

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

**Röntgenstrukturanalyse und einige elektrophysikalische Eigenschaften
von Verbindungen des Typs AB_3X_5 (A - Cu; B - Ga, In; X - S, Se, Te)**

Deutsche Vollübersetzung aus:

Chal'kogenidy. Kiev: Naukova Dumka, 3 (1974), S. 203-206.

Russisch:

Рентгеноструктурные исследования и некоторые свойства соединений типа AB_3X_5 (A - Cu; B - Ga, In; X - S, Se, Te)

Rentgenostrukturnye issledovanija i nekotorye svojstva tipa AB_3X_5 (A - Cu; B - Ga, In; X - S, Se, Te)

In der vorliegenden Arbeit werden die physikalisch-chemischen Untersuchungen und die Röntgenstrukturanalyse der synthetisierten Verbindungen vom Typ AB_3X_5 (A - Cu; B - Ga, In; X - S, Se, Te) dargestellt.

Die Synthese wurde in evakuierten ($\sim 10^{-3}$ mm Quecksilbersäule) und zugeschmolzenen Quarzampullen durchgeführt. Es wurden Thermogramme von der Synthese der ternären Verbindungen und deren binären Komponenten aus den Ausgangselementen aufgenommen. (Abb. 1). Wie aus Abb. 1 ersichtlich wird, charakterisieren einige exotherme Effekte die vorliegenden Thermogramme, wodurch es möglich wurde, einige Schlußfolgerungen bezüglich des Charakters der Wechselwirkung zwischen den Elementen, dessen Abhängigkeit von der Temperaturführung beim Erwärmen, von der Beschickungsmenge, dem Ampullenvolumen usw. zu treffen.

Die Ergebnisse der durchgeführten Analysen haben gezeigt, daß die Bildung ternärer Verbindungen aus den Elementen in verschiedenen Stadien abläuft.

Durch Mikrostruktur- und Röntgenanalysen und die Bestimmung der Mikrohärtigkeit in verschiedenen Oberflächenbereichen der Proben wurde festgestellt, daß die gewonnenen Substanzen einphasig sind.

Die Mikrohärtigkeit der gewonnenen Substanzen wird in der Tabelle dargestellt.

Einige physikalisch-chemische Eigenschaften der Verbindungen vom Typ AB_3X_5

| Verbindung | Gitterkonstante | | Schmelztemperatur | Mikrohärtigkeit | Breite der Energielücke, eV | Konzentration der Ladungsträger, cm^{-3} | Beweglichkeit der Ladungsträger, cm^2/Vs |
|----------------------------|-----------------|-------|-------------------|-----------------|-----------------------------|---|--|
| | a | c | | | | | |
| CuGa_3S_5 | 14,70 | 16,50 | 1200 | 421 | - | - | - |
| CuGa_3Se_5 | 15,15 | 17,30 | 1120 | 300 | 1,6 | $6,25 \cdot 10^{15}$ | 118 |
| CuGa_3Te_5 | 16,45 | 18,42 | 815 | 257 | 1,3 | $2 \cdot 10^{16}$ | |
| CuIn_3S_5 | 15,63 | 18,95 | 1090 | 185 | 1,2 | $7,5 \cdot 10^{14}$ | 15 |
| CuIn_3Se_5 | 16,40 | 20,00 | 980 | 122 | 0,6 | $4,7 \cdot 10^{16}$ | 80 |
| CuIn_3Te_5 | 17,35 | 20,99 | 760 | 219 | 0,4 | $1,04 \cdot 10^{18}$ | 12 |

Es wurde festgestellt, daß die ternären Verbindungen sich nicht verändern, wenn sie längere Zeit der Luft ausgesetzt sind, im Wasser nicht zerfallen und unter gewöhnlichen Bedingungen nicht mit organischen Säuren und Lösungsmitteln reagieren. Starke Mineralsäuren wirken jedoch zersetzend auf sie. Bei der Reaktion mit HCl und H_2SO_4 entwickeln sich H_2S , H_2Se und H_2Te , die teilweise mit Sauerstoff bis zu elementaren Chalkogenen oxidiert werden, bei der Umsetzung mit HNO_3 gehen die Chalkogene in die höchste Oxydationsstufe über.

