

Gusejnov, G. G.; Gambarov, D. M.:

Synthese und röntgenographische Untersuchung neuer hexagonaler Halbleiter vom Typ $A^I B_3^{III} X_5^{IV}$

Deutsche Vollübersetzung aus:

Issledovanija v oblasti neorganičeskoj i fizičeskoj chimii. Baku, 1971, S. 346 - 349.

Russisch:

Синтез и рентгенографическое исследование новых гексагональных полупроводников типа $A^I B_3^{III} X_5^{IV}$

Sintez i rentgenografičeskie issledovanija novych geksagonal'nych poluprovodnikov tipa $A^I B_3^{III} X_5^{IV}$

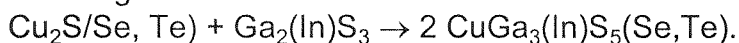
In der Literatur trifft man oft Arbeiten an, die der Synthese und Untersuchung von komplexen Halbleiterverbindungen gewidmet sind /1-4/. Erwähnenswert ist dabei, daß sich die Schmelztemperatur, die ein durchaus wichtiger Parameter in der Halbleitertechnik ist, bei solchen Verbindungen erhöht, wenn Kupfer, seltene Metalle oder seltene Erden zu ihren Bestandteilen zählen.

Im vorliegenden Artikel werden die Ergebnisse der Synthese und der röntgenographischen Untersuchung der neuen Halbleiterverbindungen $\text{CuGa}_3\text{S}_5(\text{Se}, \text{Te})$ und $\text{CuIn}_3\text{S}_5(\text{Se}, \text{Te})$ diskutiert. Als Stimulans für die Synthese der erwähnten Verbindungen diente das natürliche Mineral Pavonit - AgBi_3S_5 , das in monokliner Metrik kristallisiert /1/.

Diese Verbindungen wurden durch Umsetzung der Ausgangselemente in stöchiometrischen Mengen gewonnen, in evakuierten Quarzampullen ($\sim 10^{-3}$ mm Quecksilbersäule) bei 1200 - 1250 °C.

Bei der Mikrostrukturanalyse wurde festgestellt, daß die Oberfläche der geschliffenen und gebeizten Proben der oben erwähnten Bestandteile/Gemische einphasig ist. Die Einphasigkeit der Verbindungen wurde durch die Mikrohärtmessung mit dem Gerät PMT-3 * bestätigt, wobei sich die verschiedenen Abschnitte der geschliffenen Probenoberfläche bezüglich der Größe der Eindrucksnormale der Diamantpyramide nicht voneinander unterscheiden. Die abschließende Überprüfung der Einphasigkeit der Barren/Blöcke erfolgte durch das Röntgenphasenanalyseverfahren. Durch umfassende Analyse der ermittelten Pulverröntgenogramme wurde festgestellt, daß sich ihre Intensität und der Wert d_{hkl} entsprechend dem Charakter der Debyeschen Linien wesentlich von solchen binären Ausgangskomponenten wie $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$ und $\text{Ga}_2(\text{In})\text{S}_3(\text{Se}, \text{Te})$ und dem Mineral Pavonit unterscheiden, was uns veranlaßte, den Verbindungen die Formel $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_3^{\text{III}}\text{X}_5^{\text{IV}}$ zuzuschreiben.

Anhand der Ergebnisse der vorangegangenen thermischen Analyse läßt sich vermuten, daß die Bildung der neuen ternären Verbindungen, wenn die Elemente in stöchiometrischer Menge vorhanden sind, stufenweise abläuft /2/ und zwar über die Bildung der binären Komponenten $\text{A}_2^{\text{I}}\text{X}^{\text{VI}} - \text{B}_2^{\text{III}}\text{X}^{\text{VI}}_3$ bei einem Verhältnis von 1:3 mit dem folgenden Reaktionsverlauf:



Bei den gewonnenen Verbindungen handelt es sich um kristalline Stoffe mit metallischem Glanz - von grauer bis dunkelgrauer Farbe, ausgenommen CuGa_3S_5 .

CuGa_3S_5 ist leuchtend orangefarbig, was in Hinsicht auf die optischen Eigenschaften höchstinteressant ist.

