



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
iyun
June 2005
Июнь

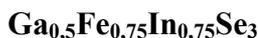
№15
səhifə
page 77-79
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ



КЯЗУМОВ М.Г., РУСТАМОВА Л.В., КАЗЫМОВ М.Г.* , ИБРАГИМКЫЗЫ Ш.*

Институт Физики НАН Азербайджана

Az- 1143, Баку, пр.Г.Джавида, Tel.: 99412 392135, fax: 99412 396961

**Нахичеванское отделение НАН Азербайджана*

Структура $\text{Ga}_{0,5}\text{Fe}_{0,75}\text{In}_{0,75}\text{Se}_3$, синтезированного из отдельных элементов, исследована с помощью электрон-дифракционного метода косой текстуры и получены следующие соответствующие параметры кристаллической решетки: $a=3,931 \text{ \AA}$, $c=38,769 \text{ \AA}$, пр.гр. R3m, структурный тип ТОП, тип упаковки анионов серы – гккг. Где Т, О и П – соответственно тетраэдр, октаэдр и пустой полиэдр, ε и k – гексагональная и кубическая упаковка слоев серы.

ВВЕДЕНИЕ

S.Reil и N.Hauserler установили, что кристаллы, входящие в систему $\text{FeIn}_2\text{S}_x\text{Se}_{4-x}$ при $0 \leq x \leq 1,6$ (температура отжига 600°C) имеют асимметричный ZnIn_2S_4 (III, a) тип структуры [1], а при $2,6 \leq x \leq 4$ (температурный интервал отжига 600°C - 1000°C)-шпинелевую структуру. В области $1,8 \leq x \leq 2,4$ при температуре ниже 850°C кристаллизуются α - FeGa_2S_4 тип структур [2] с параметрами решетки (при $x=2$): $a=3,942 \text{ \AA}$, $c=12,816 \text{ \AA}$, пр.гр. $R\bar{3}m1$, а выше 850°C кристаллизуются MgAl_2S_4 тип структур [3] с параметрами решетки ($x=2$): $a=3,939 \text{ \AA}$, $c=38,432 \text{ \AA}$, пр.гр. $R\bar{3}m$.

H.Siwert и др. исследовали кристаллы $\text{Cr}_{0,5}\text{FeGa}_{1,5}\text{Se}_4$ [4] и получили следующие параметры : $a=3,828$, $c=37,94$, пр.гр. R3m, а H.D. Lutz и др. - кристаллы $\text{Cr}_{0,8}\text{FeGa}_{1,2}\text{Se}_4$ [5] с параметрами решетки: $a=3,8284$, $c=37,914$, пр.гр. R3m.

Как видно во всех этих соединениях атомы железа (Fe) двухвалентные.

В этой работе мы приводим результаты электронографического исследования состава $\text{Ga}_{0,5}\text{Fe}_{0,75}\text{In}_{0,75}\text{Se}_3$. Предварительные результаты приведены в работе [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Синтез кристалла произведен из отдельных элементов. Соответствующие навески в количестве 5z каждого состава поместили в очищенную высококачественную кварцевую ампулу, которую

откачивали до давления 10^{-4}Па , запаивали и помещали в однозонную печь. Температуру печи поднимали до 400°C со скоростью 100°C в час и выдерживали при этой температуре 40 минут, затем температуру с прежней скоростью поднимали до 1000°C и выдерживали 40 минут. После этого температуру печи снижали до 700°C и отжигали образцы в течение 650 часов. 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.

$2L\lambda=39,32 \text{ мм\AA}$, 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 таблице 1 приведены некоторые соответствующие параметры рефлексов. Где R_{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, d_{hkl} - межплоскостное расстояние.

На рис 1 рефлексы со значениями $-h+k+l \neq 3n$ отсутствуют. Значит, кристалл имеет ромбоэдрическую структуру. Определены соответствующие параметры кристаллической решетки и пространственная группа