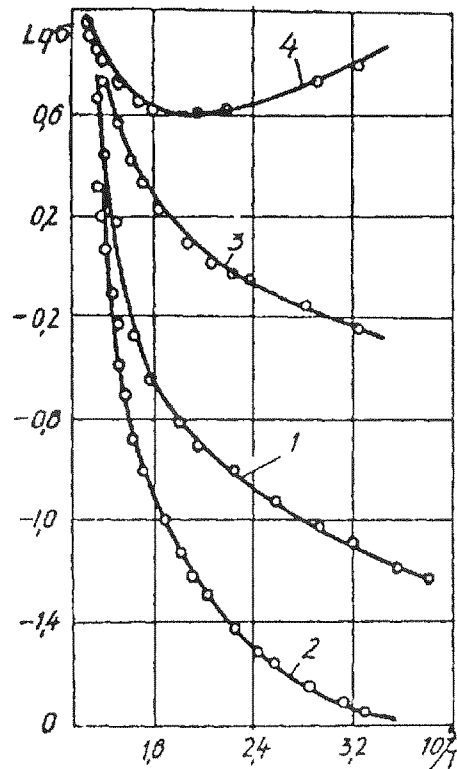


Abb. 1. Thermogramm der Syntheseaufzeichnung:

I - CuGa_3Se_5 (wahrscheinlich CuGa_3S_5 ; d.Ü.); II - CuGa_3Se_5 ; III - CuGa_3Te_5 ;
IV - CuIn_3Se_5 ; V - CuIn_3S_5 ; VI - CuIn_3Te_5 .

Die Röntgenvoruntersuchung der gewonnenen Verbindungen wurde nach der Pulvermethode durchgeführt. Die Indizierung der Debye-Scherrer-Diagramme zeigte, daß sie hexagonal kristallisieren. Die Gitterkonstanten werden in der Tabelle angeführt. Außerdem wurden mittels Gasphasentransport die Monokristalle CuGa_3Se_5 und CuIn_3Se_5 aus den polykristallinen Substanzen gezüchtet. Die Monokristalle wurden in Quarzampullen mit einer Länge von 20 mm und einem Durchmesser von 12 mm gezüchtet, die vorher im Vakuum bei 700°C entgast wurden. Als Transportmittel wurde kristallines Jod verwendet. Es zeigte sich, daß mit einer Transportmittelmenge von 3 mg/cm^3 die besten Ergebnisse erzielt werden und daß man schichtartige graphitähnliche Monokristalle erhält.

Die Monokristalle CuGa_3Se_5 und CuIn_3Se_5 wurden im Verlauf von 72 Stunden bei einem Temperaturgradienten von 950 - 1050 beziehungsweise 850 - 950 °C gezüchtet.

Für die Röntgenstrukturanalyse verwendete man plättchenförmige Kristalle. Auf der Grundlage von Laue-Röntgenaufnahmen und anhand von Schwenkaufnahmen um die Hauptkristallrichtungen wurde festgestellt, daß CuGa_3Se_5 und CuIn_3Se_5 zum hexagonalen Kristallsystem gehören. Die Gitterkonstanten werden in der Tabelle gezeigt.

Durch das Laue-Röntgenverfahren wurde außerdem festgestellt, daß die sechszählige Symmetrieachse (C_6) senkrecht zur Oberfläche der Kristallplatten steht.

Obwohl CuGa_3Se_5 und CuIn_3Se_5 zum hexagonalen Kristallsystem gehören und die Größe der Elementarzellen ähnlich ist, unterscheiden sie sich doch stark voneinander, sie sind nur formale, d. h. chemische Analoga. Diese Unterschiede zeigen sich vor allem im Beugungsbild von CuGa_3Se_5 und CuIn_3Se_5 .

Es ist anzunehmen, daß in der Struktur von CuGa_3Se_5 Ga-Ga-Bindungen auftreten, wobei jedes Galliumatom in Oktaederumgebung mit zwei Kupferatomen und vier Selenatomen koordiniert wird.

Auf experimentellem Wege wurde festgestellt, daß CuIn_3Se_5 durch die Pseudokonstante $a' = a/4$, $c' = c/2$ charakterisiert wird, infolge dessen verringert sich die Gitterkonstante "a" auf dem Röntgenbeugungsbild $h0l$ auf ein Viertel und die Gitterkonstante "c" auf die Hälfte. Unter den Reflexen vom Typ $00l$ gibt es in der Schicht $h0l$ nur Reflexe sechster Ordnung (006, 0012), daraus wird ersichtlich, daß für CuIn_3Se_5 eine sechsschichtige dichtgepackte Struktur charakteristisch ist.

Die Struktur von CuIn_3Se_5 ist isotyp zu $\alpha - \text{In}_2\text{Se}_3$. In dieser Struktur bilden die Indiumatome dadurch, daß sie alle Oktaederlücken und $1/3$ der Tetraederlücken ausfüllen, eine hexagonale dichte Packung. Die Tetraederkoordination ist jedoch nicht sehr günstig für In. Deshalb läßt sich diese Struktur leicht zerstören. Wenn alle Oktaederlücken von Indiumatomen ausgefüllt werden und $1/3$ der Tetraederlücken durch Kupferatome, bildet sich eine stabilere Struktur, was durch die Beständigkeit bis zum Schmelzpunkt bekräftigt wird. Es wurden einige elektrophysikalische Konstanten gemessen.

Der Charakter der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der gewonnenen Verbindungen zeigt, daß diese über Halbleitereigenschaften verfügen (Abb. 2).

