

ВЛИЯНИЕ ДЕФИЦИТА ХАЛЬКОГЕНОВ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

М.Г. КЯЗУМОВ

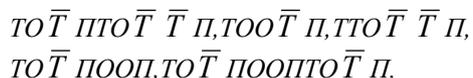
*Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаева
НАН Азербайджана,
370143, Баку, пр. Г. Джавида 33*

Halkogen çatışmamazlığı olduqda müəyyən edilmişdir: 1. Dəyişən valentliyə malik olan metallardan təşkil olunmuş kristallarda müsbət və mənfi yüklərin bərabərliyi metalların valentliklərinin azalması nəticəsində bərpa olunur. Əgər verilmiş fazada olan poliedrlərin həcmi kationların böyümüş həcmi qane edirsə onda paketlərin tipi dəyişməyəcək, əks halda paketlərin tipi dəyişir və nəticədə yeni polimorf faza alınır. 2. Sabit valentliyə malik olan metallardan təşkil olunmuş kristallarda isə paketlərin elektroneytrallığı metalların bir hissəsinin bir-birinin əksinə yerləşmiş tetraedrlərə keçməsi və orada valent elektronlarından birini sərf etməklə metallik əlaqə yaratması nəticəsində bərpa olunur. 3. Artıq metalların qismən dolmuş tipik poliedrlərdə paylanması nəticəsində yeni ifrat quruluşlar yaranır.

При дефиците халькогенов установлено: 1. В кристаллах состоящих из металлов с переменной валентностью, снижением их валентности восстанавливается нарушенный баланс положительных и отрицательных зарядов. В случае, если в данной фазе размеры существующих полиэдров соответствуют измененным размерам катионов, тогда типы пакетов не меняются, в противном случае типы пакетов меняются, в результате чего образуется новая полиморфная фаза. 2. В кристаллах, состоящих из металлов постоянной валентности восстановления электронейтральности пакетов происходят с переходом части металлов в обратно расположенные межпакетные тетраэдрические позиции, где металлы, используя один из валентных электронов, образуют между собой металлические связи. 3. Распределением избыточных металлов в частично заполненных типичных полиэдрических позициях формируются новые подструктуры.

Under condition of deficit of chalcogens it has been established: 1. In crystals consisting of the metals of variable valence by the decreasing the valences of metals the disturbed balance of positive and negative charges is rehabilitated. If in given phase the sizes of polyhedrons correspond to the changed sizes of cations then the types of packets are not changed, in opposite case the types of packets are changed and as result the new polymorphic phase is created. 2. In crystals consisting of the metals of constant valence the electrical neutrality of packets is rehabilitated by the transition of the part of metals in conversely situated interpacket tetrahedrons, where metals, using one of valence electrons, create metallic connection with each other. 3. By the distribution of surplus metals in the partial filled typical polyhedrons the new substructures are formed.

Как известно, структуры многих слоистых полупроводниковых кристаллов характеризуются следующими типами пакетов:



Здесь T , \bar{T} и O – обозначения типичных для данного структурного типа обратно расположенных тетраэдрических (T и \bar{T}) и октаэдрических (O) позиций, которые частично или полностью заняты атомами металлов, P – обозначение пустых или частично заполненных (менее, чем на 1/3 каждой позиции) межпакетных полиэдрических слоев. В каждом межпакетном P слое имеется один октаэдрический $P(O)$ и два обратно расположенных тетраэдрических $P(T)$ и $P(\bar{T})$ слоев, которые в данных структурных типах полностью или более, чем на 2/3 пустуют. Эти $P(T)$, $P(\bar{T})$ и $P(O)$ позиции мы будем называть нетипичными позициями.

Известно, что при синтезе слоистых кристаллов часто в ампуле остается значительное количество атомов халькогена, которое в зависимости от условий синтеза меняется. В слоистых кристаллах с вышеуказанными структурными типами анионы расположены плотноупакованно. Поэтому в них не может быть большого количества вакансий. Очевидно, что дефицит анионов эквивалентен избытку катионов. Поэтому при дефиците анионов мы будем говорить об избытке катионов. Избыточные катионы могут по-разному влиять

на кристаллические структуры. Поэтому изучение влияния избыточных катионов на кристаллическую структуру очень актуально, и это является целью данной работы.

При дефиците анионов (то есть при избытке катионов) возможны следующие варианты распределения избыточных катионов в кристаллических структурах.