Erwähnenswert sind die einfachen und deutlichen Reflexe (Debyeschen Ringe), die die Pulverröntgenogramme auszeichnen und die Zugehörigkeit der Proben zum höchsten Kristallsystem demonstrieren (vgl. Abbildung).

* PMT - russ.: pribor dlja opredelenija mikrotverdosti, deutsch: Gerät zur Bestimmung der Mikrohärt; A. d. Ü.

Tabelle 1: Die Netzebenenabstände (d) und entsprechenden Indizes (hkl) von Verbindungen des Typs $A^I B^III X^VI_5$

CuGa ₃ Se ₅			CuGa ₃ Se ₅			CuGa ₃ Te ₅			CuIn ₃ Se ₅			CuIn ₃ Te ₅		
d exp.	hkl	J	d exp.	J	d exp.	J	d exp.	J	d exp.	J	d exp.	J	d exp.	J
3,429	4040	3	3,313	3	3,716	2	3,646	2134	2	3,154	10	3,833	2	2
3,104	0009,	10	2,982	10	3,382	9	3,313	0006	10	2,491	5	3,490	8	8
2,692	5050	1	2,588	2	2,929	2	2,485	0008	1	2,238	1	2,635	2	2
2,368	5162	1	2,039	5	2,304	3	2,238	7070	3	2,145	2	2,325	3	3
2,123	0009,	4	1,837	10	2,047	10	2,027	7070,	10	2,035	7	2,263	1	1
1,927	7070	10	1,733	3	1,970	2	1,916	20210	2	1,945	5	2,145	10	10
1,818	5167	3	1,589	10	1,778	10	1,733	7290,	10	1,875	10	2,027	2	2
1,642	5386	10	1,503	1	1,711	1	1,587	9090	1	1,782	1	1,834	10	10
1,509	9090	1	1,444	1	1,482	3	1,437	83110	5	1,656	4	1,738	1	1
1,386	91103,	1	1,382	6	1,361	5	1,322	00015	7	1,617	3	1,531	3	3
1,369	83110	5	1,199	8	1,331	1	1,228	94130,	1	1,576	5	1,479	1	1
1,258	66124	7	1,135	1	1,263	1	1,179	120120	9	1,419	1	1,408	6	6
1,239	00015,	1	1,114	1	1,210	7	1,112	00018	6	1,386	10	1,306	1	1
1,166	111120	1	1,067	8	1,141	6	1,022	88160	5	1,325	5	1,252	9	9
1,120	120120	8	1,023	1	1,052	4	0,978	12,4 162	7	1,263	4	1,222	1	1
1,056	1113140	7	1,008	7	1,002	7	0,915	12,4 168	7	1,229	5	1,204	1	1
1,027	122140	1	0,981	1	0,939	7	0,883	14.4.18.0	6	1,189	5	1,184	7	7
0,970	97160	6	0,927	7	0,855	5				1,115	3	1,137	3	3
0,929	140140	8	0,919	1						1,087	10	1,089	4	4
0,869	1021216	6	0,885	8						1,060	1	1,041	6	6
										1,032	1	1,009	1	1
										1,028	6	0,975	5	5
										0,960	3	0,940	5	5
										0,944	5	0,920	1	1
										0,942	5	0,913	1	1
										0,906	6	0,899	2	2
										0,890	6	0,892	1	1
										0,854	7	0,881	2	2
										0,846	8	0,865	3	3

Der Versuch, die Röntgenogramme zu indizieren führte, obwohl die Indizierung an sich einfach ist, zu keinem eindeutigen Ergebnis. Die Mehrdeutigkeit der Indizierung wurde durch Züchten von Monokristallen von der Verbindung CuGa_3Se_5 und CuIn_3Se_5 beseitigt. Die Monokristalle wurden mittels Gasphasentransport gewonnen, wobei man $4 \text{ mg/cm}^3 \text{ J}_2$ als Transportmittel verwendete.



Die gezüchteten Monokristalle in Plättchenform waren für die Monokristallaufnahmen sehr geeignet. Mit Hilfe des Laueverfahrens und durch Schwenkaufnahmen wurden zunächst die Gitterkonstanten der Elementarzellen von CuGa_3Se_5 und CuIn_3Se_5 bestimmt. Danach wurden unter Ausnutzung der isostrukturellen Eigenschaften der gewonnenen Verbindungen aus dem Wert (d) für die Netzebenenabstände die Gitterkonstanten der übrigen Verbindungen errechnet. Diese Werte und noch einige röntgenographische Werte werden in Tabelle I angeführt.

Aus den Werte in Tabelle 2 folgt, daß eine komplizierte Struktur die gewonnenen Halbleiterverbindungen charakterisiert, da Volumen und Gehalt der Elementarzellen sehr groß sind.

Gegenwärtig werden röntgenometrische Experimente durchgeführt, die für die Entschlüsselung der Kristallstruktur notwendig sind.

Abschließend zeigen sich die Autoren Herrn Mamedov sehr verbunden für das Interesse, das er der Arbeit entgegengebracht hat.

Tabelle 2

Einige Werte aus der kristallographischen Röntgenanalyse von Verbindungen des Typs $A^I B^III_3 X^VI_5$

Verbindung	Kristall-system	a, Å	c, Å	Z	Dichte		Mikro-härte kH/mm ²
					ρ ak.	ρ röntg.	
CuGa ₃ Se ₅	hexagonal	14,90	17,90	16	3,4	3,36	421
CuGa ₃ Se ₅	„	15,61	18,74	18	5,0	5,07	300
CuGa ₃ Te ₅	„	16,65	20,44	-	-	-	257
CuIn ₃ S ₅	„	15,63	18,95	21	5,0	4,98	185
CuIn ₃ Se ₅	„	16,40	19,90	16	4,66	4,64	122
CuIn ₃ Te ₅	„	17,35	20,99	23	5,7	5,63	219


Schlußfolgerungen

1. Es wurden sechs neue Halbleiterverbindungen vom Typ $A^I B^III_3 X^VI_5$ synthetisiert.
2. Von CuGa₃Se₅ und CuIn₃Se₅ wurden Monokristalle gezüchtet.
3. Die Kristallsysteme und Gitterkonstanten der Elementarzellen aller Verbindungen wurden bestimmt.
4. Es wurde festgestellt, daß diese Verbindungen nicht isostrukturell mit dem Mineral Pavonit sind.

Literatur

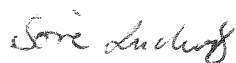
1. Hahn, H.; Frank, G. u. a.: Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Heidelberg; Leipzig: Barth, Hüthig; 1953, Bd 271, (11), S. 153 - 170.
2. Горюнова, Н. А.: Сложные алмазоподобные полупроводники. Москва: Изд. "Советское радио", 1968.
Gorjunova, N. A.: Složnyealmazopodobnye poluprovodniki. Moskva: Izd. "Sovetskoe Radio", 1968.
Deutsch: Gorjunova, N. A.: Halbleiter mit diamantähnlicher Struktur. / Hrsg.: Jacobs, K. Leipzig: Teubner, 1971.
3. Julien-Pouzol, M.; Guittard, M.; Flahaut, J.: Étude cristallographique des systèmes formés entre le séléniure de cuivre Cu₂Se et les séléniures de terres rares L₂Se₃. Bulletin de la Société Chimique de France. Paris: Masson, 1968, Nr 2, 533-536. /frz./

4. Julien-Pouzol, M.; Guittard, M.: Les phases cubiques de type Th_3P_4 dans les systèmes $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{L}_2\text{Se}_3$ et $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{L}_2\text{Se}_3$. Bulletin de la Société Chimique de France. Paris: Masson, 1968, Nr 6, 2293-2295. /frz./
5. Минералы, т. 1. Москва: Изд. АН СССР, 1968.
Mineraly: spravočnik. Akademia Nauk SSSR, Institut geologii rudnych mestoroždenij, petrografij, mineralogii i geochimii, glavn. redaktor akad. F. V. Cuchrov. Moskva: Izdatel'stvo AN SSSR, 1968, Bd. 1.
/Minerale; russ./
6. Караев, З. Ш.: Докторская диссертация. Баку, 1967.
Karaev, Z. Š.: Dissertation zum Erlangen des Doktorgrades. Baku, 1967.
/russ./ Titel nicht nachgewiesen, d. Ü.



Stuttgart, den 11. 06. 1999

Übersetzt von:



(Sören Ludwig)



Ottmar Pertschi
(Diplomübersetzer)