Für diese Verbindungen wurde im Bereich der Eigenleitfähigkeit die Breite der Energielücke aus dem Verhältnis $lg\sigma \sim \frac{1}{T}$ errechnet (siehe Tabelle).

Bei Zimmertemperatur wurden die Beweglichkeit und Konzentration der Ladungsträger eingeschätzt.

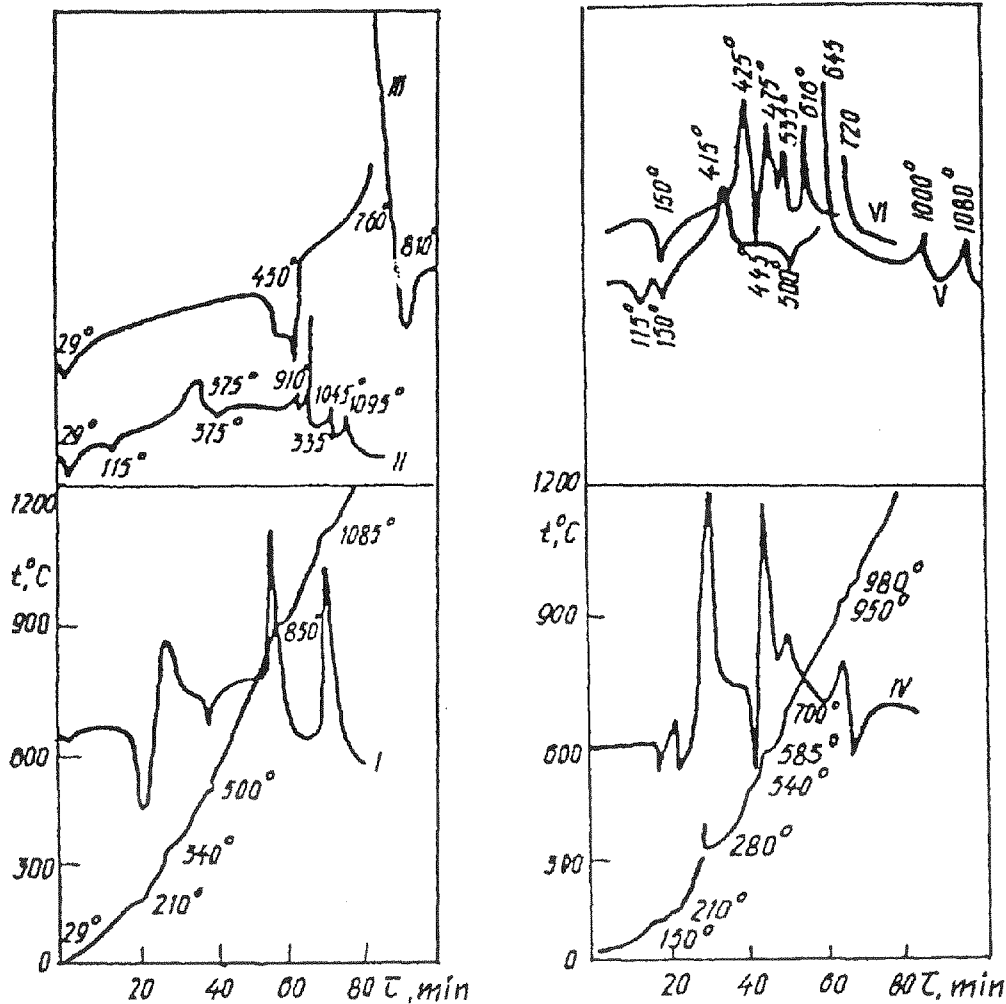


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit
 1 - CuGa_3Se_5 ; 2 - CuIn_3S_5 ;
 3 - CuIn_3S_5 ; 4 - CuIn_3Te_5 .

Schlußfolgerungen

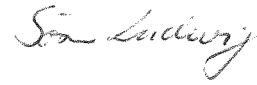
1. Auf der Basis von Kupfer, Gallium, Indium und Chalkogenen sind neue ternäre Verbindungen synthetisiert worden, die Kupferchalkogallate und Kupferchalkoindate CuGa_3S_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_3Te_5 , CuIn_3S_5 , CuIn_3Se_5 und CuIn_3Te_5 .
2. Der Charakter der Bildung der untersuchten Verbindungen aus den Elementen wurde erforscht.
3. Die chemischen, physikalisch-chemischen, röntgenographischen und elektro-physikalischen Eigenschaften der synthetisierten ternären Verbindungen sind untersucht worden. Es wurde festgestellt, daß sie in hexagonaler Kristallstruktur kristallisieren. Es wurde demonstriert, daß die gewonnenen ternären Verbindungen über Halbleitereigenschaften verfügen.

Stuttgart, den 03. März 1998

Übersetzt von:



Ottmar Pertschi
(Diplomübersetzer)



Sören Ludwig