

О СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ
БИНАРНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ

К.А.АГАЕВ, Э.С.ГАРАЕВ

Бакинский Государственный Университет

В работе, на основании принципа плотнейшей упаковки, проанализированы системы медь-халькогениды и указаны возможности образования новых фаз.

По металлографическим и структурным данным [1, 2] халькогениды одновалентной меди существуют во многих полимерных модификациях. В некоторых случаях их полиморфизм носит условный характер, что связано, во-первых, изменением состава, а во-вторых, со степенью упорядоченности атомов, входящих в их структуру.

По Бюргеру [3] минерал халькозин Cu_2S имеет две модификации: низкотемпературный ромбический и высокотемпературный гексагональный халькозин. При температуре $T = 105^\circ C$ происходит переход из одной модификации в другую. Для ромбического халькозина определены следующие кристаллоструктурные данные:

$$a = 11,10 \text{ \AA}; b = 27,28 \text{ \AA}; c = 13,4 \text{ \AA}.$$

В другой работе [4] для периодов элементарной ячейки получены:

$$a = 11,88 \text{ \AA}; b = 27,32 \text{ \AA}; c = 13,49 \text{ \AA}.$$

Число структурных единиц в обеих работах $Z = 96$, пространственная группа - **Av2m**.

Для гексагональной ячейки высокотемпературного халькозина определены следующие параметры:

$$a = 3,89 \text{ \AA}; c = 6,68 \text{ \AA},$$

$z = 2$, пр. гр. - **P6₃/mmc** [4]. С повышением температуры увеличиваются периоды элементарной ячейки. При температуре $T = 300^\circ C$ периоды достигают следующих значений:

$$a = 3,98 \text{ \AA}; c = 6,76 \text{ \AA}.$$

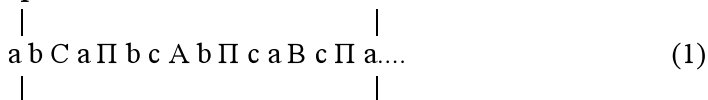
Помимо отмеченных ромбической и гексагональной модификаций CuS при температуре $T = 500^\circ C$ обнаружена кубическая модификация с периодом $a = 5,76 \text{ \AA}$. В гранецентрированной решетке данной модификации содержится $z = 4$ молекул CuS . В системе $Cu-S$ ниже температуры $T = 470^\circ C$ существует фаза нестехиометрического состава, структура которой расшифрована Ральфсом. В структуре данной

фазы не хватает количество атомов меди.

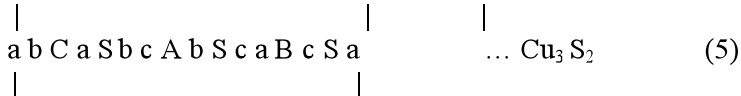
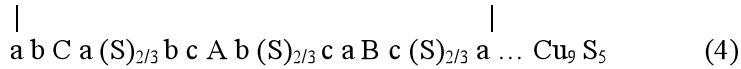
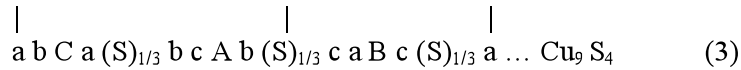
Высокотемпературная модификация халькозина отличается от дефектной модификации тем, что в структуре первой модификации атомы серы образуют плотную гексагональную упаковку, где атомы меди занимают плоскую треугольную пустоту, образованную анионами.

В системе Cu-S ниже $T = 78^\circ\text{C}$ существует фаза с составом Cu_9S_5 , которая Бюргером названа дигенитом. Данная фаза имеет дефектную структуру со следующими данными: $a_r = 16,6 \text{ \AA}$; $\alpha_r = 13^\circ 56'$, пр. гр. - **R3m**.

Структуры дигенита с помощью плотной упаковки можно выразить следующим образом:

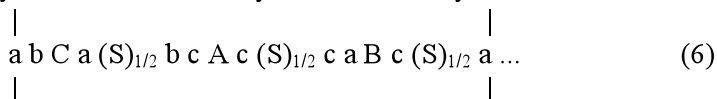


В зависимости от количества халькогена (в данном случае серы), заполняющего пустоты, получим фазы Cu_9S_3 , Cu_9S_4 , Cu_9S_5 , Cu_3S_2 . Этим составам соответствуют следующие последовательности расположения атомов.