1. ВАЛЕНТНОСТИ КАТИОНОВ ПОСТОЯННЫ

1.а. Типичные катионные позиции T , \bar{T} и O полностью заняты катионами. Например, в кристаллах $ZnIn_2S_4$ (1), $CdInAlS_4$ (2), $MnIn_2Se_4$ (3), $CoInGaS_4$ (4,5), $MnInGaS_4$ (6), $FeCr_{0,8}Ga_{1,2}S_4$ (7), $MgAl_2Se_4$ и $MgIn_2Se_4$ (8).

Количественный химический анализ разных кристаллов, проведенных на установке MS-46 'Сamega', показывает, что по сравнению с исходной формулой в синтезированных разных кристаллах дефицит серы значительно меняется и достигает до 3%. Посмотрим на тот образец $CdInGaS_4$, в котором нехватка серы составляет 2,5% и химическая формула имеет $CdInGaS_{3,9}$ вид. В плотнейшей упаковке не могло бы быть такого количества вакансий серы. Поэтому, лучше было бы химическую формулу использовать в таком виде $(Cd,In,Ga)_{3,077}S_4$. Таким образом, четыре слоя атомов серы плотно упакованы и в пакете все четыре позиции атомов серы занято на 100%. Допустим, что типичные T , \bar{T} и O позиции на 100% занято катионами, а межпакетные, не типичные октаэдрические позиции

П(O) на 7,7% заняты катионами (рис.1). В таком случае пакет имеет $4 \times 2 = 8$ отрицательных и $3,077 \times 2,67 = 8,2$ положительных зарядов. Выходит, что электронейтральность нарушается, т.е. в пакете имеется 0,2 избыточных положительных зарядов.

Кристаллохимический анализ показывает, что для сохранения электронейтральности пакета с каждой из двух T и \bar{T} позиции 10% металлов (более вероятно, что это атомы галлия) переходят в соответствующие $\Pi(T)$ и $\Pi(\bar{T})$ позиции (обратно расположенные межпакетные тетраэдры) и каждый атом, используя один из валентных электронов образуют между собой металлические связи (рис.1). В металлических связях, потерянные $0,1+0,1=0,2$ положительные заряды приводят к установлению электронейтральности пакета.

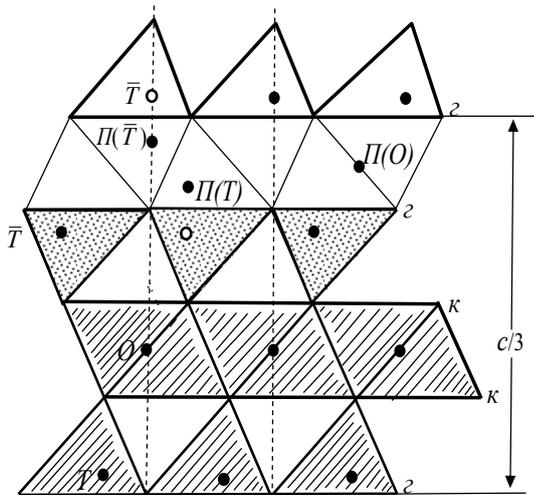


Рис.1. Проекция структуры трехпакетного ромбоэдрического (3R) политипа $\text{CdInGaS}_{3,9} = (\text{Cd,In,Ga})_{3,077}\text{S}_4$ на плоскость (1120) в координационных полиэдрах.

16. Типичные катионные T , \bar{T} и O позиции частично заняты катионами. Например, в кристаллах ZnIn_2Se_4 (9) и GaInS_3 (10), которые имеют $T\bar{T}O\bar{T}\bar{T}\Pi$ тип пакета, в кристалле $\text{Ga}_{1,3}\text{In}_{3,4}\text{S}_7$ (11), имеющий $TO\bar{T}\Pi OOP$ тип пакета и в кристалле $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,5}\text{S}_3$ (12), имеющий $TO\bar{T}\Pi OOP\bar{T}\Pi$ тип пакета.

В этом случае избыточные катионы в основном занимают пустые типичные T , \bar{T} и O позиции, а также частично заполняют нетипичные $\Pi(T)$ и $\Pi(\bar{T})$ позиции. В результате могут формироваться (или исчезнуть) новые подструктуры, следствием которых является появление в дифракционной картине слабых рефлексов от новых сверхрешеток.

Такая подструктура, а следовательно и сверхрешетка, формируются и в кристалле $\text{Ga}_{1,29}\text{In}_{3,38}\text{S}_7$. Структурной единицей структуры этого кристалла является $TO\bar{T}\Pi OOP$ тип пакета, который сама состоит из двух $TO\bar{T}\Pi$ и OOP пакетов (рис.2).

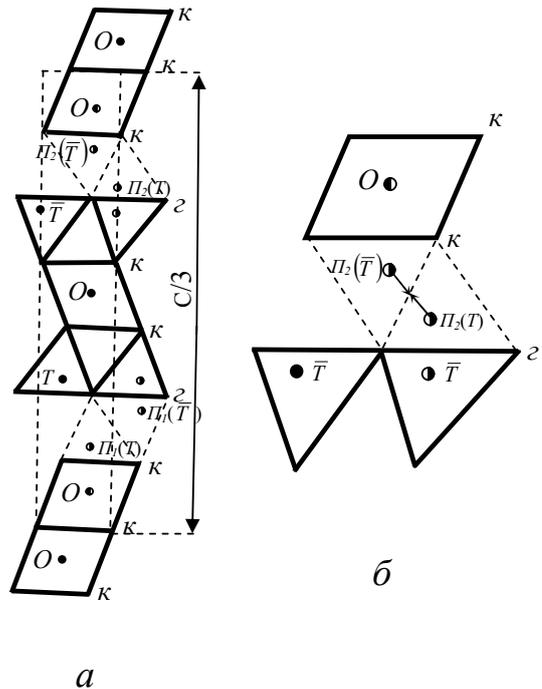


Рис.2. Проекция структуры трехпакетного ромбоэдрического (3R) политипа $\text{Ga}_{1,29}\text{In}_{3,38}\text{S}_{6,86} = (\text{Ga,In})_{4,77}\text{S}_7$ на плоскость (1120) в координационных полиэдрах. а) пакет, б) часть пакета.



Рис.3а. Электронограмма от монокристалла $\text{Ga}_{1,29}\text{In}_{3,38}\text{S}_7$. $hk0$ плоскость обратной решетки. Хорошо видны рефлексы от сверхрешеток с параметрами $A_{1,2} = 7^{1/2}a$ и $A_3 = 2a$.



Рис.3б. Электронограмма от монокристалла $\text{Ga}_{1,29}\text{In}_{3,38}\text{S}_{6,86} = (\text{Ga,In})_{4,77}\text{S}_7$. $hk0$ плоскость обратной решетки. Видны только рефлексы от сверхрешеток с параметрами $A_{1,2} = 7^{1/2}a$.

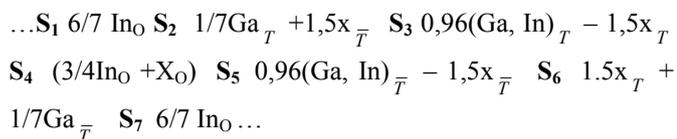
По электронограмме от монокристалла (рис.3а.) установлены гексагональные сверхрешетки в плоскости базиса с периодом $A_{1,2} = 7^{1/2} a$, вызванные заселением 6/7 частей октаэдров индием в пакете $ООП$ и заселением галлием 1/7 части межпакетных тетраэдров $\Pi_1(\bar{T})$ и $\Pi_2(\bar{T})$, примыкающих со своими базисами к октаэдрам $ООП$ пакета. Также установлена сверхрешетка с периодом $A_3 = 2a$, вызванная распределением $3/4$ In и $1/4$ вакансий в типичных октаэдрах (O), входящих в пакет $ТО\bar{T}П$ (11).

Из-за дефицита атомов серы, который меняется от кристалла к кристаллу и даже в объеме одного кристалла, количество заселенных катионами типичных O позиций в пакете $ТО\bar{T}П$ растет. В результате, исчезают подструктуры с параметром сверхрешетки $A = 2a$, следствием чего является дифракционная картина (рис.3б) без рефлексов от сверхрешеток $A = 2a$.

При избытке металлов количество положительных зарядов в пакете превышает количество отрицательных зарядов. Для установления электронейтральности пакета часть катионов из типичных T и \bar{T} позиций переходит к нетипичным $\Pi_1(\bar{T})$ и $\Pi_2(T)$ позициям, примыкающих со своими базисами к тетраэдрам T и \bar{T} , и, в результате образуются металлические связи однотипными металлами, расположенными в $\Pi_1(T)$ и $\Pi_2(\bar{T})$ позициях. В результате количество положительных зарядов уменьшится и поэтому восстановится электронейтральность.

Расположение атомов по оси c в пакете $O\Pi_1(T, \bar{T})TO\bar{T}\Pi_2(T, \bar{T})O$

имеет следующей вид:



Здесь, индексы указывают на октаэдрические (O) и обратно расположенные тетраэдрические (T и \bar{T}) позиции, которые занимают соответствующими катионами.

Рассмотрим случай, где нехватка серы составляет 2%. Формула принимает следующий вид: $(\text{Ga,In})_{4,67}S_{6,86} = (\text{Ga,In})_{4,77}S_7$. В этом случае образуется $X = 0,1$ избыток катионов. Пакет имеет 14,3 положительных зарядов, т.е. их количество на $14,3 - 14 = 0,3$ больше, чем количество отрицательных зарядов. Для установления электронейтральности пакета с каждой из T и \bar{T} позиций 15% ($1,5X = 0,15$) металлов переходят к $\Pi_1(\bar{T})$ и $\Pi_2(T)$ позициям и образуют металлические связи с металлами, находящимися в $\Pi_1(T)$ и $\Pi_2(\bar{T})$ позициях. На эти связи каждый атом расходует один из валентных электронов, т.е. теряется 0,3 положительных зарядов. В результате этого установится электронейтральность пакета.

2. В СОСТАВ СОЕДИНЕНИЯ ВХОДЯТ МЕТАЛЛЫ С ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ.

2а. Валентность катионов имеют свои нижние пределы. Например, в кристаллах $\text{CuGa}_x\text{In}_{1,67-x}\text{S}_3$ ($0,5 < x < 0,85$) (13) и FeGa_2S_4 (14,15), где медь одновалентна, а железо двухвалентно.

В этом случае при дефиците халькогена валентность катионов не снижается. В результате все вышеуказанное в 1а и 1б относятся и к этому случаю.

2б. Валентности катионов имеют свои верхние пределы. Например, в кристаллах $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_x\text{In}_{1,67-x}\text{S}_3$ ($0,5 < x < 0,85$) (16,17), $\text{Fe}_{0,5}\text{Ga}_{1,5}\text{S}_3$ (18), FeGaS_3 (19) и $(\text{FeInGa})_2\text{S}_3$ (20), где медь – двухвалентная, а железо – трехвалентное.

В этом случае дефицит атомов серы значительно больше, чем в предыдущих случаях. При дефиците анионов катионы, снижая свои валентности компенсируют дефицит отрицательных зарядов. Снижение валентности катионов сопровождается увеличением их ионных радиусов. Если имеющиеся в данных структурных типах катионные T , \bar{T} и O позиции удовлетворяют изменению размеров катионов, тогда типы пакетов не меняются, но могут образоваться различные политипы (13-15, 18), а при не удовлетворении этому условию образуется новая фаза, в которой существующие катионные позиции удовлетворяют увеличенным размерам катионов (19).

Установлено, что при синтезе состава FeGaS_3 дефицит атомов серы составляет от 9% до 11% и это количество меняется даже в одном и том же кристалле.

Для восстановления электронейтральности пакета часть атомов железа снижает свои валентности ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) и это количество растет с увеличением дефицита количества серы. В результате на базе одной фазы, с химической формулой $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_{0,84}^{3+}\text{Ga}_{1,84}^{3+}\text{S}_5^{2-}$ (9% нехватки серы в исходной формуле FeGaS_3) и имеющего $ТОТТТ$ тип пакета, за счет нехватки 2,5% атомов серы формируется другая полиморфная фаза с формулой $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{3+}\text{Ga}_{1,50}^{3+}\text{S}_4^{2-}$ (11% нехватки серы в FeGaS_3) и имеющего $ТОП$ тип пакета. Параметры элементарной ячейки этих фаз соответственно такие: $a=3,653 \text{ \AA}$, $c=29,736 \text{ \AA}$, пр.гр. $R\bar{6}_3$ mc и $a=3,653 \text{ \AA}$, $c=36,100 \text{ \AA}$, пр.гр. $R3m$. Эти фазы сменяют друг друга послыно, перпендикулярно к оси c .

Возможны и такие случаи, когда электронейтральность пакета восстанавливается со снижением валентности металлов, в этом случае, в отличии от случаев 1а, 1б, 2а, металлы заселяют те нетипичные межпакетные обратно расположенные $\Pi(T)$ и $\Pi(\bar{T})$ тетраэдры, которые не являются частями одного и того же октаэдра.

- [1]. *F. Lappe, A. Niggli, R. Nitsche, J.G.White.* The crystal structure of $ZnIn_2S_4$. *Z. Kristallogr.* 117 (1962) 146.
- [2]. *A.G. Abdullayev and M.G. Kyazumov.* *Thin Solid Films*, v.190, 1990, pp. 303-307.
- [3]. *G. Doll, M. C. Lux-Steiner, Ch. Kloc, J. R. Baumann, E. Bucher.* Chemical vapor transport and structural characterization of layered $MnIn_2Se_4$ single crystals. *J. Crystal Growth* 104 (1990) 593- 600.
- [4]. *H. Haeseler, H. J. Stork, W. Cordes.* Materials with layered structures. III. The System $CoGa_2S_4-CoIn_2S_4$ and the Crystal Structure of $CoGaInS_4$. *J. Solid State Chem.* 87 (1990) 15-19.
- [5]. *М. Г.Кязумов.* Кристаллография. 2000. т.45, №4, с.617-619
- [6]. *H Haeseler, H. J. Stork.* Materials with Layered Structures VI. $MnGaInS_4$, Crystal Structure and phase width in the system $MnS-Ga_2S_3-In_2S_3$. *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 145-147.
- [7]. *H. D. Lutz, Th. Stingl.* A New Layered $ZnIn_2S_4$ –(IIIa) Polytype: Structure of $FeCr_{0.8}Ga_{1.2}Se_4$. *Acta Crystallogr.* C49 (1993) 207-209.
- [8]. *K. J. Range.* The Space Group of $MgAl_2Se_4$ and $MgIn_2Se_4$. *Z. Naturforsch.* 51b (1996) 1363-1364.
- [9]. *A.G. Abdullayev and M.G. Kyazumov.* *Thin Solid Films*, v.190, 1990, pp. 309-315.
- [10]. *Г.Г.Гусейнов, М.Г.Кязумов, А.С.Кулиев, И.Р.Амирасланов, Г.С.Мехмиев.* Кристаллическая структура $GaInS_3$. Доклады АН Азерб.ССР, 1988, т. XLIV, № 7, с 26-29.
- [11]. *М.Г.Кязумов, И. Р.Амирасланов, Ю.Г.Асадов.* Изв. НАН Азербайджана. 2003, т. XXIII, №5, с.56-61.
- [12]. *И.Р.Амирасланов, Ф. Ю. Асадов, Б.А.Максимов, В.Н. Молчанов, А.А.Мусаев, Н.Г. Фурманова.* Синтез нового полупроводника $Ga_{0.5}In_{1.5}S_3$ с заданной структурой. -Кристаллография, 1990, т.35, в.2, с.332-336.
- [13]. *М.Г.Кязумов, Г.Г.Гусейнов, Г.С.Мехмиев, Э. А.Исаева.* Изв. НАН Азербайджана. 2002, т. XXII, №2, с.78-83.
- [14]. *L. Dogguy-Smiri, M.P.Pardo, Nguyen Huy Dung.* Etude Crystallographique du systeme $FeS-Ga_2S_3$. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C287* (1978) 415-418.
- [15]. *L. Dogguy-Smiri, Nguyen Huy Dung, M.P.Pardo.* Structure cristalline du polytype α - $FeGa_2S_4$ 1T. *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 861.
- [16]. *М.Г.Кязумов.* Доклады НАН Азербайджана. 2002, т. LVIII, № 1-2, с. 80 - 84.
- [17]. *М.Г.Кязумов.* Кристаллография. 1998. т.43, №4, с.661-663.
- [18]. *М.Г.Кязумов, И.Б.Асадова, Г.Г.Гусейнов, Е.А.Исаева.* Доклады НАН Азербайджана. 2002, т. LVIII, №3-4, с.113-117.
- [19]. *М.Г.Кязумов, М.Г.Казымов, Л.В.Рустамова.* Изв. НАН Азербайджана. 2007, т. XXVII, №2, с.108-111.
- [20]. *Г.Г.Гусейнов, Н.Н.Мусаева, М.Г.Кязумов, И.Б.Асадова, О.М.Алиев.* Неорганические материалы, 2003, т.39, №9, с.1-3.