

СЛОЖНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ В СИСТЕМАХ



**СЛОЖНЫЕ
ХАЛЬКОГЕНИДЫ
В СИСТЕМАХ
A^I-B^{III}-C^{VI}**

Глава I. Методы синтеза и выращивания монокристаллов соединений систем $A^I-B^{III}-C^{VI}$

Актуальность синтеза и получения монокристаллов соединений, образующихся в системах $A^I-B^{III}-C^{VI}$ (A^I — Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag; B^{III} — Ga, In, Tl; C^{VI} — S, Se, Te), определяется их значимостью для научных и практических целей.

При осуществлении синтеза соединений следует учитывать ряд факторов, влияющих на образование продукта реакции. Это прежде всего химические и физические свойства исходных веществ, самих продуктов реакции, а также изменения, происходящие в процессе синтеза с повышением температуры. Знание этих параметров определяет условия синтеза. Состав продуктов реакции непосредственно зависит от чистоты исходных веществ и их соотношения. Поэтому очень важным этапом процесса синтеза является предохранение исходных компонентов от загрязнения примесями во время предварительных операций (подготовка контейнеров, взвешивание, компоновка и др.). В применении к щелочным металлам не менее важным представляется предохранение их от взаимодействия с кислородом и влагой воздуха при комнатной температуре.

Когда речь идет о синтезе с участием элементарных компонентов, необходимо принимать во внимание высокую химическую активность щелочных металлов, значительную экзотермичность процесса взаимодействия их с халькогенами, увеличивающих опасность взрыва. Большую химическую активность могут проявлять и другие элементы, а также продукты реакции при высоких температурах. Поэтому в отдельных случаях кварцевые контейнеры следует пассивировать, например путем графитизации, или заменять их другими, химически более инертными материалами (алунд, стеклографит, нитрид бора и др.). Во многих случаях таким образом удается избежать загрязнения продуктов реакции неконтролируемыми примесями.

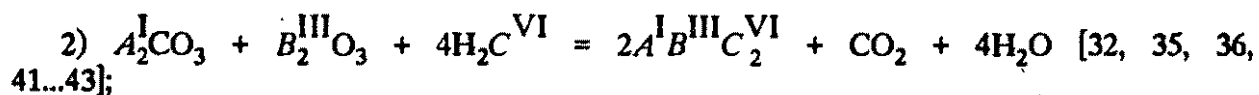
Для перераспределения давления летучих компонентов и локализации реакции очень важно наличие необходимого температурного градиента в зоне синтеза. Учитывая, что исходные компоненты и промежуточные продукты обычно имеют разные значения плотности, а для расплава характерна высокая вязкость, улучшению протекания реакции образования продуктов может способствовать перемешивание.

Выбор оптимальных условий синтеза требует учета и такого фактора, как агрегатное состояние компонентов, а при использовании твердых веществ — степени их дисперсности. С повышением температуры синтеза увеличивается скорость реакции, улучшается гомогенизация продуктов синтеза. Вместе с тем увеличивается и опасность взрыва, как результат слишком бурного протекания реакции. В этой связи прямой синтез обычно проводят при медленном повышении температуры с соответствующими поэтапными выдержками. Важное место отводится также выбору способов и технологических режимов синтеза, поэтому необходимо знание характера фазовой диаграммы состояния тройной системы и образования самого соединения.

Методы синтеза соединений систем $A^I-B^{III}-C^{VI}$ условно можно разделить на две основные группы: 1) косвенные методы синтеза соединений; 2) прямые методы синтеза соединений.

Косвенные методы синтеза соединений заключаются в обменных реакциях:





3) сплавление избытка серы и эквимольной смеси $A_2^I CO_3$ и $B_2^{III} O_3$:



Конечные продукты промывают водой, а избыток серы отгоняют.

Косвенными методами в основном получают соединения с участием щелочных металлов. Несмотря на сравнительную простоту и доступность, косвенные методы имеют и существенный недостаток — неопределенность состава продукта реакции (в отдельных образцах содержание кислорода доходило до 2% [35]). Кроме того, в результате обменных реакций часто или образуется вода, или она используется для промывки продуктов реакции, что сопровождается гидролизом или образованием кристаллогидратов. Например, по данным [39] получить двойные селениды индия и щелочных металлов обменной реакцией $A^I InO_2 + H_2Se = A^I InSe_2 + 2H_2O$ очень трудно. Этот факт объясняется смещением равновесия процесса влево, вследствие значительного гидролиза продуктов реакции. Отсюда напрашивается вывод о том, что осуществить синтез аналогичных теллурсодержащих соединений будет еще труднее.

Прямые методы синтеза рассматриваемых тройных соединений осуществляют в вакууме ($1,33 \cdot 10^{-1} \dots 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па) или в инертной атмосфере путем сплавления: 1) элементарных компонентов; 2) бинарных составляющих; 3) комбинацией соотношения элементарных компонентов и соответствующих количеств бинарных соединений. Каждый из этих способов синтеза приемлем для получения тройных соединений, содержащих медь и серебро. Наиболее часто применяется первый способ [28, 44...62].

Синтез тройных соединений, содержащих щелочные металлы, по первому варианту прямого метода — сплавлением элементарных компонентов осуществлен в ряде работ [63...66]. Отмечены трудности, связанные с увеличивающейся вероятностью взрыва при взаимодействии щелочного металла и халькогена. Уменьшение химической активности щелочных металлов к халькогену при переходе $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ увеличивает возможность синтеза селено- и особенно теллувропроизводных из элементарных компонентов.

Второй вариант прямого способа синтеза тройных соединений ($A_2^I C^{VI} + B_2^{III} C_3^{VI} = 2A^I B^{III} C_2^{VI}$) щелочных металлов применялся авторами работ [39, 40, 67, 68]. Здесь возникают проблемы, связанные с недостаточностью чистоты выпускаемых промышленностью сульфидов щелочных металлов, трудностью обезвоживания и их высокой гигроскопичностью. Поэтому применение рассматриваемого способа синтеза тройных соединений щелочных металлов вызывает дополнительную задачу, заключающуюся в получении халькогенидов щелочных металлов необходимой чистоты.

Для синтеза стехиометрических и необходимой чистоты соединений $A^I B^{III} C_2^{VI}$ предложен третий способ [27, 69...77], заключающийся в сплавлении соответственно щелочного металла, $B_2^{III} C_3^{VI}$ и халькогена: $2A^I + B_2^{III} C_3^{VI} + C^{VI} = 2A^I B^{III} C_2^{VI}$.

Все предварительные операции со щелочными металлами проводят в камере, заполненной очищенным аргоном, что предохраняет их от окисления и взаимодействия с влагой воздуха. Способ позволяет получать тройные

соединения стехиометрического состава и устраняет взрывоопасность при синтезе.

В последнее время значительное внимание уделяется созданию различных приборов, использующих нелинейные, акустооптические и другие эффекты в кристаллах. Появилось большое количество теоретических и экспериментальных работ, посвященных как физическим основам этих эффектов, так и требованиям к кристаллам. Наряду с другими критериями перспективность практического использования соединений определяется их технологичностью: они должны сравнительно легко выращиваться в виде объемных монокристаллов значительных размеров и хорошего оптического качества.

Научной основой при выборе методов выращивания монокристаллов являются диаграммы состояния соответствующих систем, а в случае их отсутствия — физико-химические свойства соединений. Для успешного решения задач, связанных с ростом качественных монокристаллов, необходим учет ряда принципиальных в технологическом плане вопросов. Это — получение исходной шихты контролируемого состава, выбор материала и формы ростовых контейнеров, осуществление процесса зародышеобразования, подбор градиента температуры и оптимальной скорости роста кристаллов, учет наличия или отсутствия полиморфных превращений, коэффициент термического расширения кристаллов, влияние температуры и времени отжига, а также скорости охлаждения на размеры и качество выращиваемых кристаллов. Важной представляется и среда, в которой находится вещество. Чаще контейнеры с веществом предварительно вакуумируют ($1,33 \cdot 10^{-1} \dots 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па) или заполняют инертным газом. Заполнение контейнеров инертным газом рекомендуется в том случае, если возникает необходимость в уменьшении испарения или сублимации летучих компонентов.

В применении к соединениям, образующимся в системах $A^I B^III C^VI$, используют следующие методы получения монокристаллов: 1) выращивание из расплава; 2) выращивание из раствора в расплаве; 3) выращивание из парогазовой фазы.

Рост монокристаллов из расплава заключается в его направленной кристаллизации в виде кристаллов тождественного состава. Обычно используют методы Бриджмена, Стокбаргера, их сочетание (Бриджмена—Стокбаргера) и Чохральского.

В методе Бриджмена кристаллизация расплава достигается в наиболее холодной части расплава путем постепенного охлаждения печи с температурным градиентом, в котором неподвижно расположена ростовая ампула с расплавом. Этот метод роста монокристаллов соединений типа $A^I B^III C_2^VI$ использовали в работах [20, 23, 26, 45, 48, 49, 58, 61, 78...87].

При использовании метода Стокбаргера кристаллизация расплава достигается путем относительного перемещения расплава вдоль неподвижной ростовой печи с определенным градиентом температуры. Таким методом получены монокристаллы соединений $A^I B^III C_2^VI$ в работе [19].

Часто пользуются сочетанием этих двух методов. В качестве примера применения метода Бриджмена—Стокбаргера для получения монокристаллов $A^I B^III C_2^VI$, содержащих щелочные металлы, можно привести работы [27, 69, 70, 74...76, 88].

При выращивании монокристаллов методом Чохральского используют специально ориентированную затравку. Затравочный кристалл приводят в соприкосновение с поверхностью расплава, температура которого превышает температуру плавления соединения. При постепенном перемещении затравки в расплаву, происходит кристаллизация,

в результате чего получают удлиненные кристаллы с кристаллографической ориентацией, аналогичной ориентации затравки. В процессе роста кристалл и затравка вращаются во взаимно противоположных направлениях, что позволяет уменьшить температурные неоднородности при кристаллизации и, таким образом, улучшать качество выращиваемых монокристаллов.

Методом Чохральского выращивали монокристаллы AgGaS_2 [89]. Ось с затравки ориентировали параллельно направлению вытягивания. Варьированием скорости вытягивания и вращения затравки получали кристаллы различных размеров и качества.

Рост монокристаллов из растворов основан на диффузии молекул растворенного вещества к растущему кристаллу при понижении температуры или увеличении концентрации. Состав получаемых кристаллов отличается от состава раствора. Если объекты исследования являются труднорастворимыми в доступных растворителях либо разлагаются при нагревании или плавлении при высоких температурах, тогда для роста кристаллов применяется метод кристаллизации из раствора в расплаве. Например, в работах [44, 47] из расплавов свинца или олова получены монокристаллы CuGaS_2 . Этот метод позволяет получать монокристаллы CuGaS_2 при более низких температурах, не достигая температуры плавления или разложения соединения. Однако выращенные кристаллы часто содержат примеси растворителя (свинца или олова).

Рост кристаллов из парогазовой фазы осуществляют в закрытых сосудах при наличии двух температурных областей: в одной из них температура выше, а в другой значительно ниже температуры сублимации, что обычно обеспечивает рост кристаллов на стенках сосуда или на затравке. Для кристаллизации из газовой фазы при температурах, значительно ниже температур сублимации, широко используются химические транспортные реакции (ХТР). Сущность метода заключается в том, что исходное вещество взаимодействует с газом-носителем в зоне реакции. Образуется легколетучее газообразное соединение, разлагающееся уже в другом конце сосуда с образованием монокристалла исходного вещества и газа-носителя. Реакции образования и распада газообразных промежуточных соединений легко достигают равновесного состояния. Если образование промежуточного соединения происходит по эндотермической реакции, то оно образуется в более горячей зоне, а в холодной происходит его разложение и наоборот. Константа равновесия реакции зависит от температуры. Следовательно, равновесные концентрации промежуточных соединений различны в диапазоне двух температурных зон. Это сопровождается установлением градиента концентрации, определяющего движущую силу диффузионного массопереноса в парогазовой фазе. Эффективный массоперенос получают при смещении равновесия ХТР в ту или иную сторону. В зависимости от условий роста (форма и размеры ростового контейнера, природа и концентрация газа-носителя, градиент температуры и др.) можно получить кристаллы, отличающиеся габитусом, размерами и совершенностью.

Получению монокристаллов соединений $A^I B^{III} C_2^{VI}$ (A^I — медь, серебро) и твердых растворов на их основе методом ХТР посвящено значительное количество работ [46, 49, 52...54, 78, 87, 90...92]. В качестве транспортирующего агента преимущественно используют иод ($\sim 5 \text{ мг/см}^3$). Температура в зоне реакции составляет 1193–1273 К, а в зоне кристаллизации 1073...1223 К. Длительность процесса роста колеблется от 2 до 5 сут. В зависимости от условий процесса роста получены игольчатые, пластинчатые или объемные монокристаллы.

Для получения монокристаллов соединений $A^I B^{III} C_2^{VI}$ (A^I — щелочные металлы) наиболее приемлемыми являются методы, основанные на направленной кристаллизации их расплавов. Уже получены монокристаллы LiGaS_2 , LiInS_2

(Se₂, Te₂), NaInS₂(Se₂, Te₂), KInS₂(Se₂, Te₂) и изучены их свойства. Особенности их выращивания в большинстве случаев связаны со спецификой синтеза этих соединений. Для других соединений систем A^I-B^{III}-C^{VI} применяются как методы, основанные на направленной кристаллизации расплавов, так и ХТР. Выбор метода выращивания зависит от требований, предъявляемых к кристаллам и параметрам свойств соответствующих соединений.

Глава II. СЛОЖНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ ГАЛЛИЯ – ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

II.1. СУЛЬФИДЫ ГАЛЛИЯ – ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

II.1.1. Система Li-Ga-S

В тройной системе Li-Ga-S на квазибинарном разрезе Li₂S-Ga₂S₃ обнаружено одно соединение состава LiGaS₂. Фазовые равновесия в системе Li₂S-Ga₂S₃ изучены методами ДТА и РФА [93, 94]. Диаграмма состояния системы построена в интервале концентраций 50...100% (мол.) Ga₂S₃ (рис. 2).

Синтез сплавов осуществляли путем сплавления Ga₂S₃ и LiGaS₂ с последующим отжигом в течение 120 ч при 880 К. Фаза LiGaS₂ обладает конгруэнтным характером плавления (1316±5 К).

Система LiGaS₂-Ga₂S₃ относится к эвтектическому типу с ограниченными твердыми растворами на основе фаз Ga₂S₃ и LiGaS₂. Область гомогенности ≤5% (мол.). Координаты эвтектической точки: 75% (мол.) Ga₂S₃ и 1093 К. Исходная

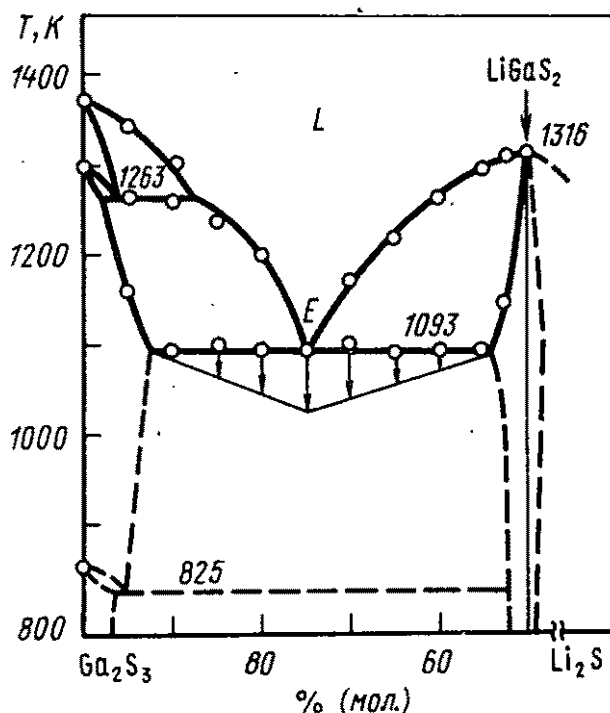


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Li₂S-Ga₂S₃.

фаза Ga_2S_3 плавится при температуре 1368 К, а при 858 и 1298 К претерпевает полиморфные превращения.

В работах [36, 41, 42] соединение LiGaS_2 синтезировали путем спекания смеси карбоната лития и оксида галлия (III) в потоке сероводорода. Полученное соединение красно-бурого цвета под действием кислот разлагается с выделением сероводорода, плавится конгруэнтно при температуре 1293 ± 5 К, пикнометрическая плотность 2980 кг/м^3 [42]. Вырастить монокристаллы LiGaS_2 не удалось, поскольку упомянутый метод не обеспечивает получения соединения стехиометрического состава и необходимой чистоты. LiGaS_2 кристаллизуется в ромбической сингонии, структурный тип $\beta\text{-NaFeO}_2$, пространственная группа — пр.гр. $Rna2_1$. Параметры решетки: $a = 0,6513$; $b = 0,7864$ и $c = 0,6217$ нм [37, 95]. Способ получения соединения LiGaS_2 в более чистом виде заключается в сплавлении стехиометрических количеств лития, Ga_2S_3 и серы [75, 77]. Из полученной шихты методом Бриджмена—Стокбаргера выращены монокристаллы LiGaS_2 размерами $4 \times 4 \times 3 \text{ мм}^3$, светло-желтого цвета, хрупкие, обладающие относительно высокой твердостью. Микротвердость при нагрузке 0,2 Н составляет 5,28 ГПа, на основе чего сделан вывод о прочности химической связи между структурными элементами данного соединения.

Термогравиметрические исследования показали, что LiGaS_2 устойчив на воздухе до температуры 800 К. Исследуемое соединение практически не взаимодействует с водой, этиловым спиртом, ацетоном, фенолом, гексаном, слабо разрушается соляной, серной кислотами и более активно — азотной кислотой, бромом.

Индицирование дифрактограммы порошка LiGaS_2 свидетельствует о его изоструктурности с LiInS_2 . Согласно данным [27, 96], кристаллическая структура обоих соединений является производной от структуры типа ZnS . Соединение LiGaS_2 кристаллизуется в ромбической сингонии, пр.гр. $Rna2_1$, параметры решетки: $a = 0,651$; $b = 0,786$ и $c = 0,623$ нм; объем элементарной ячейки $0,3188 \text{ нм}^3$, $Z = 4$ [75, 77].

Исходя из изоструктурности LiGaS_2 и LiInS_2 , а также кристаллохимических данных о LiInS_2 [74], можно предположить, что основными структурными единицами в кристаллохимической решетке LiGaS_2 являются тетраэдры LiS_4 и GaS_4 .

Анализ межатомных расстояний соединений $A^I B^III C_2^VI$ [27] показал, что связи между атомами $A^I - C^VI$ имеют преимущественно ионный характер (если A^I — щелочные металлы), а связи $B^III - C^VI$ — в основном ковалентные. При этом длина связей $A^I - C^VI$ близка к суммам их ионных радиусов, а расстояния между B^III и C^VI соизмеримы с суммами ковалентных радиусов этих атомов. Для соединения $LiInS_2$ это подтверждено при исследовании его кристаллической структуры [74]. Следуя кристаллохимической аналогии, высказано предположение, что в $LiGaS_2$ связи $Li-S$ преимущественно ионные, а расстояния между ними сравнимы с суммой их ионных радиусов, т.е. 0,250 нм [97]. Вместе с тем связи между атомами $Ga-S$ носят преимущественно ковалентный характер и их длина близка к сумме соответствующих ковалентных радиусов — 0,231 нм [98].

Плотность монокристаллов $LiGaS_2$, определенная экспериментально, равна 2930 кг/м³, что согласуется с таковой, рассчитанной по данным рентгеноструктурных исследований — 2940 кг/м³ [75, 77].

По результатам дифференциального термического анализа $LiGaS_2$ плавится конгруэнтно. Примечательно, что температура плавления образцов, синтезированных путем сплавления смеси $2Li + Ga_2S_3 + S$, ~1316 К, что значительно выше таковой для образцов, полученных обменной реакцией $LiGaO_2 + H_2S$ (1253 К) [75, 77]. Это объясняется присутствием значительного количества примесей в образцах, полученных обменной реакцией (в частности, кислорода).

Удельное электросопротивление монокристалла $LiGaS_2$ составляет 10^{11} Ом·м (293 К). В области 0,40...1,00 мкм фотопроводимость для монокристаллических образцов не обнаружена.

Область пропускания монокристаллической пластинки $LiGaS_2$ толщиной 2,5 мм исследована при 293 К в диапазоне 0,25...1,10 мкм [75, 77] (рис. 3).

Крутой рост поглощения в диапазоне линейной зависимости $T(\lambda)$ свидетельствует об участии в образовании края фундаментального поглощения прямых межзонных переходов типа $\Gamma_6 - \Gamma_6$. Край оптического

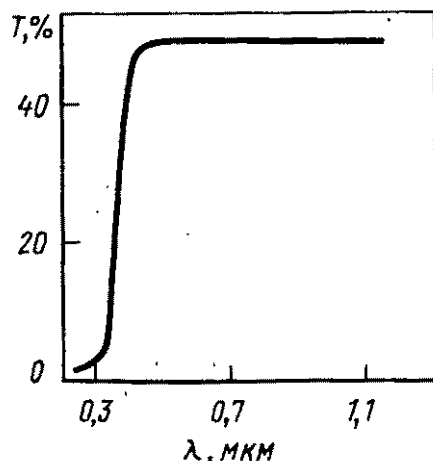


Рис. 3. Спектр пропускания монокристалла LiGaS_2

поглощения — 0,33 мкм. Ширина запрещенной зоны, рассчитанная по этим данным, составляет 3,76 эВ (293 К) [75, 77]. В изученном оптическом диапазоне примесных полос не обнаружено.

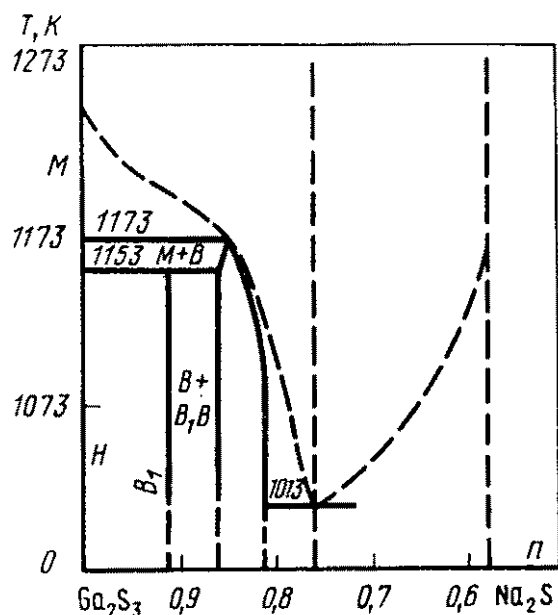
Кристаллы LiGaS_2 обладают ацентричной структурой. По данным [62] коэффициент нелинейной восприимчивости LiGaS_2 сравним с таковым для AgGaS_2 . Ширина запрещенной зоны LiGaS_2 (3,76 эВ) значительно больше, чем у AgGaS_2 (2,75 эВ [61]), что позволяет использовать LiGaS_2 в более коротковолновой области оптического спектра по сравнению с AgGaS_2 . Поэтому LiGaS_2 рекомендован в качестве перспективного нелинейного оптического материала.

II.1.2. Система Na—Ga—S

В системе Na—Ga—S обнаружено одно соединение состава NaGaS_2 . Способы получения и свойства этого соединения в литературе описаны мало. По аналогии с LiGaS_2 синтез NaGaS_2 осуществляли спеканием смесей карбоната натрия и Ga_2O_3 в потоке сероводорода [42]. В работе [36] NaGaS_2 характеризуется как вещество темно-желтого цвета, кристаллизующееся в тетрагональной сингонии. По данным [37] NaGaS_2 изотипен KTlS_2 и имеет триклинную сингонию. Однозначное определение кристаллической структуры NaGaS_2 в литературе отсутствует.

Температура плавления NaGaS_2 равна 1225 ± 2 К [42], экспериментальная плотность составляет 2860 кг/м^3 [36]. Под действием кислот NaGaS_2 разлагается с выделением сероводорода, в присутствии влаги образует кристаллогидрат состава $\text{Na}_2\text{Ga}_2\text{S}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а с большим количеством воды гидролизуется [42].

Рис. 4. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ [99]



Система $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Na}_2\text{S}$ для значений n в диапазоне $1...0,58$ [где $n = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{Na})$ — отношение числа атомов] исследована в работе [99] (рис. 4). Сплавы приготавливали из $\text{GaO}(\text{OH})$ и Na_2CO_3 . Синтез осуществляли в стеклографитовой лодочке в потоке сероводорода в течение 5 ч.

По данным рентгеновского и дифференциального термического анализов сплавов системы $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Na}_2\text{S}$ установлено существование гексагональной фазы для Ga_2S_3 ($n = 1$) в пределах температур $973...1133$ К. Выше указанного температурного интервала существует только моноклинная фаза.

Для сплавов $n = 0,86...0,91$ при температурах <1153 К обнаружены сверхструктуры цинковой обманки (B_1 , см. рис. 4). При $n = 0,81...0,86$ образуется фаза с искаженной структурой цинковой обманки. При 1173 К и $n = 0,85...0,99$ наблюдается плато перитектического разложения этой фазы.

Эвтектика образуется с координатами $n = 0,75$ при температуре 1013 К. В интервале $0,58 \leq n \leq 0,76$ находится область стеклообразования.

При получении в системе стекол закалкой после нагрева в течение 1 ч при 1073 К их окраска меняется от желтой до зеленой (в интервале значений $n = 0,59...0,75$). Повышение температуры обработки (например, 1273 вместо 1073 К) или более продолжительное время нагрева увеличивают интенсивность окраски и улучшают однородность стекол (табл. 1).

Добавка к стеклам системы $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ сульфида лантана сопровождается их потемнением. Обычно стекла получают в графитовых тиглях, запаянных в вакуумированных кварцевых ампулах после охлаждения от температуры 1373 К. Об-

Таблица 1. Физические свойства стекол системы $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Na}_2\text{S}$

$n = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{Na})$	$d_3(\pm 20)$, кг/м ³	Температура (± 10), К	
		стеклообразования	кристаллизации
0,59	2880	731	848
0,60	2900	732	836
0,61	2880	728	—
0,62	2930	—	836
0,63	2930	—	848
0,64	2950	731	840
0,65	2960	732	—
0,66	3000	733	856
0,67	3020	—	—
0,68	3020	760	856
0,69	3040	758	852
0,70	3080	756	852
0,71	3100	751	864
0,72	3120	748	860
0,75	3150	—	—

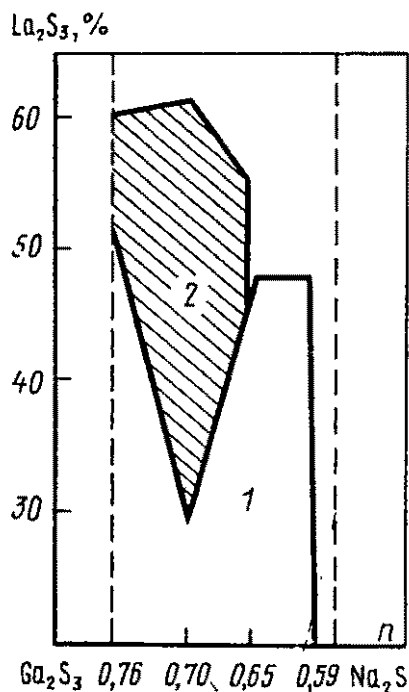


Рис. 5. Влияние добавок La_2S_3 в качестве функции n на стеклообразование системы $\text{Na}_2\text{S}\text{--Ga}_2\text{S}_3$ при 1373 К:

1 — область стеклообразования; 2 — область наличия кристаллов

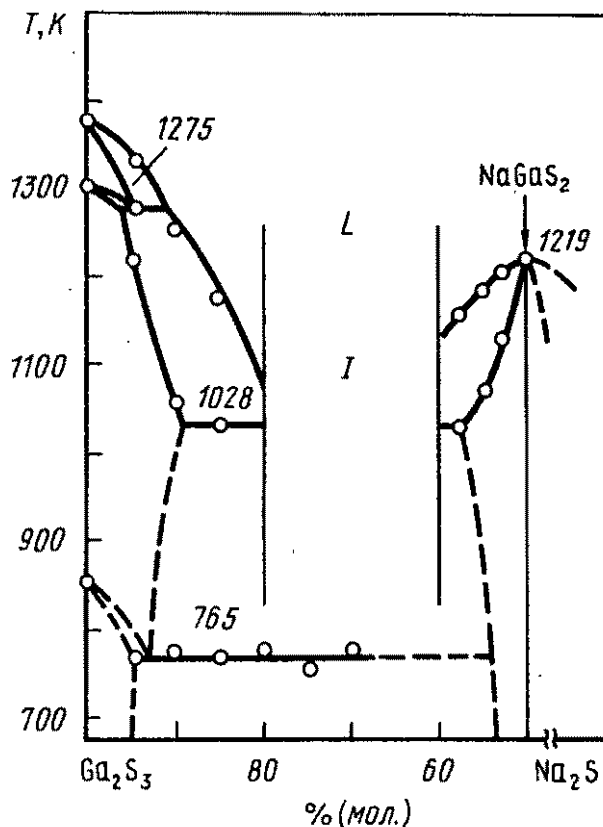


Рис. 6. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{S}\text{--Ga}_2\text{S}_3$ [94];

1 — область стеклообразования

ласть стеклообразования в четырехкомпонентной системе приведена на рис. 5.

Заштрихованный участок (см. рис. 5) соответствует кристаллизации вещества, гексагональная ячейка которого изоструктурна соединениям типа $R_6B_2C_2X_{14}$, где R — редкоземельные элементы; B — элементы групп IB , IIB и IVA или элементы $3d$ и $4d$; C — Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P; X — S, Se.

Фазовые равновесия в системе Na_2S-Ga_2S изучены в интервале концентраций 50...100 % (мол.) и Ga_2S_3 [94]. Сплавы системы получали взаимодействием Ga_2S_3 и Na_2S , а $NaGaS_2$ путем обменной реакции $NaGaO_2$ с сероводородом. На основе данных ДТА и РФА сплавов построена диаграмма состояния системы, которая представлена на рис. 6.

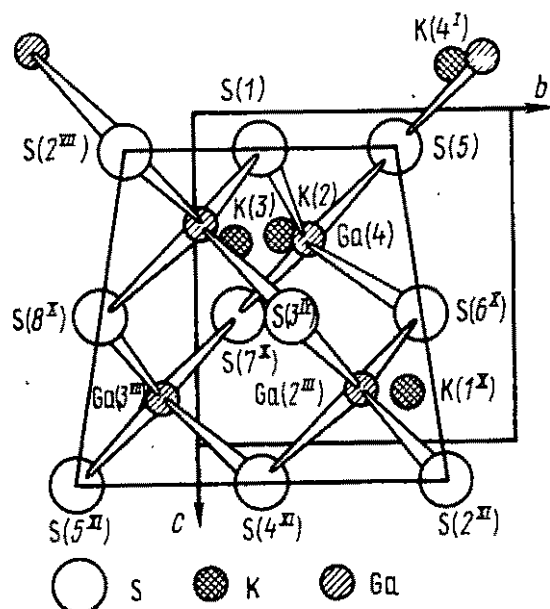
В системе обнаружено одно промежуточное соединение $NaGaS_2$, темно-желтого цвета, плавящееся конгруэнтно при 1219 К. Его плотность составляет 2860 кг/м³. В интервале 60...80 % (мол.) обнаружена область стеклообразования. Между фазами Ga_2S_3 и $NaGaS_2$ установлено эвтектическое взаимодействие (1028 К). На основе фаз Ga_2S_3 и $NaGaS_2$ существуют твердые растворы с областью гомогенности до 10 % (мол.).

II.1.3. Система K—Ga—S

В работе [42] при сплавлении карбоната калия, Ga_2O_3 и серы констатировано образование соединения $KGaS_2$. Авторы работы [36] получали $KGaS_2$ путем обменных реакций. Соединение желто-бурого цвета кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Однако, по мнению Хоппе [37], $KGaS_2$ имеет триклинную сингонию. Его температура плавления 1228 ± 2 К [42], а экспериментальная плотность 2870 кг/м³ [36].

В работе [100] проведен рентгеноструктурный анализ кристаллов $KGaS_2$, полученных взаимодействием стехиометрической смеси $GaO(OH)$ и K_2CO_3 с H_2S при 1070 К с последующим медленным охлаждением расплава $KGaS_2$, содержащего большой избыток KBr. Рентгеноструктурные исследования проведены на основании 1293 отражений при $MoK\alpha$ -излучении, $R = 0,039$. Установлено, что кристаллы $KGaS_2$ обладают моноклинной сингонией с параметрами решетки: $a = 1,4791$, $b = 1,0425$ и $c = 1,0424$ нм, $\gamma = 100,16^\circ$; пр.гр. Aa , $Z =$

Рис. 7. Кристаллическая структура KGaS₂



$= 16$; $d_3 = 2,8 \cdot 10^3$ кг/м³, $d_x = 2,90 \cdot 10^3$ кг/м³. Структура имеет слоистый характер, каждый слой построен из тетраэдров GaS₄, связанных по вершинам в полианионы Ga₄S₁₀. Два анионных слоя, располагаются перпендикулярно и связываются с помощью атомов калия с координационным числом 6 (рис. 7). Координаты атомов и межатомные расстояния приведены в табл. 2, 3.

Межатомные расстояния Ga-S и K-S типичны для тетраэдрических структур MX₂. Структура KGaS₂ изотипна TlGaSe₂.

Т а б л и ц а 2. Координаты атомов KGaS₂

Атомы	Позиции			β , нм ²
	X	Y	Z	
Ga (1)	0	0	0,1876(7)	0,0151(13)
Ga (2)	0,5011(7)	0,7482(9)	0,0649(6)	0,0114(10)
Ga (3)	0,8265(7)	0,9578(10)	0,4373(7)	0,0143(12)
Ga (4)	0,3258(2)	0,7039(3)	0,3099(6)	0,0107(10)
K (1)	0,7743(9)	0,8190(5)	0,0688(14)	0,0206(19)
K (2)	0,5517(10)	0,1387(14)	0,1848(13)	0,0210(21)
K (3)	0,2701(13)	0,0672(17)	0,0672(17)	0,0030(33)
K (4)	0,0537(9)	0,3889(14)	0,0553(13)	0,0201(20)
S (1)	0,9111(12)	0,1062(15)	0,0605(14)	0,0099(15)
S (2)	0,0903(13)	0,905(16)	0,0593(16)	0,0267(26)
S (3)	0,5966(12)	0,6458(17)	0,1854(18)	0,0217(30)
S (4)	0,9141(11)	0,6067(14)	0,0703(12)	0,0081(13)
S (5)	0,7318(8)	0,3134(12)	0,0647(13)	0,0115(15)
S (6)	0,4186(12)	0,8605(18)	0,1915(19)	0,0168(28)
S (7)	0,2331(10)	0,5552(16)	0,1898(16)	0,0169(26)
S (8)	0,4193(14)	0,3486(18)	0,1883(24)	0,0272(41)

Т а б л и ц а 3. Межатомные расстояния в структуре KGaS_2

АТОМЫ	Расстояние, нм	АТОМЫ	Расстояние, нм
Ga(1)—S(8 ^{IV})	0,222(2)	Ga(3)—S(7 ^M)	0,228(2)
Ga(1)—S(2 ^{VII})	0,224(2)	Ga(3)—S(5 ^{II})	0,229(1)
Ga(1)—S(1 ^{VIII})	0,228(2)	Ga(3)—S(4 ^{II})	0,230(2)
Ga(1)—S(3 ^{IV})	0,231(2)	Ga(3)—S(8 ^{III})	0,232(2)
Ga(2)—S(6)	0,226(2)	Ga(4)—S(1 ⁸)	0,221(2)
Ga(2)—S(4 ^{VI})	0,227(2)	Ga(4)—S(7)	0,226(1)
Ga(2)—S(3)	0,229(2)	Ga(4)—S(6)	0,230(2)
Ga(2)—S(2 ^I)	0,232(2)	Ga(4)—S(5 ⁵)	0,235(2)
K(1)—S(3)	0,316(2)	K(3)—S(3 ^{IV})	0,311(3)
K(1)—S(4)	0,329(2)	K(3)—S(2 ^{VII})	0,320(2)
K(1)—S(8 ^{III})	0,329(3)	K(3)—S(4 ^{IV})	0,326(2)
K(1)—S(2 ^I)	0,329(2)	K(3)—S(1 ^{VI})	0,333(3)
K(1)—S(1 ^{IX})	0,331(2)	K(3)—S(6 ^{VII})	0,334(2)
K(1)—S(6 ^I)	0,343(2)	K(3)—S(8)	0,335(2)
K(2)—S(1)	0,320(2)	K(4)—S(5 ^{VI})	0,314(2)
K(2)—S(5)	0,320(2)	K(4)—S(8 ^{VI})	0,321(3)
K(2)—S(6 ^{VII})	0,321(2)	K(4)—S(7)	0,322(2)
K(2)—S(7 ^X)	0,324(2)	K(4)—S(6 ^{IV})	0,329(2)
K(2)—S(4 ^{IV})	0,324(2)	K(4)—S(1 ^{VII})	0,331(2)
K(2)—S(1 ^{VI})	0,328(2)	K(4)—S(4 ^{VIII})	0,333(2)

(I) — $(0,5 + X)$, $Y(-Z)$; (II) — $X_1(0,5 + Y)$ $(0,5 + Y)$ $(0,5 + Z)$; (III) — $(0,5 + X)$, $(0,5 + Y)$, $(0,5 + Z)$; (IV) — $(X - 0,5)$, $(Y - 0,5)$, $(0,5 - Z)$; (V) — $(X - 0,5)$, $(0,5 + Y)$, $(0,5 - Z)$; (VI) — $(X - 0,5)$, $(Y_1 - Z)$; (VII) — $(Y - 1)$, Z ; (VIII) — $(X - 1)$, Y , Z ; (IX) — $X_1(Y + 1)$, Z ; (X) — $0,5 + X$, $Y - 0,5$, $(0,5 - Z)$; (XI) — X , $Y - 0,5$ $Z + 0,5$

На основании данных ДТА и РФА сплавов построена диаграмма состояния системы $\text{K}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ в интервале концентраций 50...100 % (мол.) Ga_2S_3 (рис. 8) [94].

Сплавы системы получали из необходимых количеств предварительно синтезированных Ga_2S_3 и KGaS_2 . Синтез KGaS_2 осуществляли путем обменной реакции между KGaO_2 и H_2S . В исследуемом концентрационном интервале составов обнаружены две фазы: KGaS_2 и KGa_3S_5 . Соединение KGaS_2 плавится конгруэнтно при температуре 1307 К. Фаза состава KGa_3S_5

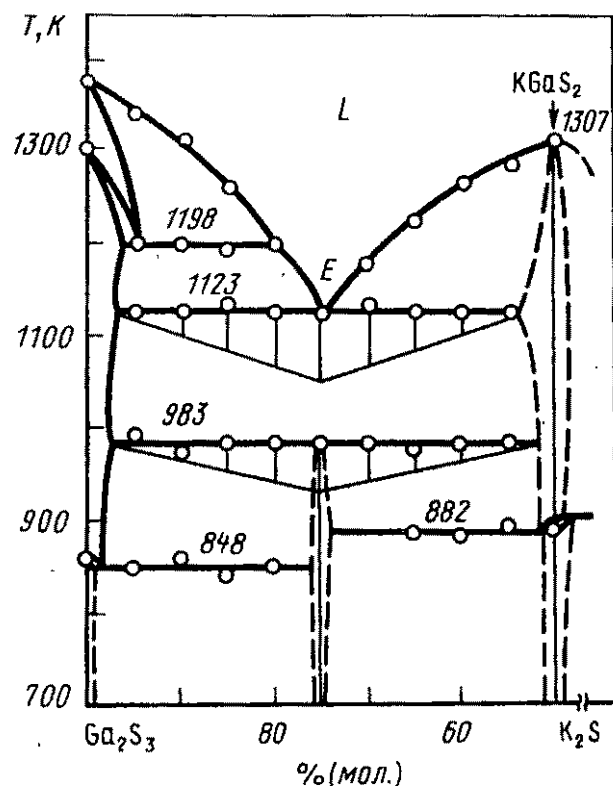


Рис. 8. Диаграмма состояния системы $K_2S-Ga_2S_3$

образуется по твердофазной реакции в результате взаимодействия Ga_2S_3 и $KGaS_2$ при температуре <983 К. При 1123 К кристаллизуется эвтектика состава 25% (мол.) Ga_2S_3 . На основе обнаруженных в системе $K_2S-Ga_2S_3$ фаз существуют

незначительные области гомогенности [$<5\%$ (мол.)]. По предварительным данным $KGaS_2$ при 882 К претерпевает полиморфное превращение.

Авторами работ [101] рентгенографически определены структуры кристаллов $K_8Ga_4S_{10} \cdot 16H_2O$ ($R = 0,052$), выращенных из водных растворов простых сульфидов при 363 К. Параметры ромбической решетки соединения составляют: $a = 1,3796$; $b = 1,6024$ и $c = 1,6692$ нм, пр.гр. *Rhmb*. Кристаллическая структура $R_8Ga_4S_{10} \cdot 16H_2O$ имеет адамантаноподобное строение, полианион Ga_4S_{10} с тетраэдрической координацией атомов. Расстояние между атомами $Ga-S$ $0,2242...0,2298$ нм. Полианионы Ga_4S_{10} образованы четырьмя тетраэдрами GaS_4 , соединенными вершинами.

II.1.4. Система Rb-Ga-S

Данные о получении $RbGaS_2$ и его некоторых свойствах приведены в работах [36, 42, 94]. Соединение получали двумя путями: сплавлением карбоната рубидия, оксида галлия, серы, а также карбоната рубидия, Ga_2O_3 и сероводорода. Полученный продукт практически не взаимодействует с водой, минеральными кислотами разлагается с выделением сероводорода. По данным [36] $RbGaS_2$ обладает тетрагональной сингонией, что находится в противоречии с данными

Хоппе [37], согласно которым это соединение кристаллизуется в триклинной сингонии. Авторы [36, 37] не приводят данных о параметрах кристаллической решетки этой структуры. RbGaS_2 плавится при температуре 1223 ± 2 К [42], плотность, установленная экспериментально, составляет 3420 кг/м^3 [36].

В [94] проведены исследования квазибинарного разреза $\text{Rb}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ в интервале концентраций 50...100 % (мол.). Сплавы системы получали путем сплавления Ga_2S_3 и RbGaS_2 . Синтез соединения RbGaS_2 осуществляли взаимодействием RbGaO_2 с сероводородом. По данным РФА и ДТА в системе $\text{Rb}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ обнаружены две промежуточные фазы: состава RbGaS_2 (светло-коричневого цвета, с конгруэнтным характером плавления при 1263 К и значениями $d_3 = 3,42 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^3$) и RbGa_3S_5 . По предварительным данным соединение RbGa_3S_5 образуется в процессе твердофазной реакции: $\text{Ga}_2\text{S}_3 + \text{RbGaS}_2 \rightarrow \text{RbGa}_3\text{S}_5$.

II.1.5. Система Cs—Ga—S

Авторам работ [36, 42, 43, 94] удалось синтезировать CsGaS_2 при 1123 К спеканием CsCO_3 и Ga_2O_3 в очищенном потоке сероводорода в течение 4 ч с последующим промыванием водой. Полученный продукт красного цвета имеет плотность 3560 кг/м^3 [36]. Из этой смеси авторы работы [43] выделили бесцветные кристаллы. Высказано соображение, что красный цвет является следствием загрязнения продукта. Температура плавления CsGaS_2 1252 ± 2 К [42]. В [43] проведены рентгенографические исследования порошка и монокристаллов CsGaS_2 размерами $0,01 \times 0,01 \times 0,1 \text{ мм}^3$. Кристаллическая структура CsGaS_2 изотипна RbFeS_2 , обладает моноклинной сингонией с параметрами решетки: $a = 0,7425$ (6), $b = 1,221$ (1) и $c = 0,5907$ (6) нм, $\beta = 113,1$ (1)°; $Z = 4$ пр.гр. $C2/c$. В рассматриваемой структуре координационное число галлия по отношению к сере равно 4. Группа атомов GaS_4 образует тетраэдры, соединенные общими ребрами. Эти тетраэдры сочленяются в цепи вдоль оси c . Для цезия координационное число по отношению к сере равно 8.

Координаты атомов и изотропные температурные коэффициенты в структуре CsGaS_2 следующие:

Атом	X	Y	Z	β , нм ²
Cs в (4e)	0	0,355	0,25	0,022
Ga в (4e)	0	0,003	0,25	0,013
S в (8f)	0,179	-0,100	0,092	0,017

Расстояния между атомами в структуре CsGaS₂ имеют следующие значения при $R = 0,05$, нм:

Cs-S	Ga-S	Ga-Ga	S-S
0,364(1)2x	0,227(1)2x	0,2954(3)2x	0,346(2)2x
0,371(1)2x	0,228(1)2x	—	0,383(2)2x
0,372(1)2x	—	—	0,380(3)2x
0,372(2)2x	—	—	—

Квазибинарный разрез Cs₂S—Ga₂S₃ тройной системы Cs—Ga—S исследован методами ДТА и РФА в [94]. Обнаружены две промежуточные фазы: состава CsGaS₂ и CsGa₃S₅. Сплавы системы синтезировали сплавлением Ga₂S₃ и CsGa₃S₅.

Предварительно CsGaS₂ получали обменной реакцией между CsGaO₂ и H₂S. Соединение CsGaS₂ розового цвета, плавится конгруэнтно при 1192 К, $d_3 = 3560$ кг/м³, а CsGa₃S₅ образуется по твердофазной реакции $Ga_2S_3 + CsGa_2S_3 \rightarrow CsGa_3S_5$.

II.2. СЕЛЕНИДЫ ГАЛЛИЯ – ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

II.2.1. Система K—Ga—Se

Из двойных селенидов галлия и щелочных металлов в литературе имеются сведения только о соединении KGaSe₂.

Авторы [65] получали KGaSe₂ путем взаимодействия стехиометрических количеств калия, галлия и селена при 1253 К. Синтезированное соединение разрушается во влажном воздухе, а также в растворах кислот и щелочей. Экспериментальная плотность составляет 4050 кг/м³. Рентгенографические исследования показали, что KGaSe₂ кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами решетки: $a = 0,766$; $b = 0,766$ и $c = 0,040$ нм, $\alpha = \beta = \gamma \approx 90^\circ$, $Z = 32$. Рассчитанная по рентгеновским данным плотность равна 4190 кг/м³.

II.2.2. Система Cs—Ga—Se

Квазибинарный разрез $\text{Cs}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ тройной системы Cs—Ga—Se изучен в работе [102]. По данным термического и структурного методов анализа построена диаграмма состояния системы $\text{Cs}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ в интервале концентраций 0...50 % (мол.) Ga_2Se_3 (рис: 9).

В системе образуются три соединения: $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ ($3\text{Cs}_2\text{Se} \cdot \text{Ga}_2\text{Se}_3$), $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$ ($5\text{Cs}_2\text{Se} \cdot 3\text{Ga}_2\text{Se}_3$) и CsGaSe_2 ($\text{Cs}_2\text{Se} \cdot \text{Ga}_2\text{Se}_3$), плавящиеся при температурах 958 (инконгруэнтно), 1000 (инконгруэнтно) и 1275 К (конгруэнтно) соответственно. Исследование монокристаллов $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ и $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$, выращенных из расплава, показало, что основой структуры этих соединений являются политетраэдрические анионы $[\text{Ga}_2\text{Se}_6]^{6-}$ и $[\text{Ga}_6\text{Se}_{14}]^{10-}$, стабилизированные матрицей окружающих их ионов цезия. Дитетраэдры $[\text{Ga}_2\text{Se}_6]^{6-}$ изоструктурны с Ga_2Br_6 .

Монокристаллические образцы CsGaSe_2 получали сублимацией стехиометрических смесей Cs_2Se и Ga_2Se_3 . Для соединения CsGaSe_2 при температурах >908 К основу структуры составляют одномерные цепочки тетраэдрических ионов $[\text{GaSe}_2]^-$. Низкотемпературная фаза характеризуется соединенными углами группировками $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ со структурой алмаза.

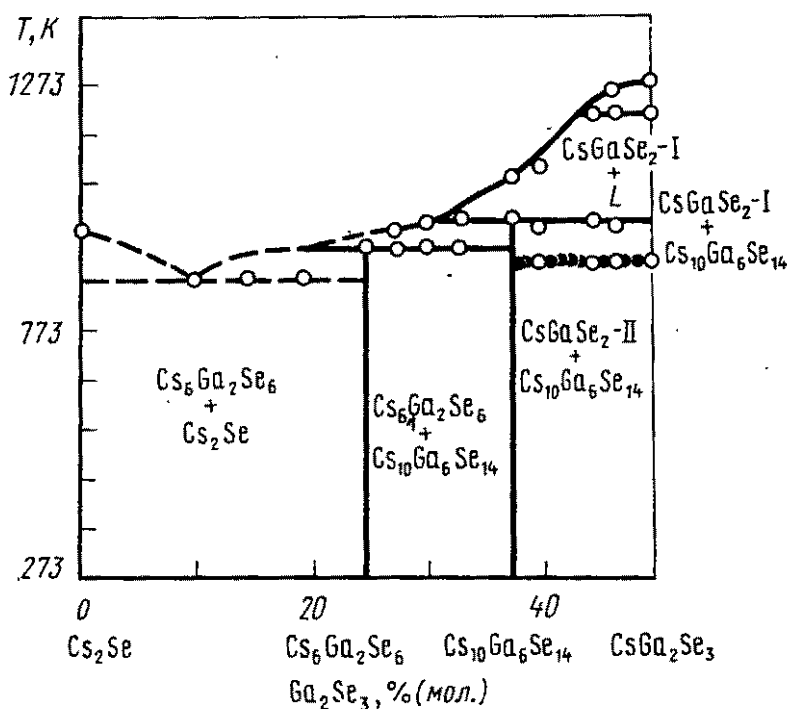


Рис. 9. Диаграмма состояния системы $\text{Ga}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$

По данным спектров поглощения найдены значения оптической ширины запрещенной зоны для этих фаз, которые находятся в пределах 3,0...3,5 эВ, причем ширина запрещенной зоны увеличивается от $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ к CsGaSe_2 .

Соединение $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$ практически не взаимодействует с водой, а в отсутствие кислорода — и с полярными органическими растворителями. В присутствии кислорода наблюдается гидролитическое окислительное разложение с выделением свободного селена.

Детальный рентгеноструктурный анализ кристаллов $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ при температуре 423 К и анизотропном приближении ($R = 0,063$) осуществлен для 2098 отражений в [103]. Соединение получено при взаимодействии смеси Cs_2Se и Ga_2Se_3 в температурном интервале 823...1073 К. Кристаллы $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ очень гигроскопичны, имеют следующие параметры моноклинной решетки: $a = 0,8480$; $b = 1,3644$ и $c = 1,1115$ нм, $\beta = 126,32^\circ$; $Z = 2$, пр.гр. $R2_1/c$. В рассматриваемой структуре атомы Ga находятся в тетраэдрическом окружении атомов Se (расстояние Ga—Se составляет $\sim 0,2385...0,2505$ нм). Тетраэдры соединяются ребрами в пары Ga_2Se_6 , располагающиеся слоями, параллельно (100). Тетраэдрические слои чередуются со слоями из атомов Cs, находящимися в координации с 6...7 атомами Se (расстояние Cs—Se 0,3452...0,4288 нм).

На монокристаллах $\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ и $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$ размером $\sim 0,1$ мм, выделенных из синтезированных соединений, проведено рентгенографическое исследование кристаллической структуры [104]. Для $\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ расшифровка проведена по 2315 ($R = 0,055$), а для $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$ по 1907 ($R = 0,047$) отражениям. Кристаллы $\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ имеют триклинную решетку, пр.гр. $P\bar{1}$, $a = 0,787$; $b = 0,9420$ и $c = 1,282$ нм, $\alpha = 103,84^\circ$, $\beta = 93,43^\circ$, $\gamma = 80,88^\circ$; $Z = 1$; $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$ — моноклинную сингонию, пр.гр. $C2/m$, $a = 1,8233$; $b = 1,2889$ и $c = 0,9668$ нм, $\beta = 108,20^\circ$, $Z = 2$. Структуры обоих соединений аналогичны $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ и CsGaSe_2 , характеризуются наличием линейных олигомерных и полимерных анионов $[\text{Ga}_4\text{Se}_{2n+2}]^{(n+4)-}$ ($n = 2,4,6,8$), состоящих из тетраэдров GaSe_4 с общими ребрами. Систематическое отклонение геометрии связей (углов и расстояний) коррелирует со степенью олигомеризации и вызывает изменения заполнения пространства. Предварительные оптические исследования

указывают на наличие запрещенной зоны шириной ~ 3 эВ, которая соответствует длине олигомерных анионов.

II.3. ТЕЛЛУРИДЫ ГАЛЛИЯ – ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

II.3.1. Система Na–Ga–Te

Взаимодействием стехиометрических количеств натрия, галлия и теллура в атмосфере аргона при температуре 1253 К получены пластинчатые кристаллы NaGaTe_2 серого цвета с металлическим блеском [65]. Это соединение разлагается во влажном воздухе, а также в растворах кислот и щелочей.

По данным рентгенографических исследований кристаллическая структура соединения NaGaTe_2 изоструктурна TlSe . Оно кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пр.гр. $I4/mst$, с параметрами решетки: $a = 0,822$ и $c = 0,688$ нм; $Z = 4$, рентгеновская плотность составляет 5030 кг/м³, а экспериментальная – 4930 кг/м³. Кристаллическая структура состоит из тетраэдров GaTe_4 , связанных общими ребрами и вытянутых в бесконечные цепочки вдоль оси c . Одновалентные катионы Na расположены между цепочками таким образом, что атомы теллура образуют вокруг них тетрагональную антипризму. Расстояния между атомами Na–Te составляют $0,349$ нм, Ga–Te – $0,265$ нм, а Te–Te находятся в пределах $0,390\dots 0,446$ нм; R-фактор равен $0,155$.

II.3.2. Система K–Ga–Te

Авторы работы [65] при температуре 1253 К получили соединение KGaTe_2 сплавлением стехиометрических количеств элементарных компонентов. Синтезированное соединение разлагается во влажном воздухе, а также в растворах кислот и щелочей. Рентгенографическими исследованиями установлено, что KGaTe_2 кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами решетки: $a = 0,834$; $b = 0,834$ и $c = 6,940$ нм, $\alpha = \beta = \gamma \approx 90^\circ$; $Z = 32$, плотность, определенная по данным рентгеновских исследований, равна 4300 кг/м³, а экспериментальная – 4190 кг/м³.

Глава III. СЛОЖНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ ИНДИЯ – ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

III.1. СУЛЬФИДЫ ИНДИЯ – ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

III.1.1. Система Li–In–S

В системе Li–In–S в литературе описано одно соединение состава LiInS_2 . В работах [31, 35...38, 41] LiInS_2 получали обменной реакцией между LiInO_2 и H_2S при 900...1100 К или сплавлением избытка серы с эквимольной смесью Li_2CO_3 и In_2O_3 при 1270 К. Оксоиндат лития синтезировали сплавлением (1423 К) предварительно спеченной при 1173 К смеси карбоната лития с оксидом индия в специальном кварцевом реакторе в потоке кислорода. Конечные продукты промывали водой, а избыточную серу отгоняли в вакууме, однако при этом LiInS_2 заметно гидролизует. По мнению авторов работ [35, 41], процесс синтеза LiInS_2 путем обменной реакции $\text{LiInO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{LiInS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ довольно длителен. Более целесообразным считается получение LiInS_2 по обменной реакции с использованием вместо оксоиндата эквимольных смесей $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{In}_2\text{O}_3$. Обычно LiInS_2 получают в виде порошка, окраска которого, по данным разных работ, меняется от бесцветной с температурой плавления 1263 К [35] до бурой температура плавления которого 1281 К [31]. Полученные указанными методами продукты неоднородны, в отдельных образцах содержание кислорода достигало 2 % [35].

Горизонтальным вариантом методом Бриджмена–Стокбаргера получены монокристаллы LiInS_2 [35, 83]: горячую зону печи выдерживали при температуре 1323, а холодную при 1193 К. Шихту в стеклографитовой лодочке помещали в запаянную кварцевую ампулу, заполненную инертным газом. Скорость перемещения ампулы относительно печи составляла 0,6 мм/ч. Выращены монокристаллы светло-желтого цвета размерами $3 \times 2 \times 2$ мм³. Микротвердость при нагрузке 0,2 Н составляла 1,422 ГПа, а экспериментальная плотность 3430 кг/м³. Соединение LiInS_2 кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a = 0,646$; $b = 0,687$ и $c = 0,807$ нм; $Z = 4$, пр.гр. $Pna2_1$. Эти данные хорошо согласуются с работами [37, 95] однако находятся в противоречии с ре-

зультатами работ [105, 106], в которых утверждается, что это соединение кристаллизуется в модификации структурного типа вюртцита с симметрией $mm2$, и работы [31], где $LiInS_2$ приписывается тетраэдрическая сингония.

В виде отдельных монокристаллических осколков несколько больших размеров ($5 \times 4 \times 4$ мм³) $LiInS_2$ получен авторами работы [63]. Синтез исходной фазы осуществляли из элементарных компонентов с избытком по отношению к стехиометрическому составу 10% (ат.) Li и 2% (ат.) S. В откачанную кварцевую ампулу длиной 30 мм и диаметром 18 мм помещали графитовый тигель с шихтой. Температурный градиент в нижней части тигля 0,6 К/мм. Печь нагревали до температуры 573 К со скоростью 20 К/мин, затем до 1188 К со скоростью 8 К/ч. При более быстром нагревании ампула с веществом взрывается. После 5-ч выдержки печь охлаждали до температуры 673 К со скоростью 2 К/ч (оптимальной для роста монокристаллов). Недостатками данного способа являются: взрывоопасность процесса синтеза, поскольку в тигле щелочной металл имеет возможность непосредственно взаимодействовать с серой, а скорость нагрева слишком большая (20 К/мин) и значительное отклонение от стехиометрии состава исходной шихты. Температура плавления продукта ~1153 К. Слиток, содержащий монокристаллические блоки, прозрачный или светло-желтый. Кристаллы, выращенные без избытка серы, — темно-красные или черные с металлической проводимостью, а без избытка лития — грубопористые с включениями монокристаллов незначительных размеров и свободной серы. На основе идентификации дифрактограммы порошка авторы [63] установили, что $LiInS_2$ кристаллизуется в ромбической структуре, относится к структурному типу β - $NaFeO_2$ с параметрами решетки: $a = 0,683(4)$, $b = 0,803(4)$ и $c = 0,644(7)$ нм.

Исследование полученных монокристаллов методом фотолюминесценции показало [107] на присутствие в структуре бесцветных кристаллов вакансий в подрешетке серы. После 24-ч отжига в атмосфере серы при 773 К бесцветные кристаллы превращались в желтые или темно-красные.

Для получения однофазного соединения $LiInS_2$ стехиометрического состава необходимой чистоты, а также во избежание взрывоопасности процесса синтеза, предложен способ

получения LiInS_2 путем сплавления Li , In_2S_3 и S [69...71, 74, 88].

Предварительно в тройной системе Li-In-S был исследован разрез $\text{Li}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ [69, 108]. Сплавы в интервале концентраций 0...50% (мол.) Li_2S синтезировали сплавлением необходимых количеств In_2S_3 и LiInS_2 , а с содержанием >50% (мол.) Li_2S сплавлением LiInS_2 с рассчитанными количествами халькогена и щелочного металла. Сульфид индия (III) синтезировали из стехиометрических количеств индия и серы. На основе данных ДТА и РФА сплавов, отожженных при 823 К, построена диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ (рис. 10). Система изучена в интервале концентраций 0...60% (мол.) Li_2S . В исследуемом концентрационном интервале обнаружено соединение LiInS_2 с конгруэнтным характером плавления при 1308 К, что значительно превышает таковую, приведенную в работах [31, 63], и обусловлено большей чистотой полученного вещества. Соединение LiInS_2 — желтого цвета, устойчиво на воздухе при комнатной температуре. Представленная часть диаграммы состояния относится к эвтектическому типу с ограниченными твердыми растворами и областью расслаивания в жидком состоянии. Эвтектическая точка имеет координаты: 33,33% (мол.) Li_2S (1283 К). Монотектическая горизонталь при температуре 1323 К лежит в интервале 9...27% (мол.) Li_2S . Растворимость LiInS_2 в In_2S_3 при эвтектической температуре составляет 8% (мол.) Li_2S . Область гомогенности соединения

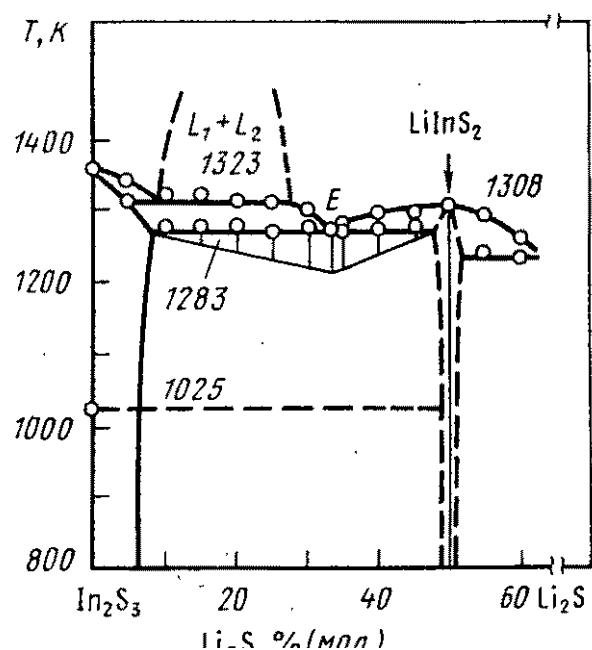


Рис. 10. Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$

$\text{LiInS}_2 \leq 5\%$ (мол.). Обнаружены полиморфные превращения для исходного In_2S_3 при 688 и 1025 К, что согласуется с данными [29, 109].

Руководствуясь описанной диаграммой состояния, а также используя исходную шихту, полученную сплавлением Li , In_2S_3 и S , методом направленной кристаллизации расплава по Бриджмену—Стокбаргеру были выращены сравнительно крупные монокристаллы LiInS_2 . При этом температуру в зоне расплава поддерживали равной 1320 К, а в зоне роста 1190 К [69, 71, 88]. Монокристаллы LiInS_2 — светло-желтого, местами темно-красного цвета размерами $10 \times 6 \times 6$ мм³. Дериватографические исследования показали, что LiInS_2 практически устойчив на воздухе до 615 К, хорошо взаимодействует с минеральными кислотами, практически не взаимодействует с водой, толуолом, бензолом.

Кристаллическую структуру LiInS_2 исследовали на четырехкружном дифрактометре "Синтекс-Р2₁-Фортран" [74]. Для этого использовали монокристаллический образец сферической формы радиусом 0,22 мм. Всего измерено 1857 независимых отражений, из которых 1383 оценены как наблюдаемые по критерию $I \geq 1,96 \sigma$ (1). Установлено, что кристаллическая структура LiInS_2 относится к ромбической сингонии, параметры элементарной ячейки $a = 0,6474$ (1), $b = 0,6887$ (1) и $c = 0,8050$ (1) нм, $Z = 4$, пр.гр. $P2_1nb$. Объем элементарной ячейки равен 0,3591 нм³. Плотность, рассчитанная по данным рентгеновских исследований, $d_x = 3440$ кг/м³, что совпадает со значением плотности, определенной экспериментально, $d_s = 3440$ кг/м³. Основными структурными единицами в LiInS_2 являются тетраэдры $[\text{InS}_4]$ и $[\text{LiS}_4]$. В тетраэдрах $[\text{InS}_4]$ два атома серы сорта S_1 связывают эти тетраэдры в цепи, параллельные оси Y , а два других атома серы сорта S_2 связывают эти цепи, расположенные на разных высотах по оси X , в трехмерный каркас состава $[\text{InS}_2]^-$. Каждый атом, как S_1 , так и S_2 , связан в свою очередь с четырьмя атомами металла (два индия в атомных цепях и два лития в пустотах каркаса, образованного тиоиндатыми цепями).

На рис. 11 представлена проекция структуры LiInS_2 вдоль оси X в тетраэдрах. Приведены два слоя на высоте $x \approx 0,2$ и $x \approx 0,7$. Базисные атомы серы одного слоя яв-

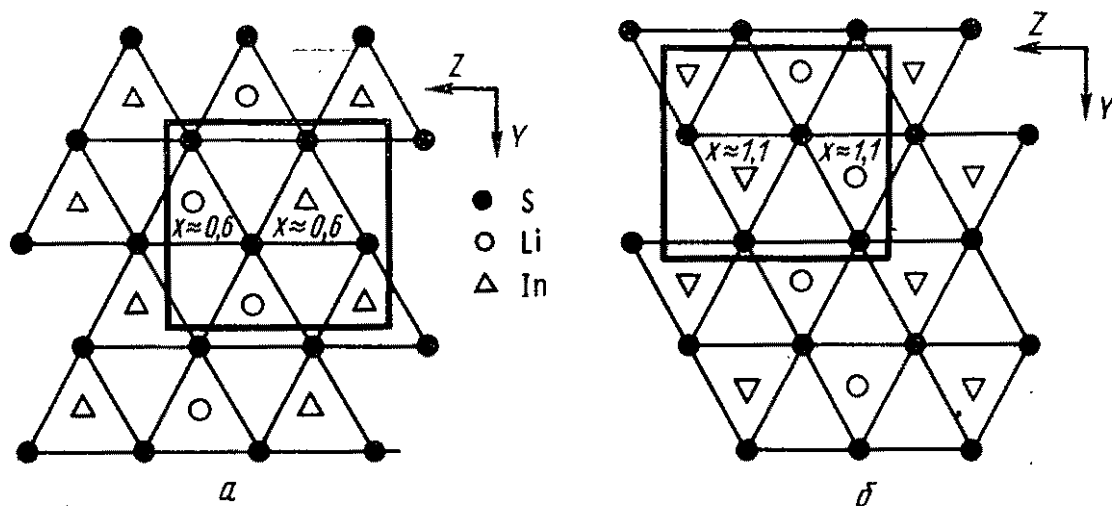


Рис. 11. Проекция структуры LiInS_2 вдоль оси X :
 $a - x = 0,2$; $b - x = 0,7$

ляются одновременно аксиальными для другого. R -фактор равен 0,047 для 1304 независимых отражений.

Координаты атомов в структуре LiInS_2 следующие, нм:

Атом	X	Y	Z
In	0,06250(0)	0,41941(4)	0,37442(5)
S_1	0,1882(4)	0,5842(2)	0,1263(2)
S_2	0,6821(4)	0,4199(2)	0,3704(2)
Li	0,574(1)	0,091(2)	0,388(2)

Анизотропные тепловые коэффициенты ($B_{ij} \cdot 10^{-2}$) для LiInS_2 имеют следующие значения, нм²:

Атом	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
In	0,74(1)	0,691(1)	0,74(1)	-0,17(1)	0,02(2)	-0,04(1)
S_1	0,86(5)	0,65(5)	0,83(5)	0,14(3)	0,39(5)	0,17(3)
S_2	0,65(5)	0,84(5)	0,69(5)	-0,07(3)	-0,30(4)	-0,00(4)

Длины связей, в тетраэдрах индия колеблются от 0,2437 до 0,2463 нм ($\pm 0,002$ нм), а значения тетраэдрических углов от 108,8 до 111,7° ($\pm 0,1^\circ$). В литиевых тетраэдрах расстояние Li-S колеблется от 0,237(3) до 0,250(7) нм, а углы соответственно от 104,8 до 114,6°. Расстояния и углы между атомами в структуре LiInS_2 приведены в табл. 4, 5.

Таким образом, LiInS_2 кристаллизуется в ромбической структуре и относится к структурному типу $\beta\text{-NaFeO}_2$, что согласуется с данными [35, 37, 63, 95].

Микротвердость на грани (001) равна 2,471 ГПа [27, 70 71], что значительно превышает таковую (1,422 ГПа), приведенную в [25].

Таблица 4. Расстояния между атомами в структуре LiInS_2

Атомы	Расстояние, нм	Атомы	Расстояние, нм
In-S_1	0,2437	Li-Li	>0,5
In-S_1	0,2448	Li-S_2	0,2373
In-S_2	0,2459	Li-S_1^{I}	0,2385
In-S_2	0,2463	Li-S_2^{I}	0,2490
Li-In	0,4090	Li-S_1^{I}	0,2503
$\text{Li-In}_4^{\text{I}}$	0,3871	S-S_1^{I}	0,3984(x2)
$\text{Li-In}_4^{\text{II}}$	0,4033	S-S_1^{II}	0,3989(x2)
$\text{Li-In}_4^{\text{III}}$	0,4022	$\text{S}_1\text{-S}_2^{\text{I}}$	0,3990
$\text{Li-In}_4^{\text{IV}}$	0,4083	$\text{S}_1\text{-S}_2^{\text{I}}$	0,3925
$\text{Li-In}_4^{\text{V}}$	0,3864	$\text{S}_1\text{-S}_2^{\text{II}}$	0,4033
$\text{Li-In}_4^{\text{VI}}$	0,4010	$\text{S}_1\text{-S}_2^{\text{III}}$	0,3981
$\text{Li-In}_4^{\text{VII}}$	0,3977	$\text{S}_1\text{-S}_2^{\text{IV}}$	0,4011
Li-In^{I}	0,3983(x2)	$\text{S}_1\text{-S}_2^{\text{V}}$	0,3946
Li-In^{II}	0,3975(x2)	$\text{S}_1\text{-S}_2^{\text{VI}}$	0,3998
		$\text{S}_1\text{-S}_2^{\text{VII}}$	0,4053

Таблица 5. Значения углов в тетраэдрах индия и лития в структуре LiInS_2

Атомы, образованные углы	Угол, град.	Атомы, образованные углы	Угол, град.
$\text{S}_1\text{-In-S}_1^{\text{I}}$	109,03	$\text{S}_1\text{-Li-S}_1^{\text{I}}$	109,60
$\text{S}_1\text{-In-S}_2$	111,73	$\text{S}_1\text{-Li-S}_2$	116,11
$\text{S}_1\text{-In-S}_2^{\text{I}}$	108,82	$\text{S}_1\text{-Li-S}_2^{\text{I}}$	110,21
$\text{S}_1^{\text{I}}\text{-In-S}_2^{\text{I}}$	109,48	$\text{S}_1^{\text{I}}\text{-Li-S}_2$	103,46
$\text{S}_1\text{-In-S}_2$	108,76	$\text{S}_1^{\text{I}}\text{-Li-S}_2$	108,01
$\text{S}_2\text{-In-S}_2^{\text{I}}$	109,00	$\text{S}_2\text{-Li-S}_2^{\text{I}}$	108,68

Как отмечалось ранее, LiInS_2 плавится конгруэнтно при 1308 К, переохлаждение расплава практически не наблюдается. Методом количественного дифференциального термического анализа установлено, что энтальпия плавления $H_{\text{пл}} = 57,2 \pm 2,7$ кДж/моль, а рассчитанное значение энтропии плавления S_m составляет $43,7 \pm 2,0$ Дж/(моль·К) [72, 110]. Теплоемкость C_p LiInS_2 измерена методом ДСК в [111, 112].

Анализ $C_p(T)$ проведен в предположении гармонического при-

ближения по Хоху и Лейбриду. Установлено, что температурную зависимость $C_p(T)$ можно выразить уравнением $C_p(T) = 12R[F(\theta_p/T) + C_1T + C_2T^2 + C_3T^3 + C_4T^4]$; где R – мольная газовая постоянная; $F(\theta_p/T)$ – функция Дебая; C_k – коэффициенты температурного полинома.

Соответственно: $\theta_p(\text{K}) = 310$; $C_1 = -3,699 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$; $C_2 = 2,369 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-2}$; $C_3 = -5,057 \cdot 10^{-8} \text{K}^{-3}$; $C_4 = 3,652 \times 10^{-11} \text{K}^{-4}$.

При исследовании электрических свойств LiInS_2 оказалось, что светло-желтые и темно-красные монокристаллические образцы обладают разным удельным сопротивлением. Для светло-желтых образцов удельное сопротивление при 293 К составляет $5 \cdot 10^{10}$ Ом·м, а для темно-красных образцов $5 \cdot 10^8$ Ом·м [69, 70], в то время как в работе [107] приводится значение удельного сопротивления 10^8 Ом·м.

Исследование фоточувствительности LiInS_2 в области оптического спектра 0,4...1,0 мкм при 293 К показало на отсутствие признаков фоточувствительности. Область прозрачности LiInS_2 лежит в диапазоне 0,4...12,5 мкм [70] (рис. 12), которая несколько отличается от данных [26,105], соответственно 0,5...8,0 и 0,5...10,0 мкм. Ширина запрещенной зоны, рассчитанная по краю оптического поглощения, составляет 3,0 эВ при 293 К, в то время как в работе [63] приводится значение 3,26 эВ при 2 К.

Исследование поляризационных спектров комбинационного рассеяния света (КРС) кристалла LiInS_2 при 300 и 77 К осуществлено в работе [113]. Исходя из ширины области прозрачности кристаллов LiInS_2 , измерения проводили при прямоугольной геометрии рассеяния (He–N₂-лазер, $\lambda = 632,8$ нм; аргоновый лазер, $\lambda = 488,0$ нм, ДФС-24). Разрешающая способность прибора $\Delta\nu = 1 \text{ см}^{-1}$. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, все атомы соединения занимают общие позиции C₁. Применив фактор-групповой анализ

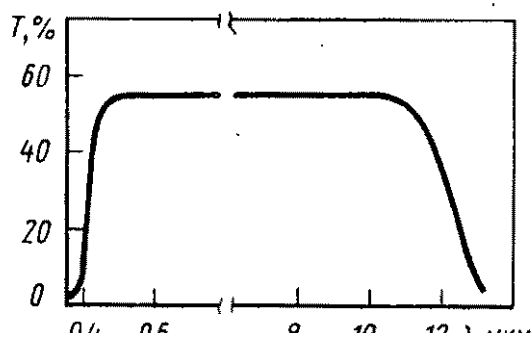


Рис. 12. Спектр пропускания монокристалла LiInS_2

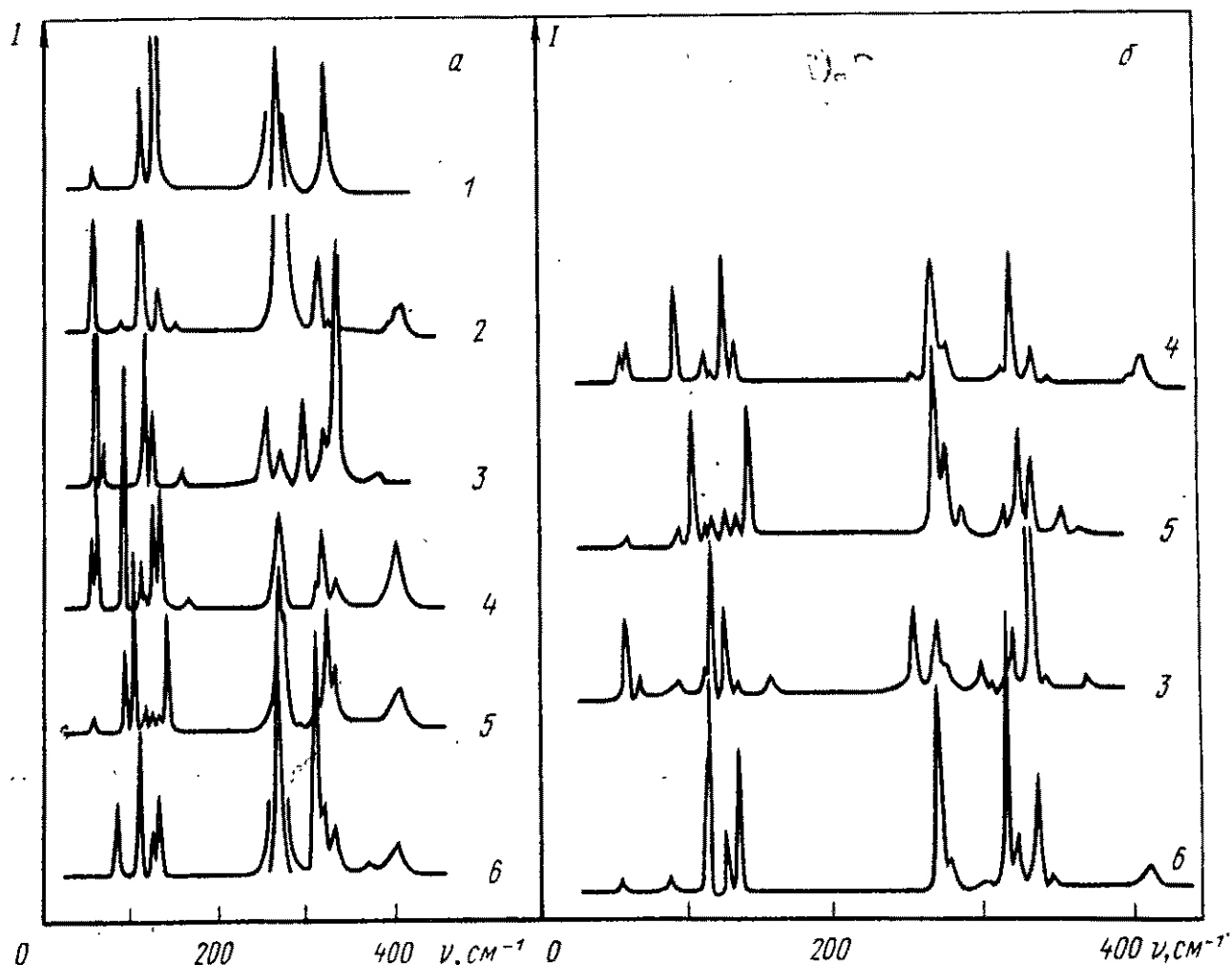


Рис. 13. Поляризованные спектры комбинационного рассеяния света: 1 — $X(ZZ)Y$; 2 — $Z(YY)X$; 3 — $Z(YX)Y$; 4 — $Z(YZ)Y$; 5 — $Z(XZ)Y$; 6 — $Z(XX)Y$; I — интенсивность света, отн.ед.

колебательного спектра LiInS_2 , получили следующее разложение фононов по типам симметрии фактор-группы C_{2v} кристалла: $\Gamma_{\text{LiInS}_2} = 12A_1 + 12A_2 + 12B_1 + 12B_2$.

Поскольку акустические моды имеют симметрию A_1 , B_1 и B_2 , в спектрах КРС должны присутствовать 45 колебательных мод: $\Gamma_{\text{опт}}(k=0) = 11A_1 + 12A_2 + 11B_1 + 12B_2$.

На рис. 13 показаны спектры КРС, полученные при 300 и 77 К и поляризациях, дающих информацию о колебательных модах симметрии A_1 , A_2 , B_1 и B_2 . Из данных рис. 13 и табл. 6, 7 видно, что $TO-LO$ -расщепление полярных мод незначительно. Особенно это характерно для линий, соответствующих колебаниям атомов In и S . Вклад электростатической энергии в полную энергию кристаллической решетки является определяющим для величины расщепления полярных мод. Более интенсивные линии в спектрах КРС LiInS_2 связа-

Таблица 6. Анализ нормальных колебаний LiInS_2 методом позиционной симметрии

Атомы с $Z = 4$	Позиция атомов	Группа позицион- ной сим- метрии	Фактор группа	Количество колебаний атомов			Активность в спектре
				Li	In	S	
4Li	C_1	A	A_1	3	3	6	КР, ИК
4In	C_1	A	A_2	3	3	6	КР
8S	C_1	A	B_1	3	3	6	КР, ИК
4LiInS ₂	C_1	A	B_2	3	3	6	КР, ИК

Примечание. КР — комбинированное рассеяние. ИК — инфракрасное излучение.

Таблица 7. Активные моды КР кристалла LiInS_2

Симметрия	ν , см^{-1}	Симметрия	ν , см^{-1}	Симметрия	ν , см^{-1}
$A_1(TO)$	55	A_2	118	$B_1(TO)$	325
$A_1(LO)$	56	A_2	125	$B_1(TO)$	335
$A_1(TO)$	88	A_2	158	$B_1(TO) +$	358
$A_1(TO)$	112	A_2	255	$B_1(LO)$	361
$A_1(LO)$	113	A_2	277	$B_1(TO) +$	395
$A_1(TO)$	128	A_2	299	$B_1(LO)$	406
$A_1(LO)$	129	A_2	318	$B_2(TO + LO)$	61
$A_1(LO)$	135	A_2	334	$B_2(TO + LO)$	93
$A_1(TO)$	268	A_2	382	$B_2(TO + LO)$	126
$A_1(LO)$	270	A_2	387	$B_2(TO + LO)$	132
$A_1(TO + LO)$	312	$B_1(TO)$	58	$B_2(TO + LO)$	168
$A_1(TO + LO)$	322	$B_1(TO)$	96	$B_2(TO) +$	281
$A_1(TO + LO)$	333	$B_1(TO)$	103	$B_2(LO)$	283
$A_1(TO + LO)$	373	$B_1(TO)$	130	$B_2(TO + LO)$	304
$A_1(TO)$	397	$B_1(TO)$	143	$B_2(TO + LO)$	320
$A_1(LO)$	410	$B_1(TO) +$	279	$B_2(TO)$	330
A_2	60	$B_1(LO)$	280	$B_2(TO) +$	344
A_2	69	$B_1(TO)$	315	$B_2(LO)$	353
				$B_2(TO + LO)$	405

ны с колебанием атомов In и S, а слабые — с колебанием атомов Li и S. Значительное изменение поляризуемости при колебаниях атомов In приводит к большой интенсивности линий в областях спектра 105...143, 268 и 312...335 см^{-1} (рис. 13). Этот факт и наличие небольшой разности электроотрицательностей между In и S также указывает на то, что связи In—S имеют преимущественно ковалентный характер. С другой стороны, слабая интенсивность линий, соответствующих колебаниям атомов Li в областях 55...96, 158...168, 255, 299...304, 353...410 см^{-1} и разность

электроотрицательностей Li и S подтверждает ионный тип связи Li—S в структуре данного соединения.

В связи с наличием в спектрах КРС широких линий, соответствующих колебаниям атомов Li и S, исследования проводили при низких температурах (77 К). Большая амплитуда колебаний легких атомов (например, лития — 408 см^{-1}) приводит к сильному аангармонизму соответствующих линий в спектре КРС, что вызывает увеличение ширины их спектрального контура и уменьшение пиковой интенсивности.

Структуру кристаллов LiInS_2 можно описать, исходя из тетраэдров InS_4 и LiS_4 [74], поэтому в спектрах КРС исследованного соединения следовало бы ожидать появление линий, близких по частоте к колебаниям этих тетраэдрических комплексов. Однако спектры КРС LiInS_2 (см. рис. 13) сильно трансформированы. По-видимому, это результат сильного поляризующего действия атомов Li (малый ионный радиус) в решетке LiInS_2 . Подтверждением деформации тетраэдров InS_4 и LiS_4 в структуре LiInS_2 служат значения их тетраэдрических углов (для InS_4 величина угла колеблется от $108,8$ до 117° , а для LiS_4 от $104,8$ до $114,6^\circ$) [74], угол же правильного тетраэдра составляет $109,28^\circ$.

В спектрах КРС LiInS_2 (см. рис. 13) в геометриях $X(ZZ)Y$, $(XX)Y$, $Z(YY)X$ наблюдали различное количество линий, что указывает на тензорный характер поляризуемости мод симметрии A_1 . Полярность колебаний B_1 и B_2 вызвана синфазным движением эквивалентных атомов соответственно вдоль осей X и Y . Колебания A_2 неполярны.

Ферроэлектрические свойства LiInS_2 изучены в [106], определены электрооптические, пироэлектрические коэффициенты, а также показатели преломления света по длине волны $632,8 \text{ нм}$: $n_x = 2,233$, $n_y = 2,190$, $n_z = 2,241$. Авторы [105] констатируют, что LiInS_2 обладает значительным двулучепреломлением, нелинейная восприимчивость его $d_{36} = 10,6 \cdot 10^{-12} \text{ м/В}$. Приводятся значения показателей преломления света в диапазоне $42,5 \dots 1100,0 \text{ нм}$.

Тонкие пленки LiInS_2 получены в [114]. Процесс осуществлялся методом вакуумного напыления на стеклянные и ориентированные (111) кремниевые подложки. Для исследования свойств полученных пленок использовали рентгенографический анализ, резерфордовский обратный рассеивающий анализ и сканирующий электронный микроскоп. Для оптимального

напыления пленок в монокристаллическом виде необходимо брать исходный состав в массовых соотношениях $[S]/[LiInS_2] = 0,5$ при температуре подложки 620 К, а последующий отжиг проводить при 570 К в течение 40 мин. Скорость напыления 15 нм/с. В результате получали монокристаллические пленки стехиометрического состава толщиной от 200 до 800 нм. Параметры решетки монокристаллических пленок $LiInS_2$: $a = 0,689$, $b = 0,801$ и $c = 0,643$ нм. Они хорошо согласуются с данными, приведенными ранее для объемных монокристаллических образцов. Оптическое поглощение пленок исследовали в интервале 2,5...3,5 эВ. Установлено, что ширина запрещенной зоны составляет $3,170 \pm 0,005$ эВ при комнатной температуре, что совпадает с данными, полученными на монокристаллических образцах.

Предлагается также¹ применять $LiInS_2$ в качестве твердых электролитов в химических источниках тока.

III.1.2. Система Na—In—S

В работе [31] приведены сведения о том, что Шнейдер получал соединение $NaInS_2$ нагреванием карбоната натрия с серой и In_2O_3 при 1273 К с последующей промывкой конечного продукта реакции водой. Однако, как отмечают авторы [31], при промывании водой полученного продукта кроме чистого $NaInS_2$ бурого цвета образуется белый аморфный осадок состава $Na_2In_2S_4 \cdot 2H_2O$. В связи с этим они получали $NaInS_2$ путем обменной реакции между $NaInO_2$ и H_2S при температуре 1073 К в течение 1 ч. Аналогично $NaInS_2$ получали и другие авторы [35, 37, 38, 40]. В работе [35] $NaInS_2$ синтезировали при непосредственном взаимодействии H_2S со смесью Na_2CO_3 и In_2O_3 . Полученное вещество оранжевого цвета с температурой плавления 1173 К кристаллизуется в гексагональной структуре с параметрами решетки $a = 0,382$ и $c = 2,000$ нм; $d_x = 3970$ кг/м³, $d_y = 4000$ кг/м³. Дериватографические исследования показали, что при нагреве на воздухе окисление начинается при 613...653 К. Однако, по мнению авторов [35], в чистом виде выделить $NaInS_2$ путем

обменных реакций не удается, поскольку по результатам химического анализа в продукте содержится до 2% O₂.

Кроме указанных способов NaInS₂ получали также сплавлением Na₂S₂ и In₂S₃ в вакууме в течение 24 ч при температуре 573 К [40]. В процессе синтеза возникают определенные затруднения, связанные с чистотой исходного Na₂S₂. В работе [67] были попытки синтезировать NaInS₂ путем сплавления в муфельной печи в течение 2 ч индия, серы и Na₂S·9H₂O при 1073 К. Охлаждением расплава со скоростью 25 К/ч и последующей промывкой полученного продукта в воде были выделены пластинки размерами 12×15×0,2 мм³.

Рентгенографические исследования (метод порошка) показали, что соединение NaInS₂ обладает гексагональной сингонией [37, 38, 40, 67], кристаллическая структура изотипна α-NaFeO₂, пр.гр. R3m, параметры решетки: a = 0,383 и c = 1,989 нм, Z = 3; d_x = 4010 кг/м³ и d_y = 3990 кг/м³ [40]. По данным [40], в кристаллической решетке NaInS₂ атомы индия и натрия по отношению к сере имеют координационное число 6.

Координаты атомов в кристаллической структуре NaInS₂ следующие:

Атом	Позиция	Координаты
1In ³⁺	в 1(a)	0 0 0
1Na ⁺	в 1(b)	1/2 1/2 1/2
2S ²⁻	в 2(c)	xxx; x x x

Расстояния между атомами при x = 0,260 равны: 0,287 нм для Na—S и 0,263 нм для In—S.

По имеющимся в литературе сведениям в тройной системе Na—In—S исследован только разрез Na₂S—In₂S₃ (рис. 14) [68, 115...117].

Для приготовления сплавов использовали In₂S₃ и Na₂S, однако применяемый Na₂S содержал основного вещества 99,5%. Диаграмма состояния системы Na₂S—In₂S₃ построена по результатам анализа термограмм охлаждения (ДТА) и рентгенофазовых исследований. Установлено существование трех химических соединений. При содержании в системе 19,5% Na₂S образуется соединение Na₂S·In₂S₃ с температурой плавления 1193 К. Синтезированный продукт практически является индивидуальной фазой в виде порошка темно-красного цвета с включениями единичных зерен сульфида ин-

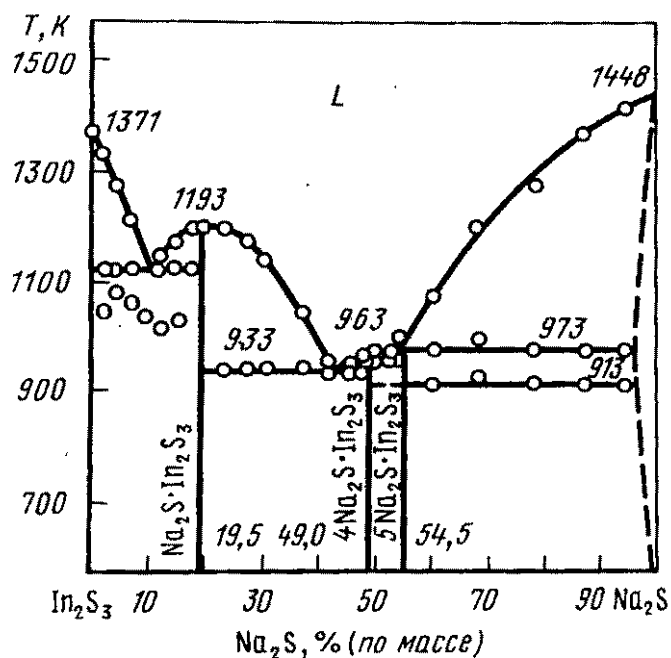


Рис. 14. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ [68]

дия. Основная фаза в отраженном свете представлена слабо анизотропными пластинчатыми образованиями беловато-серого цвета. В проходящем свете фаза прозрачная, в толстых сколах темно-коричневая, в тонких — коричневатожелтая. Рентгеноструктурным анализом установлено, что кристаллы NaInS_2 относятся к гексагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 0,378$ и $c = 1,980$ нм.

Две другие промежуточные фазы отвечают составу $4\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{In}_2\text{S}_3 (\text{Na}_8\text{In}_2\text{S}_7)$ и $5\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{In}_2\text{S}_3 (\text{Na}_5\text{In}_1\text{S}_4)$. Первая из них плавится инконгруэнтно при 963 К, кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 0,963$, $c = 1,582$ нм. Вторая плавится инконгруэнтно при 973 К, относится к гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 1,343$, $c = 1,069$ нм. Оба соединения неустойчивы. Взаимодействуя с влагой воздуха, соединение $5\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{In}_2\text{S}_3$ претерпевает структурные изменения, образуя последовательно соединения типа $5\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{In}_2\text{S}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $5\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{In}_2\text{S}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Соединение $5\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{In}_2\text{S}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в кубической сингонии с параметром $a = 1,278$ нм, а $5\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{In}_2\text{S}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ в гексагональной с $a = 1,052$ и $c = 0,971$ нм.

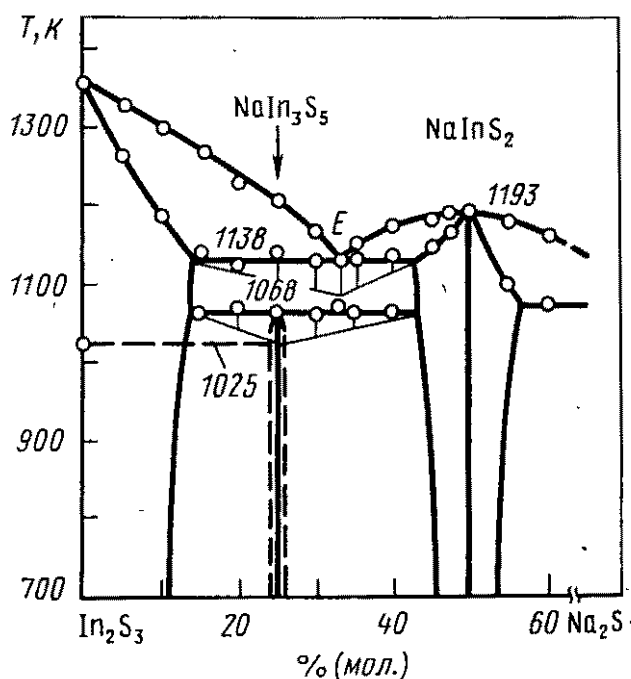
Наиболее легкоплавкая эвтектика образуется соединениями $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{In}_2\text{S}_3$ и $4\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{In}_2\text{S}_3$. Она содержит 42% Na_2S (933 К). На термограммах сплавов, содержащих 3...15% (по мас-

се) Na_2S наблюдаются экзоэффекты при 993, 1073 К. По мнению авторов [68], в этой области происходит перераспределение серы между исходными сульфидами, в результате чего образуются полисульфид натрия и In_5S_6 . На термограммах некоторых сплавов отмечается также экзоэффект при 863...813 К.

Система $\text{NaInS}_2\text{--Na}_2\text{S--H}_2\text{O}$ изучена методом изотермической растворимости при температурах 298, 323, 348 и 363 К [118]. Установлено, что при 298 и 323 К в твердой фазе присутствуют безводный тиоиндат натрия и двойная гидратированная соль. При температурах 348 и 363 К в твердую фазу выделяется безводный тиоиндат натрия. Эти данные подтверждены рентгеноструктурным анализом, ИК-спектроскопией, химическим анализом.

В работе [119] измерена электропроводность расплавов системы $\text{Na}_2\text{S--In}_2\text{S}_3$, увеличивающаяся с повышением температуры по экспоненциальному закону и уменьшающаяся с увеличением содержания Na_2S вплоть до состава $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{In}_2\text{S}_3$. Дальнейшее добавление Na_2S вызывает рост электропроводности. Система $\text{Na}_2\text{S--In}_2\text{S}_3$ исследована также методами ДТА и РФА [69, 108]. На основе полученных данных построена диаграмма состояния, представленная на рис. 15.

Сплавы системы в интервале концентраций 0...50% (мол.) Na_2S получали сплавлением необходимых количеств



In_2S_3 и NaInS_2 , а с содержанием $>50\%$ (мол.) Na_2S — сплавлением NaInS_2 с рассчитанными количествами серы и натрия. Такой метод синтеза позволяет получить сплавы системы $\text{Na}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ в более чистом виде, чем в работах [68, 115, 116]. На основе анализов сплавов данной системы, отожженных первоначально при 823 К, а затем отожженных повторно и закаленных от температуры 1113 К, в системе обнаружены два соединения: NaInS_2 и NaIn_3S_5 . Соединение NaInS_2 в мелкодисперсном состоянии желтовато-серого цвета, при комнатной температуре устойчиво на воздухе, плавится конгруэнтно при 1193 К, что хорошо согласуется с данными [68, 116].

Кристаллизация расплава переохлаждением не сопровождается. Соединение NaIn_3S_5 обнаружено впервые, оно образуется по твердофазной реакции при температуре <1069 К: $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{NaInS}_2 \rightarrow \text{NaIn}_3\text{S}_5$. В порошкообразном виде — желтого цвета с красноватым оттенком, устойчиво на воздухе при комнатной температуре. При температуре 1138 К кристаллизуется эвтектика состава 33% (мол.) Na_2S . При температурах эвтектических превращений в области концентраций 43...53% (мол.) Na_2S на основе NaInS_2 образуются ограниченные твердые растворы. Твердые растворы со стороны In_2S_3 находятся в пределах 0...14% (мол.) Na_2S . Синтез соединения NaInS_2 осуществляли путем сплавления необходимых количеств натрия, In_2S_3 и серы [70...73]. Все предва-

рительные операции во избежание взаимодействия натрия с воздухом, выполняли в атмосфере очищенного аргона. Монокристаллы соединения NaInS_2 выращены направленной кристаллизацией расплава методом Бриджмена—Стокбаргера (вертикальный вариант). При этом в зоне расплава поддерживали

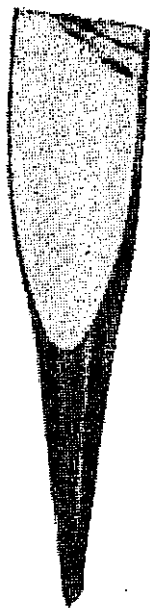


Рис. 16. Монокристалл NaInS_2

температуру 1220, а в зоне роста 1140 К [70]. Размеры выращенных монокристаллов составляли $40 \times 8 \times 8$ мм³ (рис. 16).

Монокристаллы NaInS₂ — темно-серого цвета с металлическим блеском, имеют хорошо выраженную спайность, устойчивы на воздухе.

Рентгеноструктурные исследования показали, что NaInS₂ обладает гексагональной сингонией, пр.гр. $R\bar{3}m$, периоды решетки $a = 0,380$ и $c = 1,993$ нм; объем элементарной ячейки равен $0,250$ нм³, а число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 3$. Рассчитанная по рентгеновским данным плотность составляет 4020 кг/м³, что согласуется с таковой, определенной экспериментально (4060 кг/м³). Методом количественного дифференциального термического анализа установлена энтальпия плавления NaInS₂ $\Delta H_{\text{пл}} = 61,4 \pm 2,9$ кДж/моль и рассчитана энтропия плавления $\Delta S_{\text{пл}} = 51,5 \pm 2,4$ Дж/(моль·К) [72, 73, 110]. Микротвердость на грани (001) при нагрузке $0,196$ Н составляет 1099 МПа [70], что совпадает с данными [35]. Удельное сопротивление кристаллов NaInS₂ при комнатной температуре $3 \cdot 10^9$ Ом·м. Фоточувствительность для NaInS₂ в области спектра $0,4 \dots 1,0$ мкм при 293 К не обнаружена. Спектр пропускания монокристаллов NaInS₂ исследован в области края собственного поглощения. Ширина запрещенной зоны, рассчитанная по краю оптического поглощения при 293 К, составляет $1,9$ эВ [70].

III.1.3. Система K–In–S

Впервые соединение KInS₂ синтезировали путем нагревания смеси K₂CO₃, In₂O₃ и серы до температуры 1273 К [31, 35]. Конечные продукты промывали водой, а избыточную серу отгоняли в вакууме. Полученный продукт представлял собой кристаллический порошок розового цвета с температурой плавления 1297 К, плотностью 3220 кг/см³ [35] или 3290 кг/м³ [31]. Дериватографические исследования показали, что KInS₂ устойчив на воздухе до 653 К [35]. Рассматриваемое соединение получали также обменной реакцией между KInO₂ и H₂S при температурах $873 \dots 1073$ К. Приведенные способы не позволяют получить чистый KInS₂ по причине, описанной ранее для NaInS₂ [35].

Данные о кристаллической структуре KInS₂ в литературе

довольно противоречивы. Согласно [31], кристаллы KInS_2 тетрагональной сингонии имеют высокие значения двулучепреломления; показатель преломления превышает 1,774. В работе [37] утверждается, что KInS_2 обладает триклинной сингонией. По-видимому, наиболее достоверные данные о кристаллической структуре KInS_2 приведены в работах [120, 121]. На основании рентгенографических исследований установлено, что KInS_2 кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 1,564$, $b = 1,088$ и $c = 1,116$ нм, $\beta = 103^\circ$; $d_x = 3131$ кг/м³ и $d_y = 3190$ кг/м³.

Во избежание присутствия кислорода в полученных продуктах синтез KInS_2 осуществлялся путем сплавления необходимых количеств калия, In_2S_3 и серы [27, 69]. Методом Бриджмена—Стокбаргера из полученной шихты выращены монокристаллы KInS_2 размерами $4 \times 3 \times 3$ мм³, светло-желтого цвета со слоистой структурой. При комнатной температуре устойчивы на воздухе, практически не взаимодействуют с толуолом, бензолом, но хорошо растворяются в минеральных кислотах. По данным ДТА, KInS_2 плавится конгруэнтно при 1073 К. При кристаллизации (1058 К) наблюдается переохлаждение расплава. Микротвердость кристаллов KInS_2 составляет 0,771 ГПа, а плотность 3300 кг/м³. Удельное сопротивление для монокристаллических образцов (293 К) равно 10^7 Ом·м. В области оптического спектра 0,4...10 мкм для KInS_2 фоточувствительность не обнаружена. На основании края собственного поглощения ширина запрещенной зоны составляет 3 эВ. Установлено, что в условиях высокого давления моноклинная структура KInS_2 претерпевает два полиморфных превращения: при $30 \cdot 80^8$ Па и 1273 К образуется метастабильный KInS_2 –2 с тетрагональной структурой, а при $20 \cdot 10^8$ Па и температуре 623 К – KInS_2 –3 с ромбоэдрической структурой [121, 122]. KInS_2 –2 имеет пр.гр. $I4/mcm$, параметры решетки: $a = 0,7769(3)$ и $c = 0,6672(3)$ нм; объем элементарной ячейки 0,4027 нм³, $Z = 4$; $d_y = 3510$ кг/м³ и $d_x = 3600$ кг/м³. Кристаллическая структура KInS_2 –2 изоструктурна TlSe . Атомы калия располагаются в центрах слегка деформированных и скрученных кубов с атомами серы в вершинах (к.ч. S–8), а атомы индия расположены в центрах искаженных тетраэдров (к.ч. In –4), которые

образуют с окружающими их атомами серы цепочки. R -фактор равен 0,136.

Координаты атомов следующие:

8S в 8h	$\pm(X, 1/2, 0) \pm(1/2 + X, X, 0)$
4K в 4a	0, 0, 1/4; 0, 0, 3/4
4In в 4b	0, 1/2, 1,4; 1/2, 0, 1/4

Расстояния и углы между атомами приведены в табл. 8.

Т а б л и ц а 8. Расстояния и углы между атомами в кристаллической структуре $KInS_2-2$

Атомы	Расстояние, нм	Атомы	Расстояние, нм	Атомы	Угол град.
K-8S	0,335	In-2In	0,334	S-K-S	76
In-4S	0,245	S-4S	0,411	S-K-S	75
In-4K	0,388	S-4S	0,419	S-K-S	70
K-4In	0,388	S-2S	0,384	S-In-S	94
K-2K	0,334	S-1S	0,358	S-In-S	118

$KInS_2-3$ кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр.гр. $R\bar{3}m$, параметры решетки следующие: $a = 0,3875$ (2), $c = 2,1794$ (5) нм; объем элементарной ячейки $0,2834$ нм³, $Z = 3$; $d_x = 3840$ кг/м³ и $d_y = 3800$ кг/м³. Модификация $KInS_2-3$ изоструктурна $NaFeO_2$. Атомы калия и индия октаэдрически окружены атомами серы. R -фактор равен 0,098.

Координаты атомов в структуре $KInS_2-3$ следующие: 3K в $3a - 0, 0, 0$; 3In в $3b - 0, 0, 1/2$; 6S в $6c - \pm 0, 0, 0$.

Расстояния между атомами в кристаллической структуре $KInS_2-3$ имеют следующие значения:

Атомы	Расстояние, нм	Атомы	Расстояние, нм
In-6S	0,265	S-6S	0,387
K-6S	0,314	S-3S	0,495
K-6In	0,427	S-3K	0,314
In-6K	0,427	S-3In	0,265
S-3S	0,362		

В работах [123, 124] получена фаза состава KIn_5S_8 , исследована ее кристаллическая структура. В [123] синтез KIn_5S_8 осуществляли путем взаимодействия In_2O_3 и $KHCO_3$ в потоке H_2S при температуре 1073 К. Кристаллы KIn_5S_8 изучены рентгенографически для 1214 отражений при $R = 0,027$.

Установлены следующие параметры моноклинной решетки: $a =$

Показано, что KIn_5S_8 характеризуется моноклинной сингонией и имеет следующие параметры (290 К): $a = 1,960$ (7), $b = 0,3845$ (1) и $c = 0,9217$ (3) нм, $\beta = 103,25$ (3) $^\circ$. Расшифровка структуры в предположении пр.гр. $C2/m$ проведена при $R = 0,041$, а для пр.гр. Cm при $R = 0,033$.

Координаты и температурные коэффициенты $U_{ij} \cdot 10^{-1}$ (пкм 2) для атомов калия в соединении KIn_5S_8 следующие:

Пр.гр.	X	Y	Z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	$U_{23}-U_{13}$	U_{12}
$C2/m$	0,5	0	0,5	234(15)	29(4)	54(5)	0...77(7)	0
C	0,5207(5)	0	0,4864(1)	54(5)	30(3)	30(3)	0...7(4)	0

Межатомные расстояния К–S приведены в работе [124]: К–S4 0,3262(3) (4x); К–S2 0,3739(4) (4x); К–S3 0,4139(4) (2x) нм.

III.1.4. Система Rb–In–S

В тройной системе Rb–In–S по разрезу $\text{Rb}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ обнаружены четыре промежуточные фазы: RbInS_2 , $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$, $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ и RbIn_5S_8 .

Соединение RbInS_2 синтезировано путем обменной реакции при 873...1073 К [35]: $\text{RbInO}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{RbInS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Rb}_2\text{CO}_3 + \text{In}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{S} = 2\text{RbInS}_2 + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Наиболее быстрым методом получения RbInS_2 оказалось сплавление эквимольных соотношений Rb_2CO_3 и In_2O_3 с избытком серы при температуре 1273 К [31, 35, 120]. Полученное соединение бледно-розового цвета, устойчиво при комнатной температуре. Согласно дериватографическим исследованиям окисление RbInS_2 на воздухе начинается при 643 К. Температура плавления RbInS_2 , по данным [31], составляет 1313 К, что значительно меньше таковой (1373 К), приведенной в работе [35]. По-видимому, это связано с большей чистотой продукта, полученного в [31]. Авторами работы [120] показано, что соединение RbInS_2 кристаллизуется в структуре, относящейся к типу KFeS_2 , обладает моноклинной сингонией с параметрами решетки: $a = 1,564$, $b = 1,110$ и $c = 1,109$ нм, $\beta = 100^\circ$; $d_x = 3710$ кг/м 3 и $d_y = 3550$ кг/м 3 . Расчетные значения плотности [120] согласуются с данными, полученными на основе пикнометрических измерений в [31] (3680 кг/м 3) и [35] (3530 кг/м 3). Микро-

твердость поликристаллического образца составляет 0,441 ГПа [35].

В работах [121, 122] приведены сведения о том, что RbInS_2 при давлении $20 \cdot 10^8$ Па и температуре 723 К претерпевает полиморфное превращение: RbInS_2 моноклинной сингонии превращается в $\text{RbInS}_2 - 2$ с тетрагональной сингонией, пр.гр. $I4/mCm$ и параметрами решетки $a = 0,8006$ (3), $c = 0,6737$ (3) нм. Объем элементарной ячейки 0,4319 нм, число формульных единиц 4, расчетные данные рентгеновской плотности составляют 4070 кг/м³. Кристаллическая структура $\text{RbInS}_2 - 2$ изоструктурна TlSe . Координационное число Rb по отношению к сере равно 8. Атомы Rb располагаются в центрах слегка деформированных и скрученных кубов с атомами серы в вершинах, а атомы индия расположены в центрах искаженных тетраэдров, т.е. координационное число In по отношению к сере равно 4. Эти тетраэдрические полиэдры, будучи сочлененными общими вершинами, располагаются слоями, перпендикулярными оси c . R -фактор равен 0,138. Координаты атомов следующие:

$$\begin{aligned} 8\text{S в } 8h: & \pm(X, 1/2, 0); \pm(1,2 + X, X, 0) \\ 4\text{Rb в } 4a: & 0, 0, 1/4; 0, 0, 3/4 \\ 4\text{In в } 4b: & 0, 1/2, 1/4; 1/2, 0, 1/4 \end{aligned}$$

Расстояния и углы между атомами в кристаллической структуре $\text{RbInS}_2 - 2$ приведены в табл. 9.

Фаза $\text{RbInS}_2 - 2$ не устойчива, при обычных условиях превращается в фазу с моноклинной структурой.

Взаимодействием рубидия и InS при 1173...1273 К в вакууме осуществляли синтез $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ и $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ [125, 126]. Полученные кристаллы — бесцветные, легко гидролизуются на воздухе. Сообщается также об образовании и устойчивости $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ в расплаве, тогда как $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ в результате

Таблица 9. Расстояния и углы между атомами в кристаллической структуре $\text{RbInS}_2 - 2$

Атомы	Расстояние, нм	Атомы	Расстояние, нм	Атомы	Угол, град.
Rb—8S	0,346	In—2In	0,334	S—Rb—S	77
In—4S	0,244	S—4S	0,428	S—Rb—S	76
In—4Rb	0,400	S—4S	0,419	S—Rb—S	70
Rb—4In	0,400	S—3S	0,398	S—In—S	93
Rb—Rb	0,337	S—1S	0,353	S—In—S	123

транспортных реакций переходит в газовую фазу, где частично теряет In_2S . Методом рентгенографического исследования определена кристаллическая структура этих соединений. Показано, что кристаллы $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ обладают триклинной сингонией, пр.гр. $P1$, параметры решетки $a = 0,9317(2)$, $b = 1,0976(3)$ и $c = 0,7612(2)$ нм, $\alpha = 111,32^\circ (2)$, $\beta = 94,70^\circ (2)$, $\gamma = 103,70^\circ (2)$, $Z = 2$; $d_x = 3500$ кг/м³. R -фактор равен 0,082 для 2341 отражения. Кристаллическая структура состоит из групп $\text{In}_2\text{S}_6^{6-}$, образованных тетраэдрами InS_4 , соединенными ребрами. Эти группы связаны вершинами тетраэдров в бесконечные цепи In_2S_5 , параллельные (011), которые располагаются слоями параллельно плоскости (011).

Таблица 10. Координаты атомов в кристаллической структуре $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$

Атом	X	Y	Z
In1	0,0000(2)	0,3404(2)	0,3722(2)
In2	0,5914(2)	0,1698(2)	0,0466(3)
Rb1	0,2126(3)	0,9153(3)	0,4183(3)
Rb2	0,8138(3)	0,5457(2)	0,0845(4)
Rb3	0,8213(3)	0,9094(3)	0,0270(5)
Rb4	0,5300(3)	0,6603(3)	0,4328(5)
S1	0,1597(7)	0,5655(6)	0,3986(9)
S2	0,8656(6)	0,2305(6)	0,0346(9)
S3	0,5207(7)	0,0423(6)	0,2540(9)
S4	0,4768(7)	0,3461(6)	0,0710(9)
S5	0,1067(7)	0,1833(3)	0,4457(9)

Таблица 11. Анизотропные коэффициенты атомов ($B_{ij} \cdot 10^{-2}$) в $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$, нм²

Атом	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
In1	1,89(7)	0,96(7)	1,87(8)	0,73(5)	-0,19(6)	0,22(5)
In2	1,72(7)	0,97(7)	2,23(8)	0,69(5)	-0,15(6)	0,45(6)
Rb1	2,8(1)	2,6(1)	2,3(1)	1,22(9)	-0,10(9)	0,91(9)
Rb2	3,0(1)	1,8(1)	3,2(1)	0,90(9)	0,06(9)	0,81(9)
Rb(3)	2,5(1)	1,8(1)	5,5(2)	0,86(9)	0,6(1)	0,9(1)
Rb(4)	2,8(1)	3,2(1)	6,2(2)	0,7(1)	0,5(1)	-1,1(1)
S1	2,3(3)	1,2(2)	3,0(3)	0,5(2)	0,8(2)	0,3(2)
S2	1,7(3)	1,4(2)	2,0(3)	0,5(2)	-0,4(2)	0,1(2)
S3	2,7(3)	1,4(3)	1,7(3)	0,5(2)	-0,3(2)	0,5(2)
S4	2,2(3)	0,9(3)	4,8(4)	1,1(2)	-0,1(3)	1,0(3)
S5	1,9(3)	1,2(3)	3,3(4)	1,2(2)	-0,0(2)	1,2(2)

Таблица 12. Расстояния между атомами в кристаллической структуре $Rb_4In_2S_5$

Атомы	Расстояние, нм	Атомы	Расстояние, нм	Атомы	Расстояние, нм
In1—In1	0,3337(2)	In2—Rb3	0,3690(3)	Rb3—S2	0,3433(7)
In2—In2	0,3493(2)	Rb1—S1	0,3703(7)	Rb3—S2	0,3600(7)
In1—In2	0,3987(2)	Rb1—S2	0,3166(7)	Rb3—S3	0,3728(7)
In1—S1	0,2494(2)	Rb1—S3	0,3423(7)	Rb3—S3	0,3946(7)
In1—S1	0,2487(7)	Rb1—S3	0,3199(7)	Rb3—S4	0,3259(8)
In1—S2	0,2478(6)	Rb1—S5	0,3265(8)	Rb3—S5	0,3765(8)
In1—S5	0,2391(7)	Rb2—S5	0,3304(7)	Rb3—S5	0,3536(8)
In2—S2	0,2502(6)	Rb2—S1	0,3772(7)	Rb4—S1	0,03323(7)
In2—S3	0,2496(7)	Rb2—S1	0,3479(7)	Rb4—S4	0,3442(7)
In2—S3	0,2521(7)	Rb2—S2	0,3499(7)	Rb4—S4	0,3438(9)
In2—S4	0,2385(8)	Rb2—S2	0,3792(7)	Rb4—S4	0,3806(9)
In1—Rb2	0,3937(3)	Rb2—S4	0,3350(8)	Rb4—S4	0,3810(9)
In1—Rb1	0,3969(3)	Rb2—S4	0,3493(8)	Rb4—S5	0,3298(8)
In2—Rb3	0,3933(3)	Rb2—S5	0,3606(8)		

Координаты атомов приведены в табл. 10 анизотропные коэффициенты в табл. 11, а расстояния между атомами в табл. 12.

Соединение $Rb_6In_2S_6$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр. $C2/m$, с параметрами элементарной ячейки $a = 0,8953(2)$, $b = 1,3569(2)$, $c = 0,7918(2)$ нм, $\beta = 101,53^\circ(2)$, $Z = 2$; $d_x = 3270$ кг/м³. R -фактор равен 0,082 для 590 отражений. Основной мотив структуры формируют, как и в $Rb_4In_2S_5$ группы $In_2S_6^{6-}$, из двух тетраэдров InS_4 , сочлененных общими ребрами. Эти группы атомов находятся в изолированном состоянии и располагаются слоями параллельно (100). Изолированные группировки $In_2S_6^{6-}$ связаны в цепи In_2S_5 атомами рубидия, находящимися в неправильном окружении из пяти...семи атомов серы.

Координаты атомов, анизотропные коэффициенты и расстояния между атомами приведены в табл. 13...15.

По строению группировки $In_2S_6^{6-}$ в структурах $Rb_4In_2S_5$ и $Rb_6In_2S_6$, изоэлектронны с молекулами In_2Cl_6 в газовом состоянии, а их структуры аналогичны известным соединениям $K_2Fe_2O_6$ и $Na_6Fe_2S_6$.

В системе $Rb_2S-In_2S_3$ найдена промежуточная фаза состава $RbIn_5S_8$, которую получали сплавлением Rb_2S и In_2S_3 в соотношении 1:4,56 [124]. Исходную смесь в двойных ампулах сначала нагнетали и выдерживали при 773 К, а затем

Таблица 13. Координаты атомов в кристаллической структуре $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$

Атом	Позиция	X	Y	Z
In	4(i)	0,3252(3)	0	0,8519(4)
Rb1	4(h)	0	0,6789(3)	0,5
Rb2	4(i)	0,8874(5)	0	0,6465(6)
Rb3	4(g)	0	0,7482(3)	0
S1	4(i)	0,601(1)	0	0,822(1)
S2	8(j)	0,301(1)	0,353(1)	0,273(1)

Таблица 14. Анизотропные коэффициенты ($B_{ij} \cdot 10^{-2}$) атомов $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$, нм^2

Атом	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
In	0,3(1)	3,1(2)	2,9(2)	0	-0,8(1)	0
Rb1	1,6(2)	3,6(3)	3,3(3)	0	-0,6(2)	0
Rb2	1,2(3)	6,8(4)	3,7(2)	0	0,0(2)	0
Rb3	2,1(3)	4,4(3)	3,6(2)	0	-0,3(2)	0
S1	0,8(6)	4,4(8)	1,8(5)	0	-0,2(4)	0
S2	1,2(4)	3,0(5)	3,7(5)	0,5(4)	-1,1(3)	-0,2(4)

Таблица 15. Расстояния между атомами в кристаллической структуре $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$

Атомы	Расстояние, нм	Атомы	Расстояние, нм
In-In	0,3515(4)	Rb2-S1	0,3146(9)
In-S1	0,2533(9)	Rb2-S2	0,3386(9)(2x)
In-Rb2	0,3932(5)	Rb2-S2	0,3524(9)(2x)
In-Rb3	0,3799(5)(2x)	Rb3-S1	0,3829(7)(2x)
Rb1-S1	0,3509(8)(2x)	Rb3-S2	0,3376(9)(2x)
Rb1-S2	0,3265(9)(2x)	Rb3-S2	0,3390(9)(2x)
Rb1-S2	0,3552(8)(2x)		

осуществляли гомогенизацию при 1093 К в течение 8 недель. В результате получали оранжевый поликристаллический сублимаат и желтые слитки RbIn_5S_8 длиной несколько миллиметров. Рентгенографическим исследованием установлено, что RbIn_5S_8 кристаллизуется в моноклинной сингонии, параметры решетки при 290 К составляют: $a = 1,8995(5)$, $b = 0,3852(1)$, $c = 0,9233(3)$ нм, $\beta = 102,75(2)^\circ$; пр.гр. $C2/m$. Расшифровка кристаллической структуры проведена при $R = 0,038$. Кристаллическая структура RbIn_5S_8 аналогична структуре KIn_5S_8 . Ее основу составляют октаэдры InS_6 , причем ионы In^{3+} занимают 5/9 октаэдрических пустот. Ионы

Rb находятся в каналах, параллельных направлению [010] в 8-кратной координации атомов серы в виде искаженных параллелепипедов. При этом параллелепипед искажен в меньшей мере, чем у структуры KIn_5S_8 . Координаты и температурные коэффициенты ($U_{ij} \cdot 10^{-1}$, пкм²) для рубидия в RbIn_5S_8 при 130 (в числителе) и 290 К (в знаменателе) следующие:

X	Y	Z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
0,5	0	0,5	68(2)	12(1)	19(1)	0	-21(1)	0
0,5	0	0,5	150(3)	31(1)	40(2)	0	-26(1)	0

Найденные межатомные расстояния Rb—S составляют в Rb—S1 0,3369(3) (4x); Rb—S2 0,3722(3) (4x); Rb—S3 0,4050(4) (2x) нм. Ширина запрещенной зоны RbIn_5S_8 , по данным [124], равна 2,5 эВ.

III.1.5. Система Cs—In—S

В тройной системе Cs—In—S на разрезе $\text{Cs}_2\text{S—In}_2\text{S}_3$ обнаружены два соединения составов CsInS_2 и CsIn_5S_8 . Синтез CsInS_2 осуществляли путем сплавления смеси In_2O_3 и Cs_2CO_3 с избытком серы при температуре >1273 К [31, 35, 120].

Авторы работы [35] получили CsInS_2 при 873...1073 К по следующим обменным реакциям: $\text{CsInS}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CsInS}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{In}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{S} = 2\text{CsInS}_2 + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Конечные продукты промывали водой, а избыточную серу отгоняли в вакууме. Получен кристаллический порошок (по данным [31]) розового цвета с золотистым оттенком. Под микроскопом кристаллы имеют вид крупных квадратных или прямоугольных пластинок, реже призм, светлого цвета с красноватым оттенком. Показатель преломления $>1,74$. После сплавления в атмосфере диоксида углерода цвет меняется на перламутрово-белый. Температура плавления соединения CsInS_2 1299 ± 1 К, плотность 4070 кг/м³. В работе [35] получено соединение светло-коричневого цвета. Согласно дериватографическим исследованиям, окисление соединения при нагреве на воздухе, сопровождающееся увеличением массы, начинается при 653 К. Микротвердость CsInS_2 $0,589$ ГПа, а пикнометрическая плотность 3950 кг/м³. По данным [35], соединение плавится при 1331 К, что несколько выше данных [31]. Кристаллическая структура CsInS_2 относится к типу

KFeS₂ с моноклинной сингонией и параметрами элементарной ячейки: $a = 1,608$, $b = 1,114$ и $c = 1,131$ нм, $\beta = 101^\circ$; $d_3 = 4020$ кг/м³ и $d_x = 4160$ кг/м³ [120]. Под давлением 4 ГПа при температуре 673 К CsInS₂ претерпевает полиморфное превращение, однако природа полученной фазы не установлена [121, 122].

В работе [124] при сплавлении Cs₂S и In₂S₃ в соотношении 1:4,56 получено соединение состава CsIn₅S₈. Режим синтеза аналогичен описанному для RbIn₅S₈. Образцы CsIn₅S₈ — желтого цвета с шириной запрещенной зоны ~2,5 эВ. Соединение CsIn₅S₈ кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки (290 К): $a = 1,9116(7)$; $b = 0,3864(2)$ и $c = 0,9321(4)$ нм, $\beta = 102,15(3)^\circ$; пр.гр. C2/m. При расшифровке структуры $R = 0,044$. Отмечено, что соединение CsIn₅S₈ изоструктурно KIn₅S₈ и RbIn₅S₈. Основу кристаллической структуры составляют октаэдры InS₆, при этом катионы In³⁺ занимают 5/9 октаэдрических пустот. Ионы Cs⁺ находятся в каналах, параллельных направлению [010], в 8-кратной координации атомов серы в виде параллелепипедов, искажение которых еще меньше, чем в RbIn₅S₈ и других аналогах.

Координаты и температурные коэффициенты ($U_{ij} \cdot 10^{-1}$, пкм²) для цезия в CsIn₅S₈ при 290 К следующие:

X	Y	Z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
0,5	0	0,5	51(1)	26(1)	39(1)	0	-5(1)	0

Межатомные расстояния в структуре CsIn₅S₈ между Cs—S составляют: Cs—S4 — 0,3496(4x); Cs—S2 — 0,3762(4x) и Cs—S3 — 0,39999(2x) нм.

III.2. СЕЛЕНИДЫ ИНДИЯ — ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

III.2.1. Система Li—In—Se

В тройной системе Li—In—Se исследована только фаза состава LiInSe₂, образующаяся в системе Li₂Se—In₂Se₃. Синтез LiInSe₂ осуществляли из элементов при температуре 1193 К в графитовом тигле, помещенном в кварцевую ампулу [64]. Литий и селен загружали в ампулу с избытком соответственно на 5 и 2% (ат) по отношению к стехиометриче-

скому составу. Путем медленного охлаждения расплава со скоростью 2 К/ч получены кристаллы незначительных размеров. Кристаллическая структура LiInSe_2 относится к типу $\beta\text{-NaFeO}_2$, ромбической сингонии, пр.гр. $Pna2_1$, параметры решетки: $a = 0,7218$, $b = 0,8441$ и $c = 0,6772$ нм. Температура плавления LiInSe_2 1177 К, кристаллы темно-красного цвета, обладают n -типом проводимости, удельная электропроводность $10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. После отжига в атмосфере селена при 723 К в течение 24 ч кристаллы слегка светлеют и проявляют p -тип проводимости, а удельная электропроводность уменьшается до $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [127]. Из температурной зависимости электропроводности определена ширина запрещенной зоны, равная 1,39 эВ. По данным оптических исследований в поляризованном свете край поглощения соответствует 660 нм [64]. Фотолюминесцентными исследованиями установлено, что LiInSe_2 по аналогии с LiInS_2 имеет вакансии в подрешетке халькогена. Фотолюминесцентный максимум обнаружен при 720 нм (77 К) ($\Delta E_{\text{опт}} = 1,91$ эВ) [127].

Спектры пропускания в неполяризованном свете на тонких монокристаллических образцах LiInSe_2 в области оптического спектра $h\nu = 1,3 \dots 2,1$ эВ и температурном интервале 77...300 К изучены авторами работы [128]. В области 1,3...1,8 эВ коэффициент поглощения экспоненциально возрастает в зависимости от энергии фотонов $\alpha = A_0 \times \exp(h\nu/\Delta E_0)$, где параметры A_0 и ΔE_0 меняются от 1,1 до 1,7 эВ. Для каждого отдельного образца A_0 и ΔE_0 практически не зависят от температуры. Для области энергий фотонов $h\nu > 1,8$ эВ наблюдается резкое возрастание коэффициента поглощения α и четко выраженная зависимость хода кривых $\alpha(h\nu)$ от температуры, что объясняется началом проявления межзонных переходов в фундаментальной области [128]. При величине температурного коэффициента $dE/dT = -4,9 \cdot 10^{-4}$ эВ/К ширина запрещенной зоны $\Delta E = 1,836$ эВ. Показано, что в пределах ошибки измерений ΔE не зависит от параметров A_0 и E_0 . На монокристаллических образцах LiInS_2 при 77 К исследованы спектры фотолюминесценции [129]. В светло-желтых образцах LiInSe_2 при 77 К наблюдали излучение длиной волны 600 нм. Сравнение результатов измерений электрических и фотолюминесцентных характеристик показало, что красные образцы LiInSe_2 имеют зонную структуру с запрещенной зоной. При высокой плотности оста-

точных примесей. На желтых и красных монокристаллах получены пики излучения с глубоких энергетических уровней.

Теплоемкость C_p соединения LiInSe_2 измерена методом ДСК в интервале температур 200...550 К [111, 112]. Дан анализ экспериментальных данных с позиций теории валентно-силового поля. Установлено, что C_p может быть выражена уравнением Лейбрида: $C_p = 12R [F(\theta/T) + C_k T^k]$, где R – мольная газовая постоянная; $F(\theta/T)$ – функция Дебая, C_k – коэффициент температурного полинома 4-й степени.

Соответственно $\theta_{\Delta}(\text{K}) = 240$; $C_1 = -3,274 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; $C_2 = 2,192 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-2}$; $C_3 = -4,739 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-3}$; $C_4 = -3,441 \times 10^{-11} \text{ K}^{-4}$.

Термическое разложение в вакууме LiInSe_2 исследовано методами ТГА–ДТГА и МСА до температуры 1713 К при скоростях нагревания 5–20 К/мин [130]. Обнаружено, что LiInSe_2 разлагается в две стадии: до 1273 К испаряется Se , In_2Se и в парах на первой стадии обнаружены ионы Li^+ ; при более высоких температурах испаряется Li_2Se .

В разных режимах при 873...1173 К изучены процессы обмена между оксоиндатами лития и селеноводородом в течение 2...5 ч [39]. В результате обменной реакции был получен LiInSe_2 с температурой плавления 1099 К, кристаллизующийся в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 0,655$; $b = 0,860$ и $c = 0,680$ нм. Отмечено, что анализ химического состава продуктов обменной реакции свидетельствует о неполноте прохождения реакции.

С целью избежания возможного включения кислорода в состав соединения синтез LiInSe_2 осуществляли также сплавлением лития, In_2Se_3 и селена в инертной атмосфере [27, 69, 88]: $2\text{Li} + \text{In}_2\text{Se}_3 + \text{Se} = 2\text{LiInSe}_2$.

Из полученной шихты методом Бриджмена–Стокбаргера выращены монокристаллы размерами $5 \times 5 \times 4$ мм³. Монокристаллы LiInSe_2 – хрупкие, темно-серого цвета, при комнатной температуре устойчивы на воздухе. ДТА установлен конгруэнтный характер плавления LiInSe_2 при 1091 К. Охлаждение расплава сопровождается незначительным переохлаждением – температура кристаллизации составляет 1083 К. Микротвердость LiInSe_2 1,930 ГПа, а плотность, определенная экспериментально, равна 4500 кг/м³. Удельное сопротивление монокристаллических образцов $5 \cdot 10^7$ Ом·м (293 К).

При исследовании фотопроводимости в области оптическо-

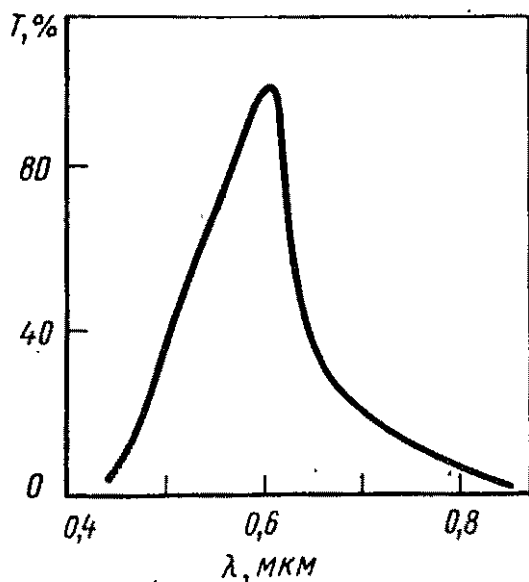


Рис. 18. Спектральное распределение фотопроводимости монокристалла LiInSe_2

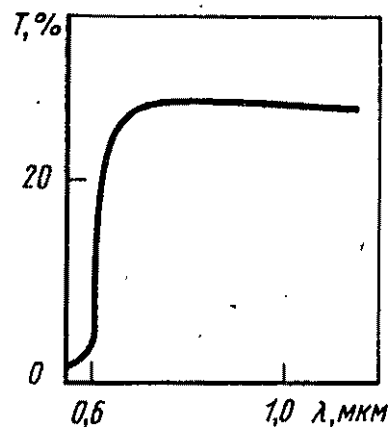


Рис. 19. Спектр пропускания монокристалла LiInSe_2

го спектра 0,4–1,0 мкм (293 К) найден максимум фототока при 0,61 мкм. Отношение светового к темновому току увеличивается в 5 раз. Спектральная зависимость фотопроводимости представлена на рис. 18. Спектр пропускания LiInSe_2 исследован в области 0,25...1,20 мкм (рис. 19).

Ширина запрещенной зоны, рассчитанная по краю оптического поглощения, хорошо согласуется с таковой, определенной по максимуму фотопроводимости, и составляет 2,0 эВ (293 К). По данным [106] LiInSe_2 наряду с LiInS_2 является ферроэлектриком. Найдено, что электрооптические и пьезоэлектрические коэффициенты у LiInSe_2 в $\sim 2,5$ раза больше таковых у LiInS_2 . Показатели преломления LiInSe_2 на длине волны 632,8 нм имеют значения: $n_x = 2,452$, $n_y = 2,396$, $n_z = 2,459$, что тоже несколько больше таковых у LiInS_2 .

III.2.2. Система Na–In–Se

Относительно синтеза соединения NaInSe_2 в литературе имеются разные данные. В работе [40] NaInSe_2 получали путем взаимодействия в вакууме Na_2Se_2 и In_2Se_3 при температуре 553 К в течение 4 ч согласно следующей химической реакции: $\text{Na}_2\text{Se}_2 + \text{In}_2\text{Se}_3 = 2\text{NaInSe}_2 + \text{Se}$.

Осуществление этого процесса требует наличия Na_2Se_2 , который очень трудно синтезировать в чистом виде. Полученный NaInSe_2 красного цвета на воздухе разлагается. Во-

да и минеральные кислоты взаимодействуют с NaInSe_2 с выделением H_2Se , а концентрированная азотная кислота — селена. Установлена кристаллическая структура NaInSe_2 , которая изотипна $\alpha\text{-NaFeO}_2$, обладает гексагональной сингонией, пр.гр. $R\bar{3}m$, параметры решетки $a = 0,397$, $c = 2,089$ нм, $Z = 3$; $d_x = 5150$ кг/м³, и $d_z = 5070$ кг/м³. В кристаллической структуре слои атомов Na и In поочередно разделяют слои атомов S таким образом, что атомы металла окружены октаэдрически 6 атомами серы.

Координаты атомов в кристаллической структуре NaInSe_2 следующие:

Атом	Позиция	Координаты
1In^{3+}	в 1(a)	0 0 0
1Na^+	в 1(b)	$1/2 \ 1/2 \ 1/2$
2S^{2-}	в 2(c)	$x \ x \ x; \ x \ x \ x$

Расстояния между атомами при $x = 0,260$ следующей: 0,300 нм для Na—Se; 0,276 нм для In—Se. Фактор вероятности $R = 0,128$.

Авторы работы [39] получали NaInSe_2 обменной реакцией: $\text{NaInO}_2 + \text{H}_2\text{Se} = \text{NaInSe}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Взаимодействие изучали в различных режимах при 873...1173 К в течение 2...5 ч. Анализы химического состава продуктов свидетельствовали о неполноте прохождения химической реакции. По данным ДТА продукта реакции, на кривой нагревания наблюдаются два эндотермических эффекта: меньший при 1051 К, по мнению авторов [39], отражает плавление эвтектики $\text{NaInSe}_2 + \text{NaInO}_2$, а больший при 1153 К — плавление NaInSe_2 .

Синтезированный NaInSe_2 индицирован в гексагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 0,393$; $c = 1,985$ нм.

Для получения однофазного вещества синтез соединения NaInSe_2 в работах [27, 69] осуществляли сплавлением натрия, In_2Se_3 и селена: $2\text{Na} + \text{In}_2\text{Se}_3 + \text{Se} = 2\text{NaInSe}_2$. Характер химического взаимодействия в системе $\text{Na}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ изучен в интервале концентраций 0...50 % (мол.) Na_2Se [69, 108]. Сплавы системы синтезировали сплавлением необходимых количеств NaInSe_2 и In_2Se_3 . С увеличением содержания Na_2Se в полученных сплавах обнаружена повышенная гигроскопичность, поэтому подготовительные операции проводили в специальной камере, наполненной аргоном или азо-

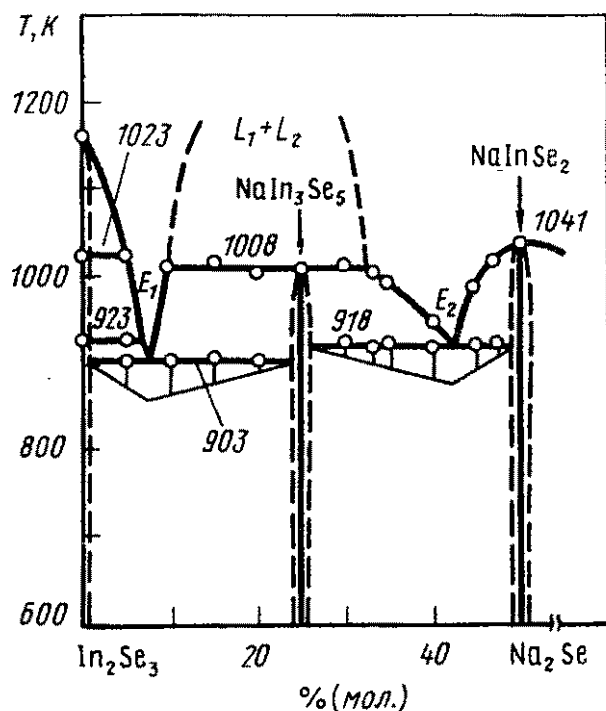


Рис. 20. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$

том. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ (рис. 20) построена на основе ДТА и РФА сплавов, отожженных при 723 К.

В системе обнаружены две промежуточные фазы: NaInSe_2 и

новое, неизвестное ранее соединение состава NaIn_3Se_5 . Соединение NaInSe_2 — желтого цвета, неустойчиво на воздухе, слоистой структуры, плавится конгруэнтно при 1041 К. Соединение NaIn_3Se_5 образуется при температуре 1008 К в результате синтетического процесса $L_1 + L_2 \rightarrow \text{NaIn}_3\text{Se}_5$, имеет коричневый цвет, на воздухе при комнатной температуре гидролизует. В интервале концентраций 10...32 % (мол.) Na_2Se при температуре >1008 К наблюдается область расслаивания. Две обнаруженные эвтектики имеют координаты: 7 % (мол.) Na_2Se , 903 К и 93 % (мол.) Na_2Se , 918 К. Зафиксированы два полиморфных превращения для In_2Se_3 (923 и 1023 К) и температура его плавления (1161 К), что согласуется с данными [29]. Область гомогенности существующих фаз в системе ≤ 5 % (мол.). Направленной кристаллизацией расплава методом Бриджмена—Стокбаргера получены пластинчатые монокристаллы NaInSe_2 [69] желтого цвета, обладающие слоистой структурой. Отмечена сильная гигроскопичность порошкообразного и монокристаллического NaInSe_2 . Гидролиз на воздухе NaInSe_2 сопровождается выделением H_2Se . При охлаждении расплава, по данным ДТА, наблюдается переохлаждение на 59 К. Плотность NaInSe_2 , измеренная пикнометрическим методом, равна 5060 кг/м^3 , микротвердость на грани (001) имеет значение 372 МПа, а удельное сопротивление при 293 К составляет $10^3 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. В области оптического спектра 0,4–10 мкм при 273 К фоточувстви-

тельность кристаллов NaInSe_2 не обнаружена. Ширина запрещенной зоны по краю оптического поглощения — 2,8 эВ.

III.2.3. Система K–In–Se

В работе [39] показано, что синтез KInSe_2 по обменной реакции $\text{KInO}_2 + 2\text{H}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{KInSe}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ в течение 2...5 ч при температуре 873...1173 К приводит к получению неоднородного продукта. Соединение KInSe_2 обнаружено рентгенофазовым анализом, однако количественный химический анализ продуктов реакции свидетельствует о неполноте взаимодействия KInO_2 и H_2Se . Анализируя кривую нагревания ДТА продуктов реакции, авторы [39] высказали предположение о том, что при 483...507 К происходит плавление селена, при 677 К плавится эвтектический состав $\text{KInO}_2 + \text{KInSe}_2$, а при 896 К — соединение KInSe_2 .

Соединение KInSe_2 было синтезировано также сплавлением элементарных компонентов в стехиометрических количествах при температуре 1253 К [65]. Полученное вещество разлагается во влажном воздухе, а также в растворах кислот и щелочей. KInSe_2 кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами решетки $a = 0,8030 \pm 0,002$; $b = 0,8030 \pm 0,0002$; $c = 6,128 \pm 0,012$ нм, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \pm 0,5$; объем элементарной ячейки $3,9514$ нм³; $Z = 32$, $d_x = 4190$ кг/м³ и $d_z = 4090$ кг/м³.

Принимая во внимание тот факт, что обменная реакция между KInO_2 и H_2Se не обеспечивает получение однофазного KInSe_2 , а его синтез из элементарных компонентов затруднен вследствие высокой реакционной способности калия, сопровождающейся взрывом, в работах [27, 76] предложен способ синтеза KInSe_2 путем сплавления калия, In_2Se_3 и селена. Во избежание взаимодействия калия с воздухом все подготовительные операции проводили в камере, наполненной очищенным аргоном.

Методом ДТА установлен конгруэнтный характер плавления KInSe_2 при температуре 1211 ± 5 К. Исходя из этого, выращивание монокристаллов осуществляли направленной кристаллизацией расплава по методу Бриджмена–Стокбаргера. Монокристаллы KInSe_2 — желтого цвета с ярко выраженной спайностью и слоистой структурой, при комнатной температуре устойчивы на воздухе. Максимальные размеры монокристаллов

4×5×6 мм³. Рентгенофазовый анализ показал на однофазность образцов. Установлена триклинная сингония KInSe₂ с параметрами решетки: $a = 0,800$; $b = 0,800$; $c = 6,149$ нм, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; объем элементарной ячейки 3,935 нм³, а $Z = 32$. Плотность KInSe₂, рассчитанная по данным рентгеновских исследований, составляет 4210 кг/м³, а определенная пикнометрическим методом 4330 кг/м³ [76]. Эти значения согласуются с данными [65].

Количественным дифференциальным термическим методом анализа определены энтальпии и рассчитана энтропия плавления KInSe₂, которые соответственно равны 18,5±1,9 кДж·моль⁻¹ и 15,1±1,6 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Эти величины значительно меньше таковых для других соединений — аналогов типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ [72, 73, 110]. По-видимому, такая аномалия связана с особенностями кристаллической структуры и спецификой фазовых превращений при нагревании KInSe₂. Напомним, что кристаллы KInSe₂ обладают слоистой структурой. При этом энергия связи между атомами разных слоев намного меньше таковой внутри отдельного слоя, вследствие чего с повышением температуры связи между атомами разных слоев постепенно разрушаются, однако этот процесс термографически не фиксируется, так как он является фазовым переходом 2-го рода, т.е. энтальпия системы с повышением температуры изменяется постепенно. Нагрев до более высоких температур сопровождается разрушением отдельных слоев, что фиксируется на термограммах как эффект плавления вещества (1211 К) и соответствует фазовому переходу 1-го рода.

Таким образом, плавление KInSe₂ требует меньше затрат энергии, поскольку связи между отдельными слоями предварительно разрушены при более низких температурах. Поэтому энтальпия плавления KInSe₂ по абсолютной величине значительно меньше таковой у других соединений этого типа.

Для изучения свойств KInSe₂ использовали монокристаллические пластинки, полученные путем раскалывания кристаллов параллельно плоскости спайности (001). Монокристаллические образцы имели зеркальные поверхности, позволяющие исследовать микротвердость, оптические, электрические и фотоэлектрические свойства.

Микротвердость KInSe₂ при нагрузке 0,2 Н составляет

958 МПа. Область прозрачности монокристаллических образцов толщиной 0,2 мм исследована в диапазоне длин волн 0,25...1,1 мкм (рис. 21, а). Ширина запрещенной зоны, рассчитанная по краю оптического поглощения (0,46 мкм), при 293 К равна 2,68 эВ [76]. Крутизна линейной зависимости $T(\lambda)$ свидетельствует об участии прямых межзонных переходов в образовании края фундаментального поглощения кристаллов KInSe_2 . Детальный анализ показал, что длинноволновой участок поглощения формируется непрямыми оптическими переходами (с участием фононов). В полученном оптическом диапазоне примесных полос поглощения не обнаружено.

Электрические и фотоэлектрические свойства были изучены на тех же образцах, что и оптические. В качестве омических контактов использовали эвтектический сплав системы Ga—In. Удельная электропроводность кристаллов KInSe_2 составила $\sim 3 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (293 К).

В области спектра 0,4...1,0 мкм исследована фотопроводимость монокристаллических образцов KInSe_2 при 293 К.

Монохроматическое излучение направляли на естественную грань (001). Фоточувствительность (I_{ϕ}/I_T) составляет ~ 10 . Спектральное распределение фотопроводимости (рис. 21, б) имеет сложный характер. Кривая зависимости $I_{\phi}(\lambda)$ характеризуется интенсивным максимумом при $\lambda = 0,46 \text{ мкм}$ ($E_0 = 2,68 \text{ эВ}$) и широкой примесной полосой в спектральном ин-

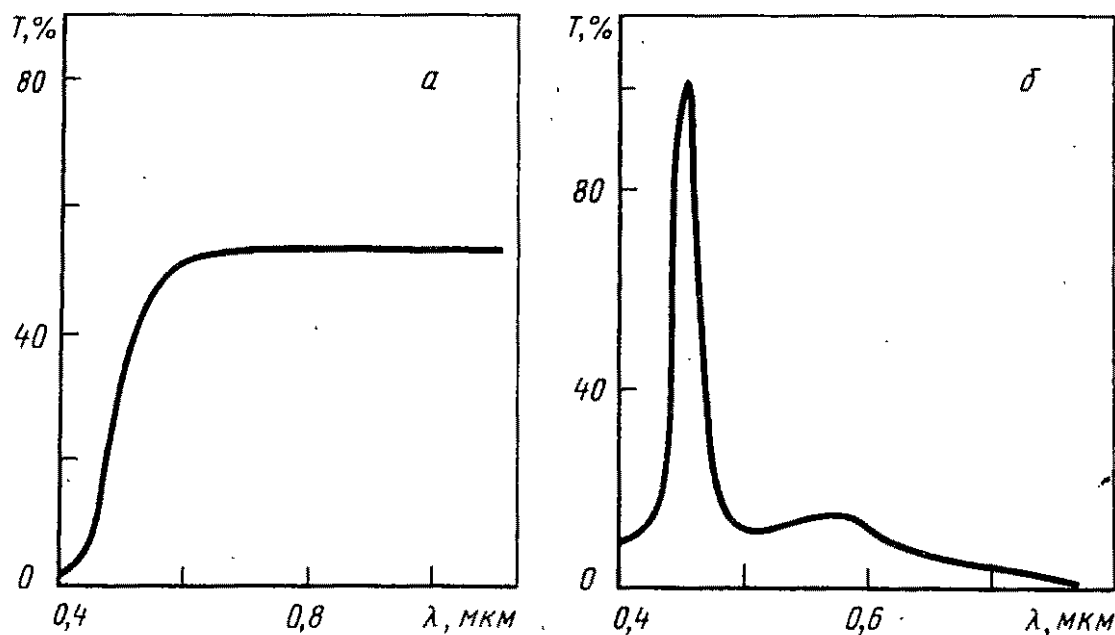


Рис. 21. Спектр пропускания (а) и фотопроводимость (б) монокристалла KInSe_2

тервале 0,52...0,65 мкм, максимум которой соответствует 0,58 мкм ($\Delta E = 2,13$ эВ). Совпадение значений энергий положения максимума фототока и ширины запрещенной зоны позволяет предположить, что упомянутый выше пик фототока формируется межзонными переходами, т.е. является максимумом собственной фотопроводимости кристаллов KInSe_2 . Симметричная форма пика фототока относительно максимума ($\lambda = 0,46$ мкм) показывает на участие прямых разрешенных фотопереходов типа валентная зона — зона проводимости в центре зоны Бриллюэна. Небольшая полуширина полосы собственной фотопроводимости ($\sim 0,025$ мкм) является признаком значительной крутизны изоэнергетических поверхностей в области экстремумов и, как следствие, невысоких значений эффективной массы свободных электронов.

Широкая примесная полоса фотопроводимости (см. рис. 21, б) связана с фотоионизацией глубоких примесных состояний, распределенных квазинепрерывно внутри запрещенной зоны. Природа глубоких примесных состояний обусловлена, по-видимому, дефектами в кристаллической решетке KInSe_2 либо нарушениями стехиометрического состава в процессе роста кристалла. Концентрация их незначительна [$< 10^{-4}$ % (ат.)], поскольку в спектрах оптического пропускания (см. рис. 21, а) они не обнаружены.

Исследование кристаллов KInSe_2 свидетельствует о резкой анизотропии их свойств, что обусловлено слоистостью структуры и анизотропией химической связи.

Измерение удельной электропроводности расплавов системы $\text{In}_2\text{Se}_3\text{—K}_2\text{Se}$ в широком температурном интервале осуществлено в [131]. Образцы готовили путем непосредственного сплавления рассчитанных количеств In_2Se_3 и K_2Se в среде аргона. In_2Se_3 получали из компонентов индия и селена сплавлением в среде аргона с последующей 2-ч выдержкой при 1273 К. K_2Se , использовавшийся в опытах, предварительно высушивали в вакууме. Для исследования готовили образцы, содержащие 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 % (мол.) K_2Se . Авторы работы констатируют, что электропроводность всех составов растет с повышением температуры по экспоненциальному закону. С повышением содержания K_2Se в расплаве электропроводность уменьшается [минимум соответствует 50 % (мол.) K_2Se], а затем наблюдается некоторое увеличение ее [максимум отвечает 70 % (мол.) K_2Se]. Изо-

термы электропроводности расплавов системы $\text{In}_2\text{Se}_3\text{--K}_2\text{Se}$ при разных температурах представлены на рис. 22 [131].

По мнению авторов [131], сущность влияния на электропроводность электроннопроводящего In_2Se_3 следует искать в частичном преобразовании природы химической связи полупроводника под влиянием гетерополярного K_2Se в сторону большей ионности связи, а следовательно, и большего проявления ионной проводимости.

Однако, анализируя результаты, представленные в работе [131], необходимо принять во внимание и факт наличия в концентрационном интервале 0...80% (мол.) K_2Se двух экстремальных точек на изотермах электропроводности расплавов системы, соответствующие 50 и 70% (мол.) K_2Se (рис. 22) [131].

Первая указывает на образование в системе $\text{In}_2\text{Se}_3\text{--K}_2\text{Se}$ соединения KInSe_2 , а вторая близка по составу 70% (мол.) K_2Se [более вероятно 66,7% (мол.) K_2Se], отвечает соединению $\text{K}_4\text{In}_2\text{Se}_5$. Эти соединения, по-видимому, отличаются не только составом, но и типом химической связи, а отсюда и кристаллической структурой.

Существование соединений KInSe_2 и $\text{K}_4\text{In}_2\text{Se}_5$ в расплаве свидетельствует о конгруэнтном характере их плавления. Для KInSe_2 это подтверждено экспериментально далее. Следуя изотермам электропроводности (рис. 22), температуры плавления KInSe_2 и $\text{K}_4\text{In}_2\text{Se}_5$ соответственно ниже 1173 и 1123 К. В то же время несколько большую температуру плавления KInSe_2 (1211 К), отмеченную нами ранее, можно объяснить более чистым продуктом синтеза, поскольку исходны-

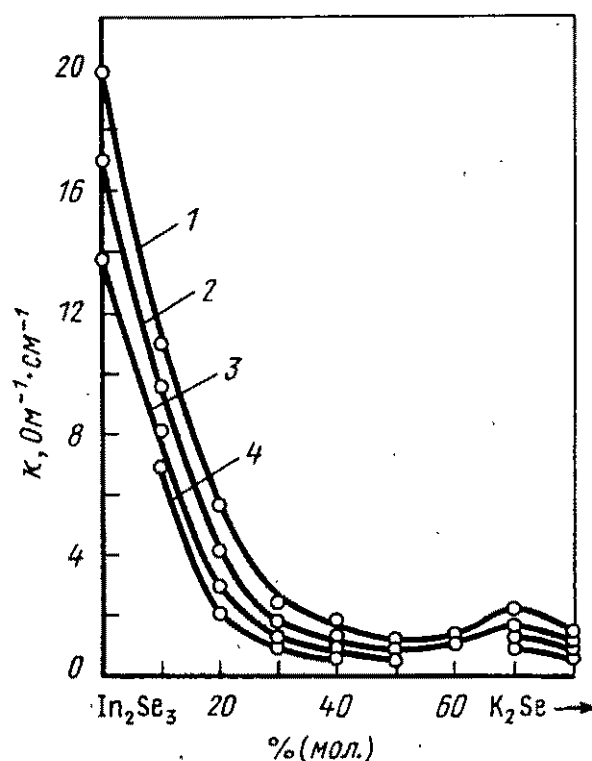


Рис. 22. Изотермы электропроводности расплавов системы $\text{In}_2\text{Se}_3\text{--K}_2\text{Se}$:
1 — 1273 К; 2 — 1223 К; 3 — 1173 К; 4 — 1123 К

ми компонентами для синтеза служили калий, In_2Se_3 и селен с содержанием примесей $<10^{-3}\%$ (ат.). Отсутствие на изотермах электропроводности других экстремальных точек является подтверждением того, что в системе $\text{In}_2\text{Se}_3\text{--K}_2\text{Se}$ других соединений с конгруэнтным характером плавления не существует. Однако при исследовании характера химического взаимодействия в системах $\text{Na}_2\text{C}_3^{\text{VI}}\text{--In}_2\text{C}_3^{\text{VI}}$ [69, 108] были обнаружены соединения состава $\text{NaIn}_3\text{C}_5^{\text{VI}}$ [25% (мол.) $\text{Na}_2\text{C}_3^{\text{VI}}$], разлагающиеся при плавлении или в твердой фазе. Следуя химической аналогии, можно предположить существование инконгруэнтно плавящегося соединения состава KIn_3Se_5 и в системе $\text{In}_2\text{Se}_3\text{--K}_2\text{Se}$. В подтверждение последнего свидетельствует резкий перегиб изотерм электропроводности при 25% (мол.) K_2Se (рис. 22).

Таким образом, в системе $\text{In}_2\text{Se}_3\text{--K}_2\text{Se}$ можно ожидать образования соединений KIn_3Se_5 , KInSe_2 и $\text{K}_4\text{In}_2\text{Se}_5$.

III.3. ТЕЛЛУРИДЫ ИНДИЯ – ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

III. 3.1. Система Li–In–Te

В тройной системе Li–In–Te по разрезу $\text{Li}_2\text{Te--In}_2\text{Te}_3$ обнаружено одно соединение состава LiInTe_2 .

Впервые соединение LiInTe_2 было синтезировано и получено в монокристаллическом виде в работах [27, 69, 88]. Синтез LiInTe_2 осуществляли путем сплавления лития, In_2Te_3 и теллура в количествах, необходимых для стехиометрического состава. Полученный продукт – черного цвета, устойчивый при комнатной температуре в сухом воздухе. ДТА установлено, что LiInTe_2 плавится конгруэнтно при 935 К, а кристаллизуется из расплава при 918 К. Указанное переохладение учитывалось при выращивании монокристаллов соединения LiInTe_2 направленной кристаллизацией расплава вертикальным вариантом метода Бриджмена–Стокбаргера. Были получены хрупкие, серого цвета с металлическим блеском монокристаллы размерами $5 \times 5 \times 10$ мм³, которые устойчивы на воздухе при комнатной температуре.

Рентгеновскими исследованиями установлено, что LiInTe_2 неизоструктурно с LiInS_2 или с LiGaS_2 . Микротвердость имеет значение 2231 МПа, а плотность, определенная экспериментально, составляет 5350 кг/м³. Удельное сопротивление

(293 К) равно $3 \cdot 10^8$ Ом·м. Фотопроводимость монокристаллических образцов исследована в области спектра 0,4...1,0 мкм. LiInTe_2 фоточувствителен ($I_{\text{ф}}/I_{\text{т}} \approx 10$). Спектральное распределение фотопроводимости приведено на рис. 23, а. На кривой зависимости $I_{\text{ф}}(\lambda)$ обнаружены интенсивный максимум при 0,85 мкм и примесная полоса в спектральном интервале 0,90...0,98 мкм. Интенсивный максимум кристаллов LiInTe_2 формируется межзонными переходами типа валентная зона — зона проводимости, $E_0 = 1,46$ эВ. Примесная полоса фотопроводимости связана с фотоионизацией глубоких примесных состояний, распределенных квазинепрерывно внутри запрещенной зоны. По относительному максимуму $\sim 0,93$ мкм примесной полосы $\Delta E = 1,33$ эВ.

Область прозрачности монокристаллических образцов LiInTe_2 толщиной 0,2 мм иллюстрирует рис. 23, б. Ширина запрещенной зоны, рассчитанная по краю оптического поглощения (0,85 мкм), совпадает с таковой, определенной по максимуму фотопроводимости и составляет $\Delta E = 1,46$ эВ (293 К). Крутизна линейной зависимости $T(\lambda)$ свидетельствует об участии прямых межзонных переходов в образовании края фундаментального поглощения кристалла LiInTe_2 . В изученном оптическом диапазоне примесных полос поглощения не обнаружено.

Кристаллическая структура LiInTe_2 описана в работе [132]. Показано, что LiInTe_2 кристаллизуется в структурном типе халькопирита с параметрами решетки $a = 0,6419$, $c = 1,2486$ нм [132, 133].

Авторы работ [133, 134] осуществляли синтез LiInTe_2

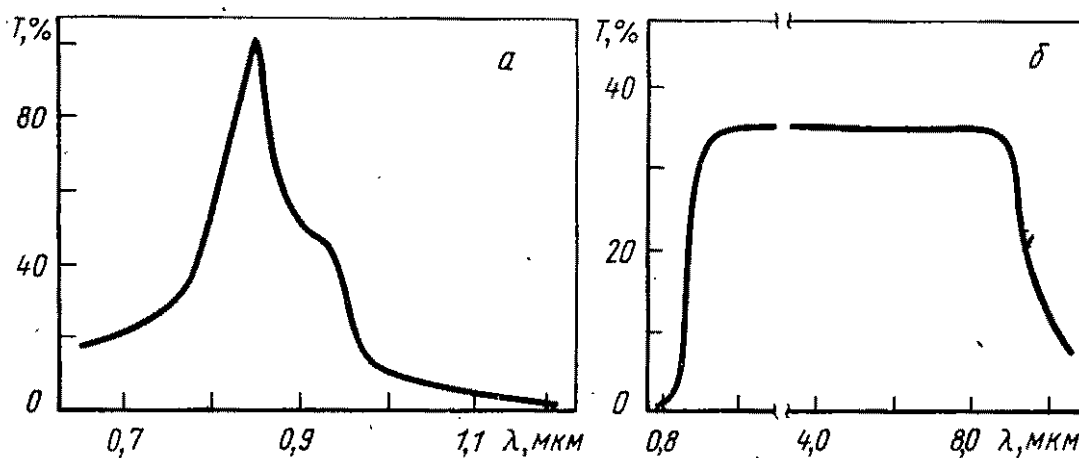


Рис. 23. Спектральное распределение фотопроводимости монокристалла LiInTe_2 (а) и его оптического прозрачности (б).

путем сплавления в вакууме 10^{-2} Па соответствующих элементарных компонентов, причем литий брали с избытком до 10 % (ат.). Исходную смесь загружали в графитовый тигель, помещенный в кварцевую ампулу, а затем вакуумировали до 10^{-2} Па. Синтез проводили в две стадии: сначала содержимое тигля нагревали со скоростью 20 К/ч до 750 К, выдерживали в течение 48 ч, а затем температуру повышали до 1275 К. Охлаждение до комнатной температуры проводили со скоростью 100 К/ч. На основании ДТА установлен конгруэнтный характер плавления LiInTe_2 (935 ± 5 К), что совпадает с данными работы [88].

Детальное рентгеноструктурное исследование кристаллов LiInTe_2 проведено в [133]. Уточнены параметры решетки: $a = 0,6398$, $c = 1,2460$ нм, пр.гр. $I42d$, $Z = 4$; $d_x = 3247$ кг/м³. Основные кристаллографические данные приведены в табл. 16, 17.

ИК-спектр отражения кристаллов LiInTe_2 в диапазоне 40...4000 см⁻¹ изучен в [133]. На основе анализа наблюдаемых полос сделан вывод о том, что связи Li-Te существенно слабее связей In-Te.

Методом ДСК для LiInTe_2 в интервале температур 200...550 К измерена теплоемкость C_p [111]. Экспериментальные данные проанализированы с позиций теории валентно-силового поля. Установлено, что C_p LiInTe_2 может быть

Т а б л и ц а 16. Координаты атомов и анизотропные коэффициенты ($U_{ij} \cdot 10^{-2}$, нм²) в структуре LiInTe_2

Атом	Позиция	X	Y	Z	U	U_{11}	U_{22}	U_{23}	U_{33}
Te	8	0,2441(1)	1/4	1/8	23(1)	27(1)	18(1)	24(1)	4(1)
In	4	0	0	1/2	22(1)	23(1)	11	21(1)	0
Li	4a	0	0	0	27(5)	28(8)	—	24(12)	0

Т а б л и ц а 17. Межатомные расстояния и углы между атомами в структуре LiInTe_2

Атомы	Расстояние между атомами, нм	Атомы, образующие углы	Угол, град.
Li-Te	0,27249(6)4x	Te-Li-Te	109,07(2)4x
In-Te	0,27692(6)4x	Te-In-Te	111,52(2)2x
Te-Li	0,27249(6)2x	In-Te-In	107,51(3)
Te-In	0,27682(6)2x	In-Te-Li	108,75(2)2x
			110,28(2)2x
			108,46(2)4x
			110,89(2)2x

выражена уравнением Лейбрида. Соответственно: $\theta_D(K) = 180$, $C_1 = -3,745 \cdot 10^{-3} K^{-1}$; $C_2 = 2,620 \cdot 10^{-5} K^{-2}$; $C_3 = -5,680 \cdot 10^{-8} K^{-3}$; $C_4 = 4,110 \cdot 10^{-11} K^{-4}$.

Термическое разложение в вакууме для $LiInTe_2$ исследовано методами ТГА–ДТГА и МСА в области температур до 1713 К при скоростях нагрева 5...20 К/мин [130]. Обнаружено, что $LiInTe_2$ разлагается в две стадии. На первой стадии испаряется Te, теллурид индия, в парах обнаруживается Li^+ ; на второй стадии испаряется Li_2Te .

III.3.2. Система Na–In–Te

До недавнего времени в тройной системе Na–In–Te было обнаружено лишь соединение состава $NaInTe_2$. Авторы работы [66] синтезировали $NaInTe_2$ взаимодействием элементарных компонентов в атмосфере аргона при максимальной температуре 1473 К. Установлено, что кристаллическая структура $NaInTe_2$ — производная от $TlSe$, пр.гр. $I4/mcm$, параметры решетки $a = 0,833$; $c = 0,727$ нм, объем элементарной ячейки $0,5045$ нм³, $Z = 4$; $d_3 = 4980$ кг/м³ и $d_x = 5160$ кг/м³. В кристаллической структуре трехвалентный катион In^{3+} характеризуется несколько искаженным тетраэдрическим окружением из атомов теллура, в то время как щелочной металл находится в окружении из восьми атомов теллура, образующих искаженную квадратную антипризму. Положения атомов в кристаллической структуре следующие: 4К в 4(a); 4In в 4(b); 8Te в 8(h) при $x = 0,180$. Фактор вероятности $R = 0,089$.

На основании анализа межатомных расстояний (табл. 18) авторы работы [66] указали на преобладание ковалентной составляющей связи в $NaInTe_2$.

Диаграмма состояния Na_2Te – In_2Te_3 изучена в интервале концентраций 0...50 % (мол.) Na_2Te [69, 108]. Сплавы исследуемой системы синтезировали из необходимых количеств In_2Te_3 и $NaInTe_2$, а In_2Te_3 из стехиометрических количеств элементарных индия и теллура. Соединение $NaInTe_2$ получали сплавлением рассчитанных количеств натрия, In_2Te_3 и теллура. Такой способ синтеза $NaInTe_2$ позволяет избежать взрывоопасности процесса, что весьма характерно при получении данного соединения из элементарных компонентов. Все подготовительные операции при синтезе во избежание взаи-

Таблица 18. Расстояния и углы между атомами в кристаллической структуре NaInTe_2

Атомы	Расстояние, нм	Атомы	Угол, град.-мин.
$\left. \begin{array}{l} \text{Na-Na} \\ \text{In-In} \end{array} \right\} = c/2$	0,363	$\text{Te}_2\text{-Na-Te}_4$	$82^\circ 54'$
$\text{Na-In} = a/2$	0,416	$\text{Te}_2\text{-Na-Te}_3$	$68^\circ 15'$
Te-Na	0,356	$\text{Te}_2\text{-Na-Te}_1$	$74^\circ 52'$
Te-In	0,279	$\text{Te}_2\text{-In-Te}_5$	$98^\circ 48'$
$\text{Te-Te}(d)$	0,433	$\text{Te}_2\text{-In-Te}_6$	$115^\circ 05'$
$\text{Te-Te}(e)$	0,399	$\text{Te}_5\text{-Te}_2\text{-Te}_6$	$63^\circ 15'$
$\text{Te-Te}(f)$	0,471	$\text{Te}_5\text{-Te}_6\text{-Te}_2$	$53^\circ 30'$
$\text{Te-Te}(g)$	0,424	$\text{Te}_2\text{-Te}_4\text{-Te}_3$	$52^\circ 10'$
—	—	$\text{Te}_2\text{-Te}_3\text{-Te}_4$	$69^\circ 00'$
—	—	$\text{Te}_3\text{-Te}_2\text{-Te}_4$	$58^\circ 50'$

модействия натрия с воздухом проводили в камере, заполненной очищенным аргоном или азотом.

Сплавы системы $\text{Na}_2\text{Te-In}_2\text{Te}_3$ отжигали при температуре 723 К. На основе ДТА и РФА сплавов построена диаграмма состояния $\text{Na}_2\text{Te-In}_2\text{Te}_3$ (рис. 24).

Система характеризуется наличием двух соединений: NaInTe_2 и NaIn_3Te_5 (последнее обнаружено впервые). Оба

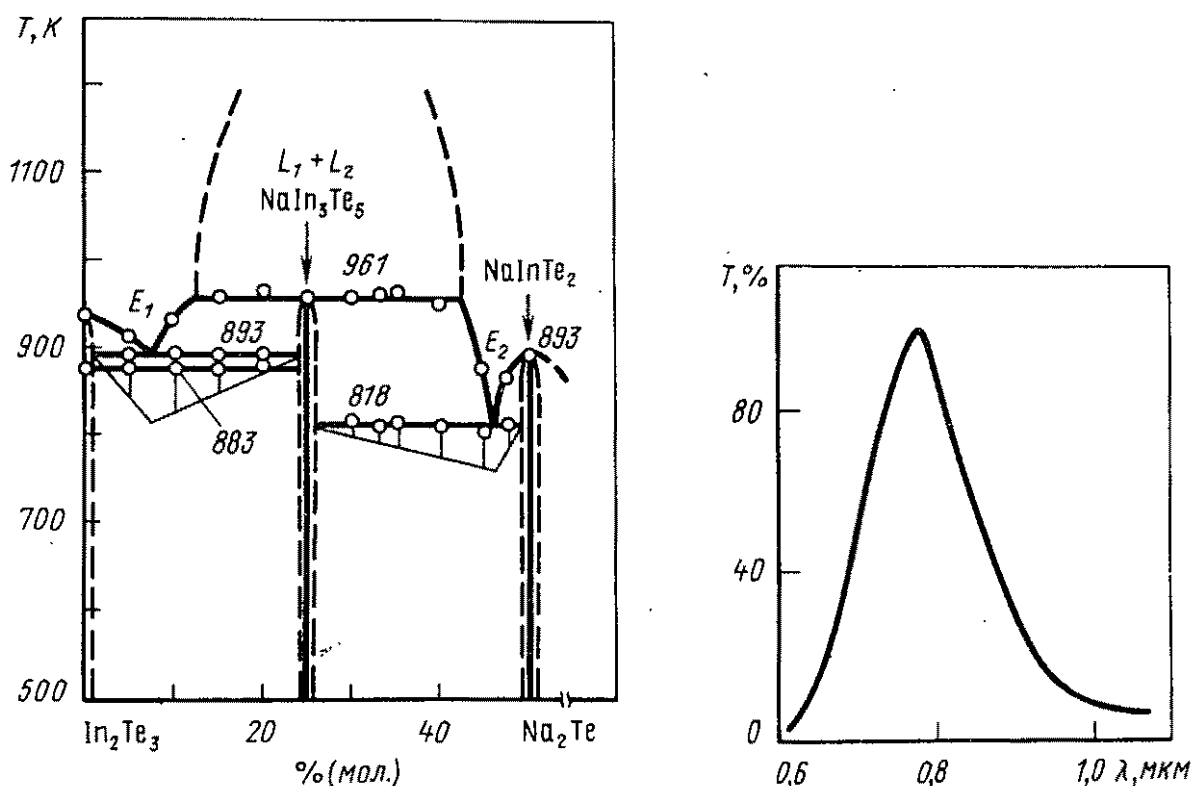


Рис. 24. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{Te-In}_2\text{Te}_3$

Рис. 25. Спектральное распределение фотопроводимости монокристалла NaInTe_2

соединения черного цвета с металлическим блеском, неустойчивы во влажном воздухе при комнатной температуре. Соединение NaInTe_2 плавится конгруэнтно при 893 К, а NaIn_3Te_5 образуется при температуре 961 К в результате синтетического процесса: $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \text{NaIn}_3\text{Te}_5$. Область расслаивания в жидком состоянии наблюдается в интервале концентраций 13...43 % (мол.) Na_2Te при температуре 961 К. Координаты эвтектик в системе отвечают следующим параметрам: 70 % (мол.) Na_2Te (893 К) и 46 % (мол.) Na_2Te (818 К). Области гомогенности существующих фаз ≤ 5 % (мол.). Для In_2Te_3 при температуре 883 К обнаружено полиморфное превращение, что согласуется с данными [29]. На основании построенной диаграммы состояния $\text{Na}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$, с учетом того что NaInTe_2 плавится конгруэнтно, путем направленной кристаллизации расплава методом Бриджмена–Стокбаргера выращены монокристаллические булы NaInTe_2 , состоящие из отдельных блоков размерами $4 \times 5 \times 5$ мм³ [27, 69]. Монокристаллы NaInTe_2 темно-серого цвета с металлическим блеском. При длительном хранении на воздухе (>5 сут) взаимодействуют с влагой воздуха. Соединение NaInTe_2 кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа – $I4/mst$. Периоды решетки: $a = 0,831$, $c = 0,722$ нм, объем элементарной ячейки равен $0,499$ нм³, $Z = 4$; $d_x = 5240$ кг/м³ и $d_z = 5390$ кг/м³. Эти результаты согласуются с данными [66].

Микротвердость для монокристаллических образцов, измеренная на грани (001), равна 1933 МПа. Удельное электрическое сопротивление для монокристаллических образцов NaInTe_2 при 293 К составляет 10^4 Ом·м.

Фоточувствительность образцов NaInTe_2 исследована в области спектра 0,40...1,1 мкм. При облучении световым потоком ($\lambda = 0,77$ мкм) наблюдался максимум фотопроводимости (рис. 25).

Отношение $I_\phi/I_T \sim 10$. Симметричная форма пика на кривой зависимости $I_\phi(\lambda)$ относительно максимума ($\lambda = 0,77$ мкм) свидетельствует об участии прямых разрешенных фотопереходов типа валентная зона – зона проводимости в центре зоны Бриллюэна.

Таким образом, упомянутый пик фототока формируется межзонными переходами, т.е. является максимумом собственной фотопроводимости кристаллов NaInTe_2 . Ширина запрещен-

ной зоны, рассчитанная по максимуму фотопроводимости, составляет 1,6 эВ. В исследуемом диапазоне примесных полюсов фотопроводимости не обнаружено.

III.3.3. Система К–In–Te

В литературе имеются сведения о получении и свойствах соединения KInTe_2 . Рентгеноструктурные исследования этого соединения проведены в работе [66]. Синтез KInTe_2 осуществляли путем взаимодействия элементарных компонентов в атмосфере аргона при максимальной температуре 1473 К. Кристаллическая структура KInTe_2 является производной от пр.гр. $I4/mst$; параметры решетки: $a = 0,852$ нм; $c = 0,739$ нм, объем элементарной ячейки $0,5364$ нм³, $Z = 4$, $d_3 = 4990$ кг/м³ и $d_x = 5070$ кг/м³. В структуре KInTe_2 атомы находятся в следующих позициях: 4 К в 4(a); 4In в 4(b); 8Te в 8(h) при $x = 0,177$. Фактор вероятности $R = 0,085$.

Атомы индия находятся в тетраэдрическом окружении атомов теллура, в то время как калий окружен восемью атомами теллура, образующими искаженную квадратичную антипризму. Расстояния и углы между атомами приведены в табл. 19.

На основании анализа межатомных расстояний авторы работы [66] указали на существенную долю ковалентной составляющей химической связи в KInTe_2 , равно как и для NaInTe_2 .

С целью исключения возможности взрыва ампул был пред-

Таблица 19. Расстояния и углы между атомами в кристаллической структуре KInTe_2

Атомы	Расстояние, нм	Атомы	Угол, град.-мин.
$\left. \begin{matrix} \text{K-K} \\ \text{In-In} \end{matrix} \right\} = c/2$	0,369	$\text{Te}_2\text{-K-Te}_4$	$81^\circ 50'$
		$\text{Te}_2\text{-K-Te}_3$	$68^\circ 20'$
$\text{K-In} = a/2$	0,426	$\text{Te}_2\text{-K-Te}_1$	$75^\circ 06'$
Te-K	0,364	$\text{Te}_2\text{-In-Te}_5$	$98^\circ 13'$
Te-In	0,282	$\text{Te}_2\text{-In-Te}_6$	$115^\circ 24'$
$\text{Te-Te}(d)$	0,444	$\text{Te}_2\text{-Te}_5\text{-Te}_6$	$63^\circ 25'$
$\text{Te-Te}(e)$	0,409	$\text{Te}_5\text{-Te}_6\text{-Te}_2$	$53^\circ 10'$
$\text{Te-Te}(f)$	0,477	$\text{Te}_2\text{-Te}_4\text{-Te}_3$	$52^\circ 40'$
$\text{Te-Te}(g)$	0,427	$\text{Te}_2\text{-Te}_3\text{-Te}_4$	$67^\circ 50'$
—	—	$\text{Te}_3\text{-Te}_2\text{-Te}_4$	$59^\circ 30'$

ложен способ синтеза KInTe_2 путем сплавления калия, In_2Te_3 и теллура [27, 69]. Методом Бриджмена–Стокбаргера получены монокристаллические булы KInTe_2 , состоящие из отдельных блоков размерами $4 \times 5 \times 8 \text{ мм}^3$. Монокристаллы KInTe_2 кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пр.гр. $I4/mcm$, периоды решетки следующие: $a = 0,857 \text{ нм}$, $c = 0,732 \text{ нм}$. Объем элементарной ячейки $0,538 \text{ нм}^3$, $Z = 4$. Рассчитанная по данным рентгеновских исследований плотность составляет $d_x = 5060 \text{ кг/м}^3$, а определенная экспериментально $d_3 = 4790 \text{ кг/м}^3$. ДТА установлен конгруэнтный характер плавления KInTe_2 при температуре 965 К . Микротвердость монокристаллических образцов на грани (001) равна 1177 МПа , а удельное сопротивление $30 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ (293 К). Фоточувствительность в области спектра $0,40 \dots 1,0 \text{ мкм}$ при 293 К не обнаружена.

Глава IV. СЛОЖНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ ТАЛЛИЯ – ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

IV.1. СУЛЬФИДЫ ТАЛЛИЯ – ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

IV.1.1. Система Na-Tl-S

В тройной системе Na-Tl-S разрез $\text{Na}_2\text{S-Tl}_2\text{S}_3$ не исследован и сведения о существовании соединения NaTlS_2 в литературе отсутствуют. В рассматриваемой тройной системе изучен только разрез $\text{Na}_2\text{S-Tl}_2\text{S}$ [117, 135, 136].

На основе графического анализа изотерм электропроводности расплавов системы $\text{Na}_2\text{S-Tl}_2\text{S}$ [135] и оценки соотношения между вкладом в проводимость жидкого сульфида таллия высказано предположение об относительно слабом химическом взаимодействии между компонентами этой системы. К аналогичным выводам пришли и авторы работ [117, 136] при изучении фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{S-Tl}_2\text{S}$ методами ДТА, РФА и микроскопического анализа (рис. 26). Синтез

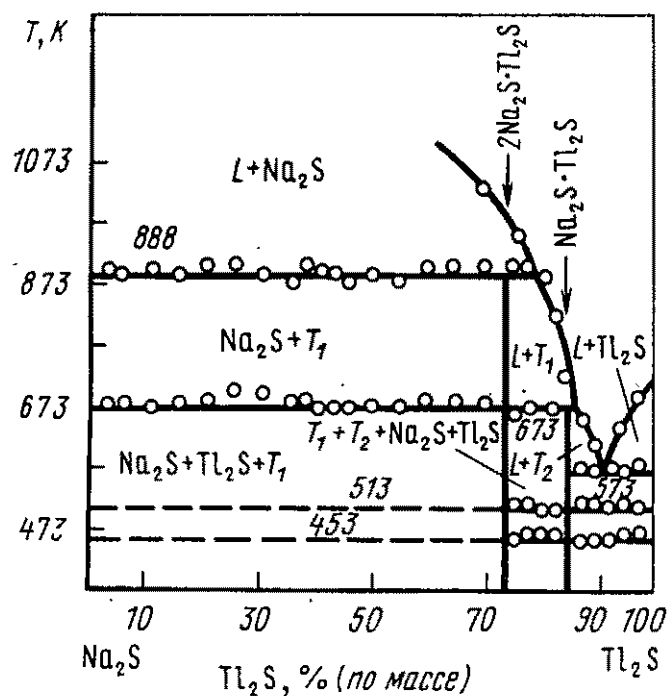


Рис. 26. Диаграмма состояния системы Na₂S—Tl₂S [136]

сплавов для исследования системы осуществляли сплавлением сульфидов таллия (I) и натрия. В системе обнаружены две промежуточные фазы составов 2Na₂S·Tl₂S и Na₂S·Tl₂S, которые неустойчивы и при плавлении размягчаются.

В отраженном свете фаза 2Na₂S·Tl₂S имеет серый цвет с интенсивными оранжево-желтыми внутренними рефлексами. Отражательная способность — низкая, на воздухе фаза быстро тускнеет, покрывается землянистым налетом. Кристаллы тиосоли имеют пластинчатый габитус. В иммерсионных препаратах зерна 2Na₂S·Tl₂S имеют неправильную или призматическую форму, яркой зеленовато-желтой окраски.

Индицирование рентгенограммы этого соединения при хорошем совпадении экспериментальных и вычисленных данных дает гексагональную сингонию с параметрами решетки $a = 1,572$ нм, $c = 0,894$ нм, однако, по данным кристаллооптического анализа это соединение является двуосным, т.е. предполагается более низкая сингония.

Соединение 2Na₂S·Tl₂S кристаллизуется из расплава по перитектической реакции при 888 ± 5 К. Взаимодействуя с атмосферной влагой, оно за ~4 ч образует новое соединение 2Na₂S·Tl₂S· n H₂O кубической сингонии с параметром решетки $a = 1,2815$ нм.

Фаза Na₂S·Tl₂S отличается от 2Na₂S·Tl₂S более высокой отражательной способностью и представлена кристаллами призматической формы размером до 0,3 мм. В полированных шлифах фаза зеленовато-серая с отчетливыми серо-дымными тонами. Анизотропия сильная с зеленоватым эффектом. Рефлексы красные. В иммерсионных препаратах фаза ярко-красная, анизотропная, с плеохроизмом от ярко-красного

до красно-оранжевого, погасание прямое. Соединение кристаллизуется из расплава по перитектической реакции при температуре 673 ± 5 К. С исходным сульфидом таллия образует эвтектику, характеризующуюся температурой затвердевания 573 ± 5 К и содержанием 91 % Tl_2S .

Сплавы системы, содержащие <73 % Tl_2S , состоят из смеси Na_2S , Tl_2S и $2Na_2S \cdot Tl_2S$. Авторы предполагают, что соединение $2Na_2S \cdot Tl_2S$ при охлаждении частично диссоциирует, в результате чего в сплавах кроме $2Na_2S \cdot Tl_2S$ присутствуют и исходные сульфиды. Изотерма при 698 К отнесена к этому превращению.

Сплавы системы, содержащие 75...85 % Tl_2S , состоят из двух описанных тиосолей. Наряду с этим отмечено присутствие сульфидов натрия и таллия. При концентрациях >85 % Tl_2S в сплавах наблюдали смесь тиосоли $Na_2S \cdot Tl_2S$ и Tl_2S .

IV.1.2. Система K—Tl—S

В тройной системе K—Tl—S авторами работы [120] обнаружено одно соединение $KTlS_2$. Синтез соединения осуществляли следующим образом: смесь $TlCl$ с большим избытком K_2CO_3 тщательно перемешивали с порошком серы и сплавляли при 1073 К в атмосфере аргона. Расплав охлаждали водой, а нерастворимый $KTlS_2$ отфильтровывали при температуре 383 К и высушивали. Полученные кристаллы $KTlS_2$ коричнево-красного цвета с золотистым блеском. Установлено, что $KTlS_2$ кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки: $a = 1,586$, $b = 1,116$ и $c = 1,112$ нм, $\beta = 102^\circ$; $d_z = 4470$ кг/м³ и $d_x = 4250$ кг/м³. По мнению авторов [120], кристаллическая структура $KTlS_2$ близка к структурному типу $KFeS_2$.

IV.1.3. Система Rb—Tl—S

В тройной системе Rb—Tl—S описано одно соединение состава $RbTlS_2$ [120], которое получали сплавлением $TlCl$ с избытком Rb_2CO_3 и серы в муфельной печи в атмосфере аргона при 1073 К. В кристаллическом виде соединение $RbTlS_2$ красно-коричневого цвета с золотистым отблеском. Установлена моноклинная симметрия элементарной ячейки. Кристаллическая структура $RbTlS_2$ близка к структурному типу

KFeS₂. Параметры решетки следующие: $a = 1,589$, $b = 1,107$ и $c = 1,130$ нм, $\beta = 101^\circ$; $d_3 = 4790$ кг/м³ и $d_x = 4820$ кг/м³.

IV.1.4. Система Cs—Tl—S

В работе [120] приведены сведения о получении и исследовании кристаллографических свойств CsTlS₂. Синтез CsTlS₂ осуществляли аналогично KtIS₂ и RbtIS₂. В качестве исходных компонентов использовали TlCl, Cs₂CO₃ и серу. Максимальная температура синтеза 1073 К.

CsTlS₂ — коричнево-красного цвета с золотистым блеском, обладает моноклинной сингонией, параметры решетки: $a = 1,599$, $b = 1,132$ и $c = 1,138$ нм, $\beta = 100^\circ$. Плотность, определенная на основании рентгеновских данных, составляет 5250 кг/м³ и согласуется с таковой, определенной экспериментально пикнометрическим методом (5180 кг/м³). Аналогично KtIS₂ и RbtIS₂, кристаллическая структура CsTlS₂ близка к структуре KFeS₂. Других соединений в тройной системе Cs—Tl—S не обнаружено.

IV.2. СЕЛЕНИДЫ ТАЛЛИЯ — ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

IV.2.1. Система Na—Tl—Se

В тройной системе Na—Tl—Se при сплавлении натрия, таллия и селена в атмосфере аргона не удалось получить соединения типа $A^I B^{III} C^{VI}_2$. Были выделены фазы переменного состава $(Na_x Tl_{1-x})TlSe_2$, где $0 \leq x \leq 0,47$ [65]. Полученные фазы — черного цвета с металлическим блеском, разлагаются во влажном воздухе, а также в растворах кислот и щелочей. Рентгеноструктурные исследования показали, что фаза состава $(Na_{0,47} Tl_{0,53})TlSe_2$ изоструктурна TlSe, обладает тетрагональной сингонией, пр.гр. $I4/mcm$, параметры решетки $a = 0,796 \pm 0,002$ и $c = 0,694 \pm 0,002$ нм. Объем элементарной ячейки равен $0,4397$ нм³, $d_x = 0,7270$ кг/м³, $Z = 4$. Структура состоит из бесконечных цепочек, вытянутых вдоль оси c , образованных тетрадрами $[TlSe_4]$, которые связаны общими ребрами. Одновалентные катионы натрия расположены между цепочками таким образом, что атомы Se об-

разуют вокруг них тетрагональную антипризму. В кристаллической структуре атомы находятся в следующих позициях: 4Na/Tl статистически в 4(a); 4Tl в 4(b); 8Se в 8(h) при $x = 0,1805(6)$. Фактор вероятности $R = 0,121$.

Расстояния между атомами в кристаллической структуре $(\text{Na}_{0,47}\text{Tl}_{0,53})\text{TlSe}_2$ следующие:

Атомы	Na—Se	Tl—Se	Se—Se(1)	Se—Se(2)	Se—Se(3)	Se—Se(4)
Расстояние, нм	0,339	0,269	0,413	0,380	0,450	0,406

Соединения другого типа в системе Na—Tl—Se не выявлены.

IV.2.2. Система K—Tl—Se

При сплавлении калия, таллия и селена с целью синтеза KTlSe_2 были получены фазы переменного состава $(\text{K}_x\text{Tl}_{1-x})\text{TlSe}_2$ (где $0 < x \leq 0,56$) черного цвета с металлическим блеском [65]. При хранении во влажном воздухе разлагаются, равно как и в растворах кислот и щелочей. Фаза состава $(\text{K}_{0,56}\text{Tl}_{0,44})\text{TlSe}_2$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пр.гр. $I4/mst$, параметры решетки $a = 0,8030 \pm 0,002$ и $c = 0,704 \pm 0,002$ нм. Объем элементарной ячейки равен $0,4539 \text{ нм}^3$, число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 4$, $d_x = 6930 \text{ кг/м}^3$. Кристаллическая структура изоструктурна TlSe. Атомы в структуре находятся в позициях: 4K/Tl (статистически) в 4(a); 4Tl в 4(b); 8Se в 8(h) при $x = 0,1795(7)$. Фактор вероятности $R = 0,135$. В кристаллической структуре атомы Tl(III) образуют тетраэдры $[\text{TlSe}_4]$, связанные общими ребрами и вытянутые в бесконечные цепочки вдоль оси c . Одновалентные катионы калия расположены между цепочками таким образом, что атомы селена образуют вокруг них тетрагональную антипризму. Координационное число Tl(III) по отношению к селену равно 8.

Расстояния между атомами в кристаллической структуре $(\text{K}_{0,56}\text{Tl}_{0,44})\text{TlSe}_2$ следующие:

Атомы	K—Se	Tl—Se	Se—Se(1)	Se—Se(2)	Se—Se(3)	Se—Se(4)
Расстояние, нм	0,344	0,269	0,417	0,387	0,455	0,408

В тройной системе K—Tl—Se других фаз не выявлено.

МЕДИ (СЕРЕБРА)

V.1. СУЛЬФИДЫ ГАЛЛИЯ – МЕДИ (СЕРЕБРА)

V.1.1. Система Cu–Ga–S

Соединение CuGaS_2 синтезировано многими авторами сплавлением элементарных компонентов в стехиометрических количествах Ga_2S_3 с Cu_2S в эвакуированных или заполненных инертным газом кварцевых ампулах при температурах $>1073\text{ K}$ [28, 44...62, 137]. Оригинальный способ получения соединения CuGaS_2 при температуре, не достигающей плавления, приведен в работе [55]. Образец приготавливали из порошкообразных элементов путем прессования. Полученные таблетки в откачанных и запаянных ампулах нагревали со скоростью 15 град/ч до 1073 K. После 48-ч выдержки образцы охлаждали в течение 24 ч до комнатной температуры. Химическим и рентгенографическим методами показано [137], что прокаливание смесей состава $\text{Cu}:\text{Ga}:\text{S} = 1:1:2$ в интервале температур 1070...1370 K приводит к образованию нескольких фаз, отличающихся количественным содержанием катионов. В зависимости от условий синтеза двойной сульфид меди и галлия имеет дефицит одного из металлов и содержит в избытке сульфидную серу.

В работах [46, 48, 52...54, 78, 90, 138] методом ХТР получены монокристаллы CuGaS_2 . В качестве транспортирующего агента использовали иод (концентрация 5 мг/см³). Температура в зоне реакции составляла 1223...1273 K, а в зоне кристаллизации – 1213...1243 K. Аналогичным методом при более низких температурах (1073–973 K) в течение 3 сут монокристаллы CuGaS_2 с окраской от светло-желтой до темно-коричневой получены в [59]. В работе [138] показано, что система пар – жидкость – кристалл играет главную роль в процессе роста монокристаллов CuGaS_2 методом ХТР; CuI при этом составляет жидкую фазу.

Процессы получения кристаллов CuGaS_2 путем медленного охлаждения расплава со скоростью 1...5 град/ч описаны в работах [45, 48, 58, 78]. Приводятся разновидности крис-

таллов в зависимости от технологических условий роста [45]. В одном из вариантов они получены в результате 200-ч отжига смеси меди, галлия и серы в вакууме при 1273...1323 К в кварцевых ампулах, помещенных в вертикальную трубчатую печь сопротивления с определенным температурным градиентом. После отжига образцы охлаждали вместе с печью со скоростью 1...5 град/ч до комнатной температуры. Анализ кристаллов осуществляли с помощью оптической микроскопии и рентгенографии. Во всех полученных образцах наблюдали три различных участка [45]. Нижний конец представлял собой поликристаллический участок с крупными включениями, по составу близкими к стехиометрии; далее следовали черные участки, содержащие небольшие темно-зеленые включения. В верхней части были наблюдали образование монокристаллических пластинок CuGaS_2 толщиной 0,1...0,5 мм с незначительными отклонениями от направления [112].

Авторы работы [61] находят, что фаза состава $\text{Cu}_{0,88}\text{Ga}_{1,04}\text{S}_2$ оранжевого цвета, а близкие к стехиометрическому составу — более темные. О получении кристаллов CuGaS_2 размерами $15 \times 2 \times 1$ мм³ сообщается в [50].

Процессы получения монокристаллов CuGaS_2 из расплавов свинца и олова описаны в [44, 47, 139]. С этой целью в [47, 139] исследована T - X -фазовая диаграмма бинарного разреза CuGaS_2 - M четверной системы Cu-Ga-S-M ($M = \text{Sn, Pb}$). Показано, что в обеих системах кристаллизация CuGaS_2 происходит во всем интервале составов. Кристаллы выращивали в запаянных кварцевых ампулах. Первоначально исходную шихту нагревали до температуры, превышающей температуру ликвидуса на 50 К, а затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью 2...10 град/мин. Из растворов олова растут стержнеобразные, оранжевые кристаллы с грубой поверхностью; из растворов свинца — хорошо ограниченные пластинки или иглы, желтоватые, коричневые или черные. Наибольшие кристаллы получены при скорости охлаждения <10 град/ч с максимальными размерами $3 \times 2 \times 1$ мм³. Доминирующие грани — (101) и (112). Этот способ позволяет получить монокристаллы CuGaS_2 при температурах значительно ниже температуры плавления соединения, однако во всех случаях кристаллы содержат примеси растворителя.

В работе [49] обращено внимание на то, что кристаллы

CuGaS₂, выращенные из газовой фазы, имеют более совершенную структуру, чем кристаллы, полученные двухтемпературным методом.

Соединение CuGaS₂ устойчиво на воздухе, нерастворимо в воде, взаимодействует с минеральными кислотами, разлагается [29]. Оно кристаллизуется в халькопиритной структуре [28, 55, 56, 60, 62, 140...142] с параметрами тетрагональной решетки (298 К): $a = 0,534741$ и $c = 1,047429$ нм, пр.гр. $I42m$, $Z = 4$; $d_3 = 4450$ кг/м³ и $d_x = 4377$ кг/м³ [56]. Фактор вероятности $R = 0,029$ для 984 отражений. При определении кристаллической структуры CuGaS₂ в качестве исходной модели служила структура AgGaS₂, в которой атом Ag находится в 000, Ga — в 001/2, S — в $X \frac{1}{4} \frac{1}{8}$ с $X(\text{выч}) = \frac{1}{2} - \left(\frac{1}{4} \sqrt{2}\right)(c^2/a^2 - 2)^{1/2}$ (X задан правильным тетраэдром атомов Ga). Установлено, что кристаллы с координатами $X = 0,2593$ являются нестехиометрическими, что значительно искажает тетраэдр на основе Ga. Нестехиометрическая фаза отвечает составу Cu_{0,981}Ga_{1,012}S₂ с плотностью $d_3 = 4379$ кг/м³ [56].

Межатомные расстояния и углы в структуре CuGaS₂ приведены в табл. 20.

По данным [60], CuGaS₂ не плавится вплоть до 1473 К. Согласно данным [48], максимум температуры плавления для CuGaS₂ отвечает составу 21% (ат.) Cu, 25% (ат.) Ga и 53% (ат.) S.

По результатам количественного ДТА на микротермоанализаторе СЕТАРАМ температура плавления CuGaS₂ составляет 1523±2 К [143]. Энтальпия плавления равна 50,6±10,1 кДж/моль, а энтропия плавления 33,6±6,8 Дж/(моль·К).

Таблица 20. Расстояния и углы между атомами в кристаллической структуре CuGaS₂

Связи	Расстояние, нм	Связи	Угол, град.
Cu—S	0,2312	S—Cu—S(1)	111,0
Ga—S	0,2288	S—Cu—S(2)	108,7
S—S(1)	0,3728	S—Ga—S(1)	109,1
S—S(2)	0,3757	S—Ga—S(2)	110,2
S—S(3)	0,3811	Cu—S—Cu	108,1
—	—	Ga—S—Ga	109,8
—	—	Cu—S—Ga(1)	108,9
—	—	Cu—S—Ga(2)	110,6

Микротвердость CuGaS_2 на плоскости (112) при нагрузке 0,1...0,2 Н равна 4,22 ГПа [32].

В работах [144..146] исследовано термическое расширение решетки CuGaS_2 . Показан анизотропный характер расширения с сильными изменениями вдоль оси a и относительно слабыми вдоль оси c . Коэффициент линейного расширения существенно меняется вплоть до температуры 400 К [145].

В работах [58, 147] при исследовании электрических свойств CuGaS_2 установлено, что образцы имеют проводимость p -типа, а удельное электрическое сопротивление при комнатной температуре составляет $>10^4$ Ом·м. Величина электросопротивления полученных образцов меняется от состава к составу. Так, при отжиге CuGaS_2 в течение 72 ч в атмосфере серы при максимальном давлении и температуре 973 К удельное электросопротивление уменьшается до $4 \cdot 10^{-3}$ Ом·м [58]. Все попытки получить CuGaS_2 n -типа проводимости не увенчались успехом. Авторы работы [46] обнаружили, что отжиг образцов на воздухе при температуре 423...473 К увеличивает проводимость в 100...1000 раз, а отжиг в вакууме сопровождается увеличением удельного сопротивления. При температурах <110 К порог фотолюминесценции наблюдали в области 2,25...2,30 эВ. Детально фотопроводимость CuGaS_2 исследована в работах [46, 148]. Показано, что при низких температурах фоточувствительность увеличивается. Спектр поглощения для монокристаллической пластинки толщиной 0,63 мм (рис. 27) при комнатной температуре приведен в работе [61].

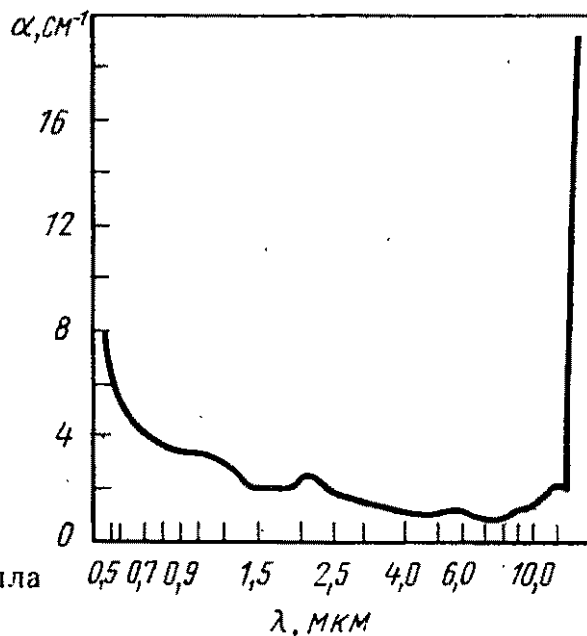


Рис. 27. Спектр поглощения кристалла CuGaS_2 .

Область поглощения находится в интервале 0,55...13,0 мкм [61, 149]. Ширина запрещенной зоны, по данным [59, 61, 149], составляет 2,44 эВ.

Кристаллы CuGaS_2 обладают двулучепреломлением [59, 61]. Показатель преломления для обыкновенной волны (n_o) меняется от 2,7630 до 2,3999 при длинах волн от 0,55 до 13 мкм, а для необыкновенной волны (n_e) от 2,7613 до 2,4121 в диапазоне 0,55...11,50 мкм. Коэффициент нелинейной восприимчивости d_{36} составляет $14,5 \cdot 10^{-12}$ м/В.

Кристаллы CuGaS_2 являются перспективными материалами для целей нелинейной оптики в инфракрасном диапазоне оптического спектра.

В системе $\text{CuGaS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ на основе данных рентгенографического и микроструктурного анализов установлено [60] существование твердых растворов в интервале концентраций 0...10 % (мол.) Ga_2S_3 с тетрагональной решеткой халькопирита на основе CuGaS_2 ; 55...80 % (мол.) Ga_2S_3 — твердых растворов на основе упорядоченной фазы CuGa_3S_8 ; 95...100 % (мол.) Ga_2S_3 — твердых растворов с гексагональной решеткой типа вюрцита на основе Ga_2S_3 .

В работе [150] в системе $\text{Cu}_2\text{S--Ga}_2\text{S}_3$ обнаружено существование фазы CuGa_3S_5 . Это соединение кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 1,490$ и $c = 1,790$ нм; $Z = 16$; $d_3 = 3400$ кг/м³ и $d_x = 3360$ кг/м³. Микротвердость фазы CuGa_3S_5 равна 4130 МПа.

Рентгенографическое исследование фаз, образующихся в системе Cu--Ga--S [137], показало, что двойной сульфид меди и галлия отвечает составу $\text{Cu}_{1\pm x}\text{GaS}_{2+y}$, где $|+x| \leq 0,05$; $0,0 \leq y \leq 0,18$; $|-x| \leq 0,16$. При охлаждении смесей, содержащих >64 % (мол.) Ga_2S_3 , и прокаливании их до 1070 К авторы работы [137] наблюдали разгерметизацию ампул, а нагревание до более низких температур (1070 К) не приводило к образованию однофазных спеков. Рентгенофазовым анализом установлено, что в полученных при 1070 К спеках содержится CuGa_2S_3 , Ga_2S_3 и GaS . Количество GaS увеличивается с ростом в исходной смеси концентрации галлия.

Соотношение катионов в CuGaS_2 зависит в основном от температурных условий синтеза [48, 137]. Фазы, содержащие избыток сульфида меди [54,3...58,7 % (мол.)], темно-коричневого, а близкие к стехиометрии [50,5 % (мол.)] —

светло-оранжевого цвета. Монокристаллы того же состава – игольчатого габитуса, красного цвета. Определяющими факторами при синтезе CuGaS_2 стехиометрического состава являются: время нагревания смеси при температуре ≥ 1370 К, скорость охлаждения образца и избыточное содержание серы.

V.1.2. Система Ag–Ga–S

Синтезу соединения AgGaS_2 посвящены многочисленные работы [23, 26, 28, 48, 49, 92, 151, 152]. В [23, 152] для этой цели стехиометрические количества серебра и галлия помещали в графитовую лодочку, размещенную в одном конце откачанной длинной кварцевой ампулы, а необходимое количество серы, предварительно сплавленной в вакууме, отгоняли в ее противоположный конец. Затем ампулу помещали в двухзонную печь (1373 и 723 К) так, что сера, находящаяся в холодной зоне, обладала давлением паров $1,01 \cdot 10^3$ Па. Контролируемую реакцию между металлическими компонентами и серой осуществляли до полного ее переноса (в течение 8 ч). Затем ампулу с расплавленным веществом охлаждали до комнатной температуры, а продукт реакции с целью очистки перегружали в другую ампулу. Очистку синтезированного AgGaS_2 осуществляли направленной кристаллизацией расплава со скоростью 0,5 мм/ч. Выделившаяся в верхней части образца черная фаза, отделялась от основного слитка желтого цвета, а основная масса перегружалась в предварительно подготовленную графитизированную кварцевую ампулу. После этого направленную кристаллизацию повторяли в том же режиме. Полученные таким способом монокристаллические булы не содержали трещин и двойников, были одного цвета во всем объеме. Однако оптическое качество монокристаллов изменялось от опыта к опыту с большей частотой полупрозрачных, чем прозрачных монокристаллических булы.

Монокристаллы выращивали методом Бриджмена–Стокбаргера в графитизированных двойных кварцевых ампулах. Для этого использовали шихту с избыточным содержанием Ag_2S [$\sim 1\text{--}2\%$ (мол.)], что значительно улучшало оптическое качество кристаллов AgGaS_2 [20]. В процессе выращивания монокристаллов градиент температуры в зоне кристаллизации изменяли от 2 до 6 град/мм, а скорость перемещения фронта кристаллизации – от 0,1 до 0,5 мм/ч. Таким образом были

получены монокристаллы диаметром 10 и длиной 20 мм. В работах [26, 83] синтез AgGaS_2 проводили сплавлением предварительно очищенных элементарных компонентов в эвакуированных двойных кварцевых ампулах, помещенных в наклонно расположенную печь таким образом, чтобы часть ее (40...60 мм) находилась вне печи. Затем непрерывно вращающуюся ампулу медленно погружали в предварительно нагретую до 1343...1373 К печь. Рост монокристаллов осуществляли методом Бриджмена—Стокбаргера в двойных кварцевых ампулах (внутренние стенки ампулы, контактирующие с исходными компонентами, графитизировали). Для роста использовали шихту с избыточным содержанием Ag_2S . Градиент температуры в зоне кристаллизации составлял 2...6 град/мм, а скорость перемещения фронта кристаллизации 0,15...0,45 мм/ч. Были получены монокристаллы AgGaS_2 хорошего оптического качества, из которых вырезали ориентированные элементы размерами $10 \times 10 \times 15$ мм³.

Главными технологическими недостатками описанных способов роста являются необходимость графитизации стенок ростовых контейнеров (во избежание взаимодействия расплава с кварцем при непосредственном контакте) и применение двойных ампул для предохранения от окисления кристаллов в процессе их охлаждения, ввиду возможности разгерметизации ростовых контейнеров, из-за различия коэффициента термического расширения AgGaS_2 в различных кристаллографических направлениях.

В связи с этим нами была исследована возможность (по аналогии с AgGaSe_2 [86]) выращивания монокристаллов AgGaS_2 путем направленной кристаллизации расплава (содержащего избыток AgS) на специально ориентированных затравках. Этот способ исключает из технологического процесса графитизацию ростовых ампул и применение защитных кварцевых чехлов. Он состоит из следующих стадий:

- 1) глубокая очистка и анализ исходных компонентов;
- 2) синтез и термографический анализ исходного AgGaS_2 ;
- 3) рентгеновская ориентация кристаллов AgGaS_2 , изготовление затравок;
- 4) подготовка ростовых кварцевых ампул;
- 5) закрепление затравки в капиллярной части ростового контейнера, загрузка исходного AgGaS_2 ;
- 6) вакуумирование и запайка ростовых ампул;

7) осуществление процесса оплавки затравки и наращивание монокристалла. Охлаждение кристалла и вскрытие ампулы.

Для изготовления затравки механическим путем вдоль оптической оси с кристалла AgGaS_2 вырезали брусочки в виде параллелепипедов размерами $3 \times 3 \times 16$ или $2 \times 2 \times 18 \text{ мм}^3$ (в зависимости от диаметра капиллярной части ростовых ампул). Затравку тщательно промывали, сушили, а затем фиксировали в донной части ампулы. Желательно, чтобы оптическая ось затравки с отклонялась от продольной оси ростовой ампулы не более чем на $25\text{--}30^\circ$. В противном случае в процессе кристаллизации расплава возможно растрескивание ампулы. Затем загружали тонкоизмельченную шихту AgGaS_2 , содержащую избыток (по отношению к стехиометрии) Ag_2S . Ампулу вакуумировали, запаивали и помещали в двухзонную ростовую печь таким образом, чтобы большая часть затравки ($10\text{--}12 \text{ мм}$) находилась ниже температуры кристаллизации расплава AgGaS_2 . Остальная часть ($4\text{--}6 \text{ мм}$) вместе с поликристаллической шихтой AgGaS_2 размещается в зоне с температурой $1323\text{--}1343 \text{ К}$. При этом шихта и часть затравки плавятся. Оплавление затравки, рекристаллизационный отжиг осуществляли в течение $2\text{--}3$ сут, после чего начинали процесс наращивания монокристалла на затравку при градиенте в зоне кристаллизации $3\text{--}5$ град/мм и скорости роста $0,1\text{--}0,28 \text{ мм/ч}$. Правильное осуществление процесса роста обеспечивает получение монокристаллической булы диаметром $18\text{--}22 \text{ мм}$ и длиной до 50 мм хорошего оптического качества (рис. 28).

Оптическое качество монокристаллов AgGaS_2 ($10 \times 6 \times 4 \text{ мм}^3$), полученных методом Бриджмена—Стокбаргера,

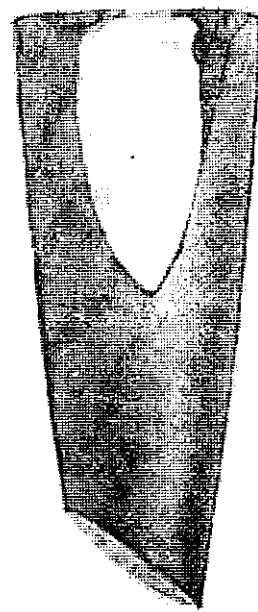


Рис. 28. Вид монокристалла AgGaS_2 , полученного с применением ориентированной затравки

значительно улучшается, если отжигать кристаллы в течение 40 ч при температуре 998 К [153].

В ряде других работ монокристаллы AgGaS_2 были выращены методом Бриджмена [19, 20, 23, 26, 48, 50, 82, 83, 154...157]. Однако по размерам и качеству они уступали кристаллам, полученным в работах, описанных ранее.

Монокристаллы AgGaS_2 выращивали также методом Чохральского под слоем флюса V_2O_3 [89]. Защита расплава жидким слоем расплавленного V_2O_3 позволяет предотвратить испарение серы при плавлении и росте. Затравки кристаллов AgGaS_2 были ориентированы осью с параллельно направлению вытягивания. Скорость вытягивания составляла 2...10 мм/сут, скорость вращения 10...30 об/мин. Выращенные кристаллы имели длину 40 и диаметр 15 мм. С помощью рентгеновской дифракции и дилатометрическим методом исследовано термическое расширение кристаллов. При охлаждении от 1173 К до комнатной температуры в решетке AgGaS_2 обнаружены термическое расширение по оси c и одновременное сужение по оси a . Авторы работы [89] предполагают, что расширение по оси c вызывает значительное напряжение в растущем кристалле на стадии охлаждения и приводит к возникновению двойников и трещин.

В работе [69] сообщено о получении монокристаллов AgGaS_2 из раствора в расплаве сульфида мышьяка, обладающих высоким оптическим качеством ($\alpha \approx 0,09 \text{ см}^{-1}$). Из полученных слитков вырезали оптически однородные элементы размерами $10 \times 10 \times 7 \text{ мм}^3$.

Выращивание монокристаллов AgGaS_2 методом ХТР в эвакуированных кварцевых ампулах с использованием иода в качестве переносчика (концентрация 3...5 мг/см³) описано в работах [49, 59, 90, 92, 157]. Разность температур между зонами составляла 70...200 град.

В [59] кристаллы AgGaS_2 желтого цвета получали в замкнутых кварцевых ампулах диаметром 18 мм, длиной 200 мм при температурах 1173...1073 К в течение 14 сут. Рост кристаллов осуществляли в направлении $[111]$ с габитусными гранями $\{112\}$ [90]. Оптическими методами исследований показано [49], что кристаллы AgGaS_2 , выращенные из газовой фазы, имеют более совершенную структуру, чем кристаллы, полученные другими методами.

Влияние чистоты исходных элементарных компонентов на

кристаллизацию AgGaS_2 на основании данных p - T - X -диаграммы системы сульфид – сероводород изучено в работе [25]. Показано, что при наличии в системе сероводорода кристаллизация проходит в три стадии. По мнению авторов [158], помутнение кристаллов AgGaS_2 в процессе роста возникает за счет распада твердых растворов при температуре <785 К.

Соединение AgGaS_2 кристаллизуется в халькопиритной структуре [19, 28, 59, 61, 82, 83, 159]. В процессе детального рентгеноструктурного анализа показано [159], что AgGaS_2 обладает тетрагональной решеткой, пр.гр. $I42d$, параметры решетки: $a = 0,575722$ и $c = 1,03036$ нм, $Z = 4$; $d_3 = 4680$ кг/м³ и $d_x = 4700$ кг/м³. Структура характеризуется плотной упаковкой атомов серы, половина тетраэдрических пустот которой упорядоченно занята атомами серебра и галлия.

Координаты атомов в структуре AgGaS_2 следующие:

Атом	4Ag	4Ga	8S
Позиция	в (a)	в (b)	в (d)
Координаты000	001/2	x 1/4 1/8

При этом $x = 0,291$. Расстояние и углы между атомами приведены в табл. 21.

Фактор вероятности $R = 0,0436$ для 268 отражений.

В [160] установлено, что параметр a и объем элементарной ячейки увеличиваются, а параметр c уменьшается с ростом температуры.

По данным [26], AgGaS_2 плавится конгруэнтно при 1300 К, что несколько выше температуры (1274 К), приведенной в [82]. Вместе с тем, по данным [33], AgGaS_2 плавится при

Т а б л и ц а 21. Расстояния и углы между атомами в кристаллической структуре AgGaS_2

Атомы	Расстояние, нм	Атомы	Угол, град.
Ag-S	0,2556	S-Ag-S(1)	104,7
Ga-S	0,2276	S-Ag-S(2)	119,5
Ag-Ga(1)	0,3863	Ag-S-Ga(1)	106,0
Ag-Ga(2)	0,4071	Ag-S-Ga(2)	114,7
Ag-Ag	0,3863	S-Ga-S(1)	108,7
Ga-Ga	0,3863	S-Ga-S(2)	111,1
S-S	0,3699...0,4416	Ag-S-Ag	98,2
		Ga-S-Ga	116,1

1268 К, $\Delta H_{пл} = 53,6$ кДж/моль, $\Delta S = 42,3$ Дж/(моль·К). Авторами работы [161] установлено, что в интервале 720–1020 К зависимость изменения энтальпии образования AgGaS_2 описывается уравнением: $H_T - H_{298} = 110,1 - 2,681 \times 10^{-1}T + 2,381 \cdot 10^{-4}T^2 \pm 1,2$ кДж/моль. Рассчитаны средние теплоемкости C_{pT-298} . Отмечено, что с повышением температуры энтальпия образования из элементарных компонентов понижается. По данным [162], энтальпия образования AgGaS_2 , вычисленная на основании спектроскопических данных, составляет 394,8 кДж/моль. Микротвердость монокристаллических образцов AgGaS_2 равна 3,14 ГПа [32]. Электрофизические свойства AgGaS_2 описаны в работах [162...164]. Показано, что это соединение относится к *p*-типу проводимости, удельное электрическое сопротивление при комнатной температуре составляет $\sim 10^9$ Ом·м и уменьшается до $\sim 10^7$ Ом·м при 370 К [13]. Концентрация носителей тока 10^8 см⁻³. По данным [162], в AgGaS_2 имеет место преимущественно катионная проводимость, в то время как электронная проводимость относительно мала.

В работах [19, 61, 154] исследованы линейные и нелинейные оптические свойства кристаллов AgGaS_2 . В [19, 61] установлено, что спектр поглощения AgGaS_2 при комнатной температуре находится в интервