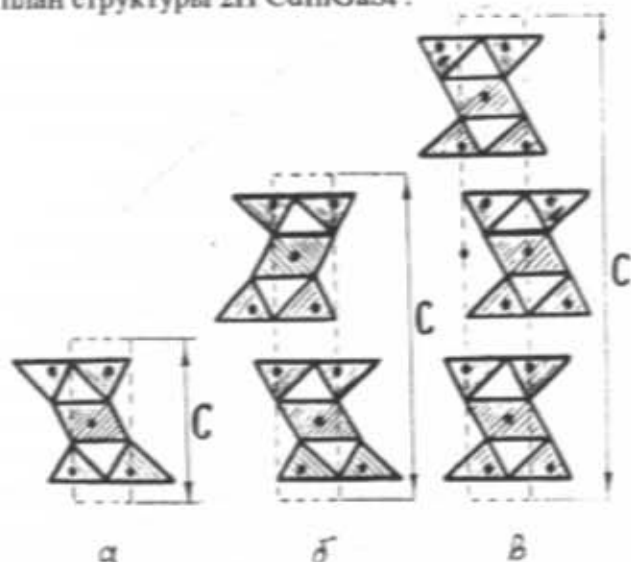


Рис.3. План структуры политипов CdInGaS₄
а) IT ; б) 2H ; в) 3R.

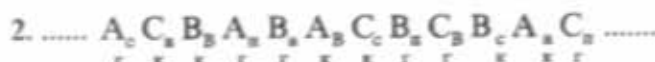
Таблица 2. Координаты атомов 2H CdInGaS₄.

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c
S ₁	0,000	0,000	0,062
S ₂	0,333	0,667	0,194
S ₃	0,000	0,000	0,306
S ₄	0,667	0,333	0,438
Cd	0,667	0,333	0,250
In,Ga	0,333	0,667	0,094
Ga, In	0,000	0,000	0,406

Кристаллическая структура 3R CdInGaS₄.

По электронограмме от текстур (рис.1в) определены параметры: $a=3,87 \text{ \AA}$, $c=37,02 \text{ \AA}$. Присутствие на электронограмме $-h+k+l=3n$ типа погасаний указывают на ромбоэдричность структуры.

Были проверено следующие варианты:



Сравнение вычисленных по этим моделям значений интенсивностей с их экспериментальными значениями [11] показали на соответствие второй модели (пр. гр. R3m).

В таблице 3 приведены координаты атомов, а на рис.3в показан план структуры 3R CdInGaS₄.

Таблица 3. Координаты атомов 3R CdInGaS₄.

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c
S ₁	0,000	0,000	0,042
S ₂	0,333	0,667	0,125
S ₃	0,667	0,333	0,208
S ₄	0,000	0,000	0,292
Cd	0,000	0,000	0,167
In, Ga	0,333	0,667	0,069
Ga, In	0,667	0,333	0,264

Исследование десятков кристаллов, выращенных методом ХТР (химическая транспортная реакция) показало, что в основном наблюдаются 3R и 2H, но чаще их смесь, реже - смеси IT с другими фазами и очень редко - чистая фаза IT.

Все кристаллы CdInGaS₄, выращенные методом Бриджмена, оказались ромбоэдрическими с параметрами решетки: $a=3,87 \text{ \AA}$, $c=37,02 \text{ \AA}$, пр.гр. R3m.

ЛИТЕРАТУРА

- W.A.Shand // Phys. stat.Sol. 1970, v.а, N3, p.k 77.
- G.B.Abdullayev //Phys.stat. Sol. 1975,v.28, p.k81.
- Т.Р.Мехтиев, Р.Х.Нани, Г.Г.Гусейнов. Кристаллическая структура монокристаллов CdInGaS₄. Некоторые вопросы экспериментальной и теоретической физики. Баку: Элм, 1977, с.201-202.
- К.Р.Аллахвердиев, А.Н.Аббасов, Т.Р.Мехтиев and Р.Кх. Нани // Phys. stat. Sol. (b) 1979, v.94, p.k31
- А.Н.Аббасов, К.Р.Аллахвердиев, Т.Р.Мехтиев, Р.Х.Нани. Физика твердого тела, 1981, т.23, вып.2.
- А.Н.Аббасов, К.Р.Аллахвердиев, F.G.Aliev and R.M.Zamanova // Phys.stat. Sol. (b), 1982, v.111, p.k.129.
- А.Н.Аббасов, К.Р.Аллахвердиев, С.С.Бабаев. ФТТ, 1982, т.24, № 8, с.2479-2481.
- М.Г.Кязумов, и.Р.Амирасланов. ДАН Аз. ССР, 1983, т.39, № 2, с.19-21.

9. М.Г.Кязумов, А.П.Жухлистов, А.М.Фоминсков, Б.Б.Звягин. - XIII Всесоюзная конференция по электронной микроскопии, г.Сумы, Тезисы докладов, 1987, т.2, с.453-455.
10. A.G.Abdullayev, M.G.Kyazumov // Thin. Sol.Films. 1983, v.100, p175.
11. Кязумов М.Г. Структура и электрофизические свойства тонких пленок $CdInGaS_4$, $CdInAlS_4$, $(Ga,In)_2S_3$ и $ZnIn_2Se_4$ Канд. диссертация. г.Баку, 1992.
12. Ф.Г.Доника, С.И.Радауцан, С.А.Семилетов, Т.В.Доника, И.Г.Мустья, В.Ф.Житар Кристаллография 1970, т.15, вып.4, с.813-815.
13. Ф.Г.Доника, С.И.Радауцан, Г.А.Киоссе, С.А.Семилетов, Т.В.Доника, И.Г.Мустья Кристаллография 1971, т.16, вып.1, с.235-237.
14. Ф.Г.Доника, С.И.Радауцан, С.А.Семилетов, Г.А.Киоссе, И.Г.Мустья Кристаллография, 1972, т.17, вып.3, с.663-665.

KAZIMOV M.H.

CdInGaS₄-ÜN POLİTİP MODİFİKASİYALARININ ELEKTRONOQRAFİK TƏDQIQI.

Teksturadan alınmış elektronogramlar əsasında CdInGaS₄-ün qəfəs parametrləri və eləcə də sıx qablaşmış kükürd atomları laylarının (A,B,C) həm tetra edirik.(T), həm də oktaedrik (O) boşluqları doldurmuş metal atomları laylarının (a,b,c) düzülüşü müəyyən olunmuşdur.

$$1T \quad a=3,87 \text{ \AA} \quad c=12,34 \text{ \AA} \quad f.qr.P3m1 \dots A_b B_c A_a B_n \dots$$

$$2H \quad a=3,87 \text{ \AA} \quad c=24,68 \text{ \AA} \quad f.qr.P6_3mc \dots A_b B_c A_a C_n A_c C_b A_a B_n \dots$$

$$3R \quad a=3,87 \text{ \AA} \quad c=37,02 \text{ \AA} \quad f.qr.R3m \dots A_b B_c C_n A_n \dots$$

Monokristalların hamısında $\sqrt{3} a$ parametrlili ifrat qəfəs aşkar olunmuşdur.

Kimyəvi daşıma metodu ilə yetişdirilmiş onlarla nümunəni tədqiqi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, əksər hallarda eyni bir kristal müxtəlif modifikasiyaların qarışığından (çox hallarda 2 H politipinin 3R-lə, az hallarda 1T politipinin 3R və 2H -lə) ibarətdir.

KYAZUMOV M.H.

ELECTRON DIFFRACTOMETRIC INVESTIGATION OF CdInGaS₄ POLYTYPE MODIFICATIONS

Parameters of crystal lattice and also arrangement of snugly packed sulphur atoms (ABC) and atoms of metal which occupy tetrahedrous (T) and octahedrous (O) positions (abc) has been determined by electron diffraction pattern of texture:

$$1T \quad a=3,87 \text{ \AA} \quad c=12,34 \text{ \AA} \quad sp.gr.P3m1 \dots A_b B_c A_a B_n \dots$$

$$2H \quad a=3,87 \text{ \AA} \quad c=24,68 \text{ \AA} \quad sp.gr.P6_3mc \dots A_b B_c A_a C_n A_c C_b A_a B_n \dots$$

$$3R \quad a=3,87 \text{ \AA} \quad c=37,02 \text{ \AA} \quad sp.gr.R3m \dots A_b B_c C_n A_n \dots$$

where n - empty layer.

Superstructure with parameter $\sqrt{3} a$ was determined in all monocrystals.

The investigations of many samples grown by method of chemical vapour transport (CVT) showed that in many cases in one crystal there are mixtures of different modifications: often - 2H with 3R and seldom - 1T with 2H and 3R.

Поступило 05.07.96

Редактор: Р.Б.Шафизаде