Первая упаковка не разумна с точки зрения плотной упаковки, т.к. в данном случае три атома меди располагаются подряд. Поэтому в системе Cu-S существуют фазы Cu_9S_4 , Cu_9S_5 и Cu_3S_2 , которые выводятся из структуры дигенита.

Однако возможны случаи, когда половина пустот заполнена атомами $\text{P} = 1/2$. При этом упаковка дигетина будет иметь следующий вид:



Этой упаковке соответствует состав $\text{Cu}_9\text{S}_{4,5} = 4,5 (\text{Cu}_2\text{S})$, что говорит о существовании фазы Cu_2S .

Вышеуказанные предположения относительно системы Cu-S относятся и к системе Cu-Se. По данным металлографических и структурных исследований в системе существуют несколько фаз. Однако сведения о структурах этих фаз противоречат друг другу. Результаты электронографического исследования структуры тонких пленок $\text{Cu}_6\text{Se}_{4,5}$ [6] показали, какие фазы возможны в данной системе.

Последовательность расположения атомов в структуре $Cu_6 S_{4,5}$ имеет следующий вид:



При $\Pi = 0$ упаковка имеет следующий вид:



При $\Pi = 1$

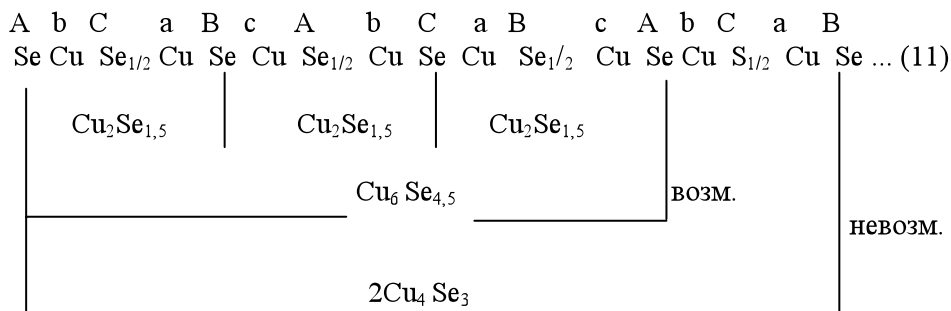


Первый вариант соответствует минимальному значению заполнения пустот (фаза Cu_3Se), а второй - максимальному значению заполнения (фаза $CuSe$).

В системе $Cu-Se$, также как и в системе $Cu-S$, невозможна фаза состава Cu_4Se , что не разумно с точки зрения кристаллохимии.

В отличие фаз системы $Cu-S$, в системе $Cu-Se$ возможно статистическое распределение атомов Cu и Se , что приводит к многочисленным фазам как стехиометрического, так и нестехиометрического состава [7].

Существование пакета состава $Cu_2Se_{1,5}$, на первый взгляд, дает основание предположить возможности образования фазы Cu_4Se_3 , в структуру которой входят четыре пакета.



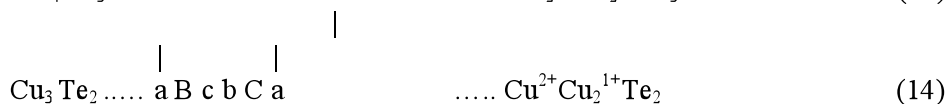
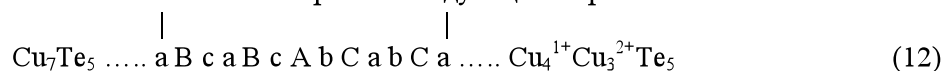
Однако из упаковки (11) видно, что фаза с формулой Cu_4Se_3 невозможна в системе $Cu-Se$ с точки зрения закона кристаллохимии. Таким образом, исходя из структуры $Cu_6Se_{4,5}$, можно определить все фазы системы $Cu-Se$, которые указаны в таблице.

