

СИНТЕЗ, ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ $Ga_xIn_xS_3-Fe_x$

И.Б.Асадова

Азербайджанская государственная нефтяная академия

Разработаны технологические условия синтеза и роста кристаллов системы $Ga_xIn_xS_3-Fe_x$. Анализ полученных результатов показал, что $GaFeS_3$ кристаллизуется в гексагональной, $FeInS_3$ в кубической, а $Ga_{0.5}Fe_{0.25}In_{1.25}S_3$ - в ромбоэдрической решетке. Вычислены периоды кристаллических решеток всех полученных соединений.

Фазовые равновесия в квазибинарном разрезе $Ga_2S_3-In_2S_3$ впервые исследованы в работах [1–3], где было установлено образование одной тройной фазы $GaInS_3$, плавящейся с разложением. Следует отметить, что в этих работах имеются заметные разногласия в геометрической структуре, диаграмме состояния и значениях параметров гексагональной ячейки соединения $GaInS_3$. Так в [1] для $GaInS_3$ приводятся значения $a=3.86$, $c=16.50$ Å, а в работе [2] $a=3.85$, $c=17.46$ Å. С целью выяснения влияния разновалентных атомов, имеющих тетраэдрические координаты, на стабилизацию полиморфных модификаций $GaInS_3$, авторы работ [4,5] частично заменили тетраэдрически расположенные атомы Ga и In атомами Cu и Mn (сохраняя общий баланс валентности).

Ранее нами [6,7] были синтезированы и изучены физико-химические свойства соединений $Ga_{0.5}Fe_{0.25}In_{1.25}S_3$.

Цель настоящей работы - изучение фазового равновесия, синтез и выращивание монокристаллов соединений системы $Ga_xIn_xS_3-Fe_x$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сплавов системы $Ga_xIn_xS_3-Fe_x$ проводили из особоочищенных элементов в вакуированных кварцевых ампулах при максимальной температуре 850–1000°C. Применяя усовершенствованный вариант прямого синтеза, были приготовлены навески (~5г) для получения образцов состава $GaFeS_3 \div Ga_{1.5}Fe_{0.5}S_3$, $FeInS_3 \div In_{1.5}Fe_{0.5}S_3$ для начальных фаз и $Ga_{0.75}Fe_{0.25}InS_3$, $Ga_{0.5}Fe_{0.5}InS_3$, $Ga_{0.5}Fe_{0.25}In_{1.25}S_3$,

$Ga_{0.25}Fe_{0.75}InS_3$ и $Ga_{0.25}Fe_{0.25}In_{1.5}S_3$ для промежуточных фаз.

Следует отметить, что синтез исследуемых сложных сплавов проводили примерно в одинаковых условиях (температура, остаточное давление (10^{-3} мм рт.ст) выдержка и охлаждение). Для синтеза образцов указанных составов ампулы со стехиометрической смесью после откачки поместили в дополнительно нагретую до 500°C печь так, чтобы «холодная» часть осталась снаружи для охлаждения паров серы. После прекращения выделения паров серы ампулы полностью загружали в печь и температуру поднимали до 1000–1150°C. После часовой выдержки при данном режиме температуру медленно снижали до 600°C и выдерживали при этой температуре в течение недели для гомогенизации. Для устранения механических дефектов синтезированные образцы растирали, прессовали и повторно помещали в вакуированную и запаянную ампулу с размерами, соответствующими предыдущему синтезу ($l=18-20$ см, $d=1.0-1.2$ см), которую нагревали до 1100°C и медленно охлаждали в течение 24 часов. Визуальное наблюдение полученных образцов показало, что все они почти одинаковы, т.е. однофазны.

Синтезированные вещества состоят из зернистого агрегата, имеют темно-коричневый цвет различных оттенков в зависимости от содержания железа в составе. В результате они существенно отличаются по цвету от матричных слоистых фаз типа $GaInS_3$. Наблюдения под микроскопом показали, что весь зернистый агрегат представляет собой совокупность хорошо ограненных кристалликов в форме

тетраэдров и октаэдров различных размеров.

Монокристаллы сплавов системы $Ga_xIn_xS_3-Fe_x$ выращивали методом Бриджмена. Кристаллизацию из расплава по методу Бриджмена осуществляли в следующем режиме: количество заранее синтезированного вещества ~5–6 г, высота расплава - 30 мм, диаметр контейнера из кварца - 8 мм, начальная температура ~1273 К, скорость охлаждения ~290 К/час,

зона отжига 673 К и время отжига 30 часов. Результат опыта был успешным. Вся масса образца оказалась кристаллизованной в форме разноориентированных кристаллических блоков, которые обладали совершенной спайностью и легко раскалывались на тонкие слои нужной формы и размеров. О качестве выращенных монокристаллов можно судить по приведенной лауэграмме (рис. 1).

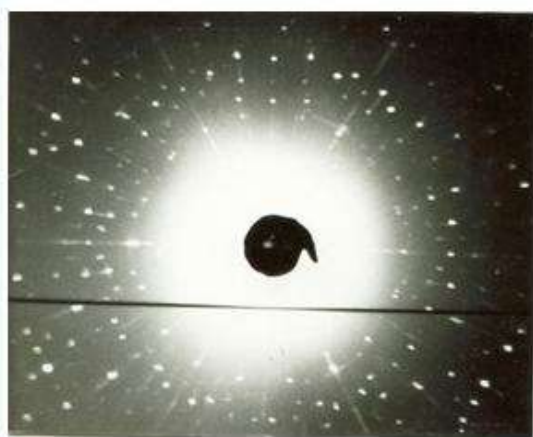


Рис. 1. Лауэграмма образца $Ga_{0.5}Fe_{0.5}InS_3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения параметров кристаллической решетки, симметрии и структурного типа были проведены следующие рентгенодифракционные исследования: 1) методами Лауэ и качаний юстированы кристаллографические направления и определены их значения; 2) получены рентгеноотражения от плоскопараллельных плоскостей для определения характера дифракции типа ool;

3) снята дифрактограмма порошка (ДРОН-2.0; Ni-фильтр, предел $0.5^\circ < 2\theta < 70^\circ$).

На основе расчетов и анализа полученных результатов установили, что монокристаллы $Ga_{0.5}Fe_{0.25}In_{1.25}S_3$ кристаллизуются в ромбоэдрической решетке с периодами, в гексагональной установке, $a=3.76 \times 2$, $c=36.606 \text{ \AA}$, пр группа R3m, $Z=16$, $V=1817, 57 \text{ \AA}^3$, $V_S=37.86 \text{ \AA}^3$ (таблица).

Кристаллографические константы соединений системы $Ga_xIn_xS_3-Fe_x$

Состав	Сингония	a, Å	c, Å	V, Å ³	V _S , Å ³	S _{рент.}	Пр. Гр.	Z
GaFeS ₃	гексаг.	3.85	29.68	382.0	38.2	3.21	P6 ₃ mc	3.33
Ga _{0.5} Fe _{1.5} S ₃	-- // --	3.90	30.04	384.2	33.4	3.10	P6 ₃ mc	3.33
Ga _{0.25} Fe _{0.25} In _{1.5} S ₃	Ромбоэд.	7.57	36.61	1815	37.8	4.10	R3m	16.0
Ga _{0.5} Fe _{0.5} InS ₃	Тригон.	7.62	12.14	600	38.0	3.99	P3m1	5.33
Ga _{0.5} Fe _{0.25} In _{1.25} S ₃	Ромбоэд.	7.54	36.58	1801	37.51	3.75	R3m	16.0
Ga _{0.25} Fe _{0.75} InS ₃	Тригон.	7.54	12.13	598.2	37.8	2.51	P3m1	3.33
Ga _{0.75} Fe _{0.25} InS ₃	--//--	7.51	12.10	596	38.0	2.58	P3m1	3.33
FeInS ₃	Кубич.	10.66	-	1214	40.1	3.76	Fm3m	10.33
Fe _{0.5} In _{1.5} S ₃	Кубич.	10.68	-	1220	38.1	3.77	Fm3m	10.33

Кристаллохимическим анализом установлено, что исследуемые монокристаллы являются трехпакетным политипом ряда $c=12 \times n \text{ \AA}$ и структура их составляет политип на базе структуры $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{1,5}\text{S}_3$ в упорядоченном варианте. На рис. 2 (а,б) приведен вариант распределения атомов в решетке.

Следует отметить, что сравнение вычисленных интенсивностей отражений типа $00l$ и hkl для структурной модели показанной на рис. 2 с их экспериментальными значениями указывает на хоро-

шее соответствие между ними, что и убеждает в достоверности выбранной модели структуры. Следовательно, при последовательности позиций $a(0;0)$; $b(1/3j-1/3)$; $c(-1/3; 2/3)$ плотноупакованных атомов серы и образованных ими катионных полиэдрических позиций a, b, c состав $\text{Ga}_{0,5}\text{Fe}_{0,25}\text{In}_{1,5}\text{S}_3$ окажется АсСаВВВП типом. При этом соответствующая упаковка будет характеризоваться вариантом гккПг; здесь g – оксагональная, k – кубическая, а $П$ – пустой слой.

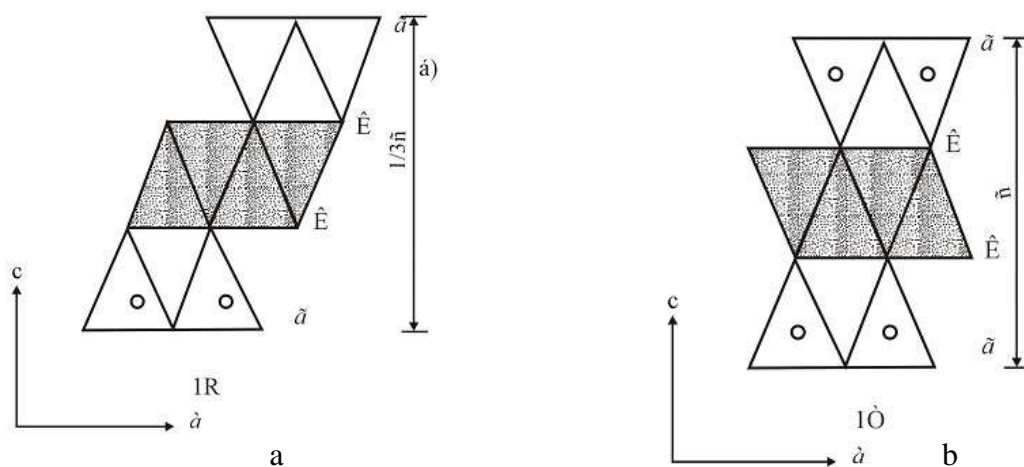


Рис.2. План кристаллической структуры однопакетного $\text{Ga}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{InS}_3$ (а) и трехпакетного $\text{Ga}_{0,5}\text{Fe}_{1,25}\text{InS}_3$ (б)

Исходя из теории плотной упаковки и принципа образования политипных структур [8], можно установить, что образование политипной структуры осуществляется на полном и различном заполнении тетраэдрических пустот, а статистическое заполнение октаэдрических пустот приводит к упорядочению решетки по базису, в результате чего удваивается «а» в два раза. Следует отметить, что в отличие от заменяющихся атомов Sn и Cu, атомы железа стабилизируют образование другого ряда политипа, чем одно- и двухвалентные катионы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амброс В.П., Андроник И.Я., Мушинский В.П. Некоторые вопросы химии и физики полупроводников сложного состава. Ужгород: Изд-во УГУ.1970. с.238.
2. Заргарова М.И., Гамидов Р.С. // Изв. АН СССР, Неорган. материалы. 1969. т.5. №5. С.371.
3. Гамидов Р.С. /Автореф. дисс... докт. хим. наук. Баку: БГУ. 1973. 45 с.
4. Гусейнов Г.Г., Алиев И.Г., Рзаев С.С. и др. // Изв. АН России. Неорган. материалы. 1993. т.29. №4. С. 483.
5. Амирасланов И.Р., Валиев Р.Б., Асадов Ю.Г. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. т.26. №3. С.642.
6. Гусейнов Г.Г., Гасымов В.А., Асадова И.Б., Алиев О.М. // Азерб. хим. журн., 2002. №4. С.127.
7. Гусейнов Г.Г., Мусаева Н.Н., Кязымов М.Г. и др. // Неорган. материалы.2003. т.39. №9. С.1078.

8. Шаскольская М.П. Кристаллография. М. 1976. 391с.

***Ga_xIn_xS₃-Fe_x СИСТЕМИНИ БИРЛЯШМЯЛЯРИНИ СИНТЕЗИ,
МОНОКРИСТАЛЛАРЫНЫ АЛЫНМАСЫ ВЯ РЕНТЭЕНГУРУЛУШ ТЯДГИГИ***

И.Б.Ясядова

Ga_xIn_xS₃-Fe_x системини бирляшмялярини синтези вя онларын монокристалларынын алынма технологийасы щазырланмышдыр. Алынмыш нятигялярин анализи эюстярмишидир ки, GaFeS₃ щексагонал, FeInS₃ кубик, Ga_{0.5}Fe_{0.25}In_{1.25}S₃ ися ромбодрик гяфясдя кристаллашыр. Алынмыш бцтцн бирляшмялярин гяфяс сабитляри щесаблинмышдыр.

***SYNTHESIS, OBTAINING OF MONO-CRYSTALS AND STUDY OF COMPOUNDS
OF Ga_xIn_xS₃-Fe_x SYSTEMS***

I.B.Asadova

Mono-crystals of Ga_xIn_xS₃-Fe_x systems have been synthesized and obtained. It established that GaFeS₃ is crystallized in hexagonal, FeInS₃ in cubic and Ga_{0.5}Fe_{0.25}In_{1.25}S₃ rhombohedral syngony.