

05.2;12

©1995

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
СОЕДИНЕНИЙ $(\text{GeSe})_{1-x} (\text{CuAsSe}_2)_x$ *Н.В.Мельникова, Л.Я.Кобелев, В.Б.Злоказов*

Твердые электролиты на основе халькогенидов серебра, такие, как AgAsS_2 , Ag_3SbS_3 , AgSbS_2 , AgGeAsS_3 и другие [1-4], являются перспективными материалами для практических применений в микро-, опто- и радиоэлектронике, так как сочетают ионную проводимость с интересными сегнетоэлектрическими, акустическими, полупроводниковыми свойствами. Для криогенной микроэлектроники необходимы дальнейшие поиски ионных проводников (чистых и смешанных), которые можно использовать в качестве электродов или источников тока при низких температурах. Исследования четырехкомпонентных халькогенидов серебра $(\text{GeC})_{1-x}(\text{AgBC}_2)_x$ ($\text{B}=\text{As}, \text{Sb}$; $\text{C}=\text{S}, \text{Se}$) показали, что с добавлением германия в трехкомпонентные системы на основе серебра область температур, где ионная проводимость начинает играть заметную роль, понижается. Исследование новых материалов, получаемых при замене серебра на медь в соединениях $(\text{GeC})_{1-x}(\text{AgBC}_2)_x$, $\text{B}=\text{As}, \text{Sb}$, $\text{C}=\text{S}, \text{Se}$, позволит выяснить влияние на ионную проводимость сложных халькогенидов замены серебра на медь.

Ранее сообщалось о синтезе и электрических свойствах соединений $(\text{GeS})_{1-x}(\text{CuAsS}_2)_x$, $x = 0-1$ [5,6]. Эти материалы являются смешанными (электронно-ионными) проводниками, подвижными ионами являются ионы Cu^+ . Доля ионной компоненты проводимости в соединении CuGeAsS_3 ($x = 0.5$) при температуре 300 К составляет 15% от полной проводимости.

В настоящей работе представлены результаты исследования кристаллической структуры соединений $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$, где $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$.

Синтез соединений проводился сплавлением исходных компонентов (в качестве исходных материалов применяли реактивы высокой чистоты) в кварцевых ампулах, эвакуированных до остаточного давления 10^{-4} Па и заполненных обескислороженным гелием или аргоном до $0.5 \cdot 10^5$ Па. Эвакуированные ампулы с исходными элементами помещались в муфельную печь, в процессе синтеза содержимое их перемешивалось. Синтез проводился по следующей схеме: печь

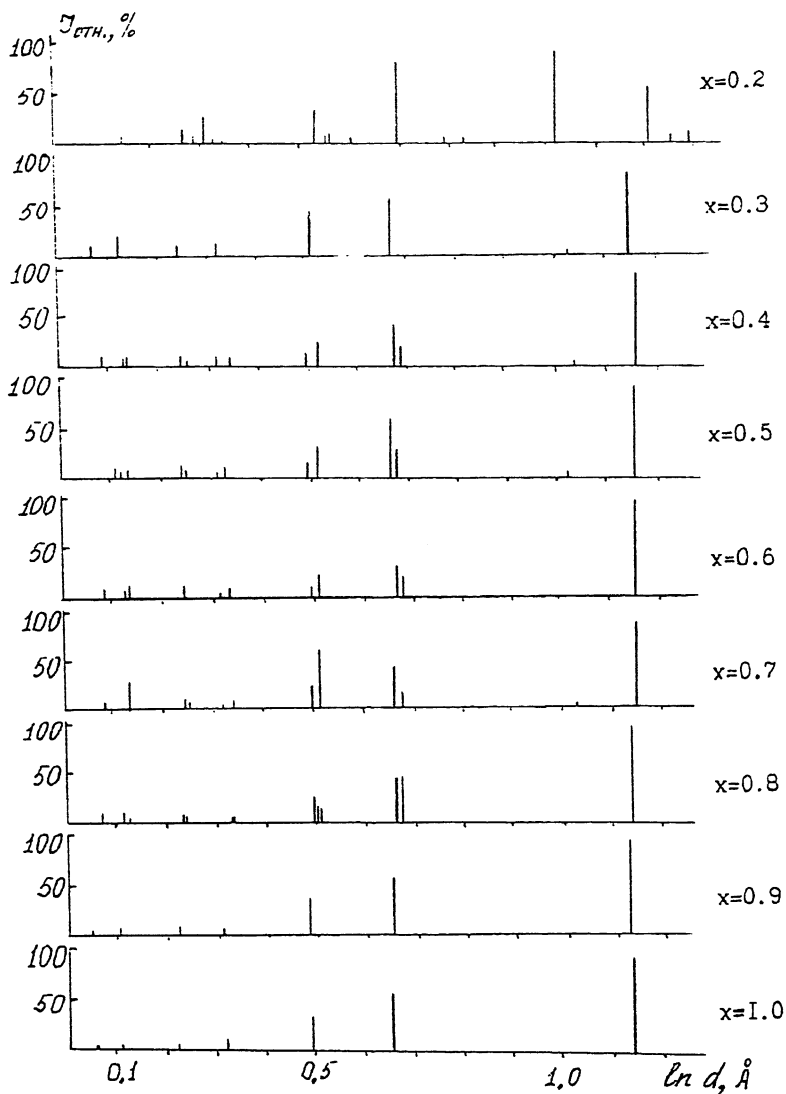
с ампулами нагревалась до температуры, превышающей на 20 К температуру плавления селена (то есть до 510 К) и выдерживалась при этой температуре в течение 24 ч. Дальнейшее повышение температуры осуществлялось в течение 100 часов до максимальной (1370 К). После выдержки при 1370 К (48 ч) ампулы охлаждались со скоростью 57 К/ч до 1000 К, выдерживались при этой температуре 50 ч, затем охлаждались до 673 К, отжигались 48 ч и медленно охлаждались до комнатной температуры.