Таблица

п	Вид упаковки	Вариант	Составы
0	AbaBcbcaA	Aba B cbC ac A aBcЬCa baBcb (c b C a c)	Cu ₇ Se Cu ₃ Se ₂ Cu ₃ Se (Cu ₃ Se)
1 Se	A b c a B c A	AbCaBcA	CuSe
1/2 Se	AbIIaBcIIbCaIIcA b II a B c II b aBcIIbCa	Cu ₆ Se _{4,5} Cu ₃ Se ₂
1/3 Se	A b II a B c II b C a II A b II a B c II b aBcIIbCa	Cu ₆ Se ₄ Cu ₃ Se _{1,666} Cu ₃ Se _{2,333}
2/3 Se	AbIIaBcIIbCaIIcA b II a B c II b aBcIIbCa	Cu ₆ Se ₅ Cu ₃ Se _{2,333} Cu ₃ Se _{2,666}
2/3 Se + 1/3 Cu	A b II a B c II b C a II c A b II a B c II b aBcIIbCa	Cu ₇ Se ₅ Cu _{3,666} Se _{2,333} Cu _{3,333} Se _{2,666}
1/3 Se + 2/3 Cu	AbIIaBcIIbCaIIcA bIIaBcIIb a B c II b C a	Cu ₈ Se ₄ Cu _{4,333} Se _{1,666} Cu _{3,666} Se _{2,333}
1/2 (Cu+ Se)	AbIIaBcIIbCaIIcA	bIIaBcIIb	Cu _{7,5} Se _{4,5} Cu ₄ Se ₂ Cu _{3,5} Se _{2,5}

В отличие от системы Cu-S и Cu-Se в фазах, существующих в системе Cu-Te, экспериментально обнаружены статистические распределения одно- и двухвалентных атомов меди в кристаллографически равноправных положениях.

В литературе по минералогии природному рикардиту приписывают формулу Cu₄Te₃ или Cu₄Te₂. В результате структурных исследований для рикардита определена формула Cu_{2-x}Te, где x = 0,5 -:- 0,6. Однако в работе утверждается, что рикардит имеет формулу Cu₇Te₅. Причем в структуре, с искаженной кубической упаковкой, двухвалентные атомы меди находятся внутри тетраэдрических пустот, а одновалентные - в октаэдрических. Соединения системы Cu-Te, пользуясь принципом плотной упаковки, символически можно выразить следующим образом:



Анализ указанных упаковок дает возможность сказать, что во всех структурах отмеченных соединений существует блок состава $\text{Cu}_2\text{Te} \Rightarrow \text{Cu}^{1+}\text{Cu}^{2+}\text{Te}$, кроме соединений состава CuTe . В этой фазе в связывающем звене участвуют только атомы одновалентной меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боккий Г.Б. Крист. стр. сульф. арсенидов. Тем. сб., Новосибирск, 1964.
2. Шафизаде Р.Б. Фазообр. кинет. фаз. пр. в тонких пл. Элм, Баку, 1983.
3. N.Buerger. Mineralogist 29, 55 (1944).
4. S.Djurle Acta chem. Scand. 12,7 (1958).
5. P.Ralfts. Z.Phys. Chem. 31 B, 157 (1936).
6. Гасымов А.А., Агаев К.А. Хим. Журн. Азерб. №2, 1979.
7. К.А.Агаев. Пробл. совр. неорг. и физ. хим. Изд. Элм, Баку, 1998.

MİSİN İKİQAT HALKOGENİDLƏRİNİN QURULUŞ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

Q.A.AĞAYEV, E.S.QARAYEV

ANNOTASIYA

İşdə mis-halkogenid sistemlərinin fazaları sıx yerləşmə prinsipi əsasında təhlil edilmiş və yeni fazaların varlığı göstərilmişdir.

ABOUT STRUCTURE SUTURES OF BINARY CHALCOGENIDIES OF THE COPPER

K.A.AGAYEV, E.S.GARAYEV

ABSTRACT

In this paper on the basis of the principle of densest package are analysed systems of copper-chalcogenides and shown opportunities of creation of new phases.