$a=3,931 \text{ \AA}$, $c=38,769 \text{ \AA}$, пр.гр. R3m

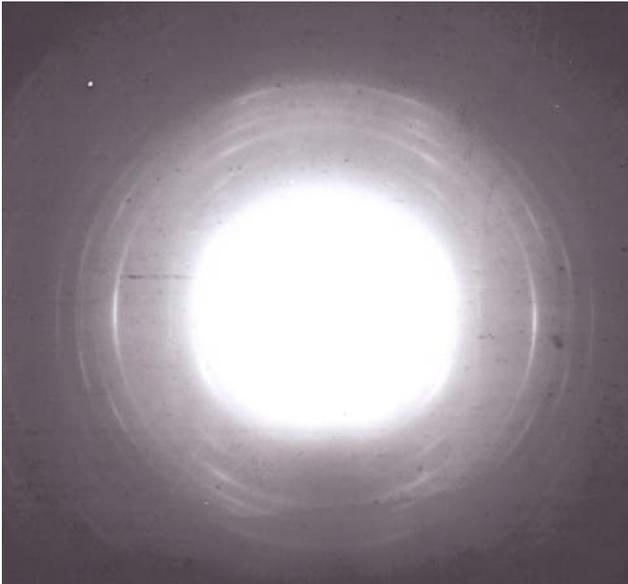


Рис.1 Электронограмма текстур состава $Ga_{0,5}Fe_{0,75}In_{0,75}Se_3$.

Это означает, что в структуре плотно упакованно могут располагаться двенадцать слоев серы. На рис.1 вторым сильным рефлексом на втором эллипсе (самый сильный рефлекс $11\bar{2}0$) является- $11\bar{2}3$. Ранее нами установлено [7, 8], что значение l второго сильного рефлекса в сериях $11\bar{2}l$ (l меняется) указывает на количество заполненных катионами полиэдрических слоев. Значит, в структуре только девять полиэдрических слоев из двенадцати заполнены катионами. Значит, структура имеет ТОТП структурный тип, т.е. пакеты состоят из центральных октаэдрических (О) слоев, к ним с двух сторон примыкают тетраэдрические (Т) слои, а последний межпакетный полиэдрический слой (П)- пустует.

В структурах, где структурной единицей является один из ТОТП, ТОТП и ТТОТП пакетов, переходы пакет-пакет осуществляются по типу gg , т.е. анионы, находящиеся на вершинах пакетов упаковываются по типу gg [1, 9]. Учитывая это и важные правила Н.В. Белова о плотнейшей упаковке [10] установлено, что анионы серы в кристалле $Ga_{0,5}Fe_{0,75}In_{0,75}Se_3$ упаковываются по типу gk_2 . Учитывая размеры ионных радиусов и валентностей каждого иона в предложенной нами модели структуры, ионы трехвалентного индия расположены в октаэдрах, а остальные ионы в тетраэдрах. На рис.2 показан план предложенной модели структуры, в которой анионы занимают частные позиции A(0; 0), B(1/3; -1/3), C(-1/3; 1/3). Толщины анионов взяты одинаковыми, а катионы распределены в центрах Т и О полиэдров. Сравнение экспериментальных значений интенсивностей ($I_{жк}$) рефлексов $10\bar{1}l$ и $\bar{1}01l$ с их расчетными значениями для этих моделей показало правильность предложенной модели.

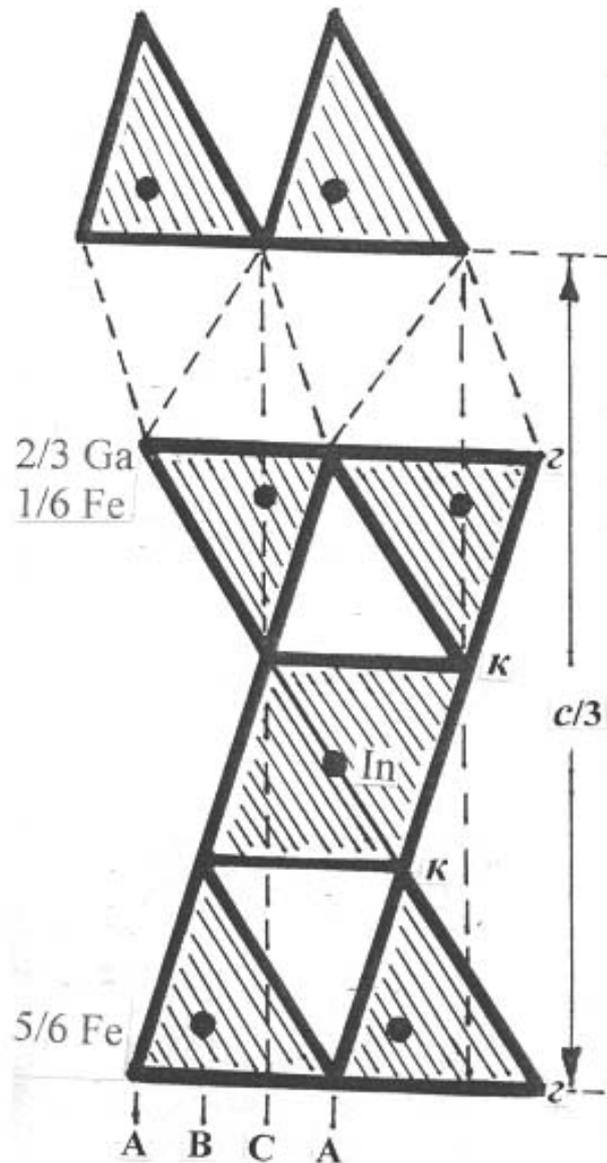


Рис.2 Проекция кристаллических структур $Ga_{0,5}Fe_{0,75}In_{0,75}Se_3$ на плоскость $(11\bar{2}0)$ в координационных полиэдрах.

В кристалле $Ga_{0,5}Fe_{0,75}In_{0,75}Se_3$ атомы селена занимают $(0; 0; -0,125)$, $(2/3; 1/3; -0,042)$, $(1/3; 2/3; 0,042)$ и $(0; 0; 0,125)$ позиции, а тетраэдрические катионы занимают $(2/3; 1/3; -0,104)$ и $(1/3; 2/3; 0,104)$ позиции, а октаэдрические катионы индия - $(0; 0; 0)$ позиции.

Распределение катионов в Т и О пустотах, образованных плотнейшими упаковками из анионов селена, соответственно, такое:



№	2R _{эксп.}	2D _{эксп.}	2D _{расч.}	d _{эксп.}	d _{расч.}	hkil	I/I ₀ (экс.)
1	11,591	1,013	1,014	3,392	3,391	10 $\bar{1}$ 1	Ср.сильный
2	12,612	5,070	5,071	3,118	3,117	$\bar{1}$ 015	О.сильный
3	15,372	10,142	10,142	2,558	2,558	10 $\bar{1}$ 10	О.слабый
4	16,053	11,155	11,156	2,449	2,448	$\bar{1}$ 0111	Средний
5	18,308	14,200	14,199	2,148	2,148	$\bar{1}$ 0114	Сильный
6	19,914	16,226	16,227	1,974	1,974	10 $\bar{1}$ 16	Ср.сильный
7	20,750	17,241	17,242	1,895	1,894	$\bar{1}$ 0117	Ср.слабый
8	22,466	19,270	19,270	1,750	1,750	10 $\bar{1}$ 19	Ср.сильный
9	20,006			1,965	1,965	11 $\bar{2}$ 0	О.сильный
10	21,987	9,127	9,128	1,788	1,788	11 $\bar{2}$ 9	Ср.сильный
11	23,419	12,172	12, 171	1,679	1,679	11 $\bar{2}$ 12	Слабый
12	25,141	15,216	15,213	1,564	1,165	11 $\bar{2}$ 15	О.слабый

-
- [1]. F. Lappe, A. Niggli, R. Nitsche, J.G. White, Z. Kristallogr. 117 (1962) 146.
- [2]. L. Dogguy-Smiri, D. Nguyen Huy and M.P. Pardo, Mater. Res. Bull. 15. 861. (1980).
- [3]. J. Flahaut. Ann Chim. 7 (1952) 632.
- [4]. H. Siwert, H.D. Lutz. J.Solid. State Chem, 69 (1987), 215
- [5]. H.D. Lutz, Th. Stingl, Acta crystallogr, Sec C, c.49 (1993) 207.
- [6]. М.Г.Кязумов, Г.Г.Гусейнов, М.Г. Казымов, Ш.Ибрагимкызы . XI Национальная Конференция по росту кристаллов (НКРК, 2004) Москва, 14-17 декабря, 2004, с. 159.
- [7]. Kyazumov. 11th International conference on Ternary and Multiternary Compounds (ICTMC-11) Salford UK. 8- 12 september, 1997, P1.76
- [8]. М.Г.Кязумов. Кристаллография 1988, т.43, №4, с.661-663.
- [9]. S.I. Radautsan, F.G. Donika, G.A. Kyosse, I.G. Mustya. Phys. Stat. Sol. 1970, v.37, p.k123.
- [10]. Н.В. Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз- Изд-во АН СССР, Москва, 1947, 237с.