Рентгенографическая аттестация синтезированных соединений осуществлялась на дифрактометрах ДРОН-3М и ДРФ-2. Штрих-рентгенограммы соединений и полученные данные по кристаллической структуре представлены на рисунке и в табл. 1.

Рентгеноструктурный анализ соединения CuGeAsSe_3 ($x = 0.5$) показал, что оно кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a = 0.394 \pm 0.001$ нм и $c = 0.548 \pm 0.001$ нм. Структура соединения CuGeAsSe_3 аналогична структуре соединения CuGeAsS_3 , которое проиндцировано в тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a = 0.37666 \pm 0.0001$ нм и $c = 0.5212 \pm 0.0001$ нм. Таким образом, структуры соединений одинаковы, а размер элементарной ячейки увеличивается, если сера заменяется селеном.

Состав с $x = 0.2$ представляет собой твердый раствор CuAsSe_2 в орторомбическом GeSe , состав с $x = 0.3$ является однофазным и кристаллизуется в кубической сингонии с параметром решетки 0.554 ± 0.001 нм. Составы с $x = 0.4, 0.6$ и 0.7 лежат в области гомогенности соединения CuGeAsSe_3 и имеют ту же структуру.

Состав с $x = 0.8$ имеет орторомбическую структуру. Соединение с $x = 0.9$ является твердым раствором GeSe в CuAsSe_2 . Составы с $x = 0.9$ и 1.0 имеют кубическую структуру типа сфалерита с параметрами $a = 0.550 \pm 0.001$ и 0.549 ± 0.001 нм соответственно. Полученные данные по структуре соединения CuAsSe_2 согласуются с результатами работы [7], где указывается, что структура этого соединения близка к структуре сфалерита с постоянными решетки 0.549 нм, расстояние между ближайшими соседями имеет порядок 0.24 нм. Такую же кристаллическую структуру имеет соединение Cu_3AsSe_4 . Результаты дифференциального термического анализа, проведенного авторами [7], свидетельствуют, что кристаллический CuAsSe_2 с кубической структурой ($a = 0.549$ нм) имеет температуру плавления 688 К, в то время как кристаллическое соединение Cu_3AsSe_4 с такими же параметрами кубической решетки имеет температуру плавления 733 К.



Штрих-рентгенограммы соединений $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$

Температуры плавления синтезированных соединений представлены в табл. 2.

Таблица 1. Кристаллическая структура соединений $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$

| x | Сингония | Параметры решетки, нм |
|-----|-----------------|-----------------------------------|
| 0 | Орторомбическая | $a = 1.083, b = 0.383, c = 0.439$ |
| 0.2 | Орторомбическая | $a = 1.085, b = 0.384, c = 0.438$ |
| 0.3 | Кубическая | $a = 0.554$ |
| 0.4 | Тетрагональная | $a = 0.395, c = 0.549$ |
| 0.5 | Тетрагональная | $a = 0.394, c = 0.548$ |
| 0.6 | Тетрагональная | $a = 0.395, c = 0.548$ |
| 0.7 | Тетрагональная | $a = 0.394, c = 0.547$ |
| 0.8 | Орторомбическая | $a = 0.549, b = 0.550, c = 0.558$ |
| 0.9 | Кубическая | $a = 0.550$ |
| 1.0 | Кубическая | $a = 0.549$ |

Таблица 2. Температуры плавления синтезированных соединений $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$

| x | $T_{\text{пл}}, \text{K}$ | x | $T_{\text{пл}}, \text{K}$ |
|-----|---------------------------|-----|---------------------------|
| 0 | 943 | 0.6 | 900 |
| 0.2 | 870 | 0.7 | 833 |
| 0.3 | 880 | 0.8 | 733 |
| 0.4 | 910 | 0.9 | 690 |
| 0.5 | 915 | 1.0 | 688 |

Список литературы

- [1] Баранова Е.Р., Злоказов В.Б., Нугаева Л.Л., Перфильев М.В. // Тез. докл. V Урал. конф. по высокотемпературной физ. химии и электрохимии. Свердловск, 31 октября–2 ноября 1989 г. Свердловск, 1989. С. 16–17.
- [2] Баранова Е.Р., Злоказов В.Б., Перфильев М.В. Деп. в ВИНТИ 13.02.90, № 813–В90.
- [3] Баранова Е.Р., Кобелев Л.Я., Перфильев М.В., Злоказов В.Б. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 10. С. 27–29.
- [4] Злоказов В.Б., Мельникова Н.В., Баранова Е.Р., Перфильев М.В., Кобелев Л.Я. // Электрохимия. 1992. Т. 28. В. 10. С. 1523–1530.

- [5] Мельникова Н.В., Баранова Е.Р., Злоказов В.Б., Перфильев М.В., Кобелев Л.Я. // Тез. докл. X Всесоюз. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Екатеринбург, 27-29 октября 1992 г. Екатеринбург, 1992. Т. 111, С. 84.
- [6] Мельникова Н.В., Кобелев Л.Я., Баранова Е.Р., Злоказов В.Б. Деп. в ВИНТИ 27.10.92, № 3907-В92.
- [7] Liang K.C., Bienestock A., Bates C.W. // Phys. rev. B. 1974. V. 4. N 10. P. 1528-1538.

Уральский государственный
университет им. А.М. Горького
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
13 июля 1994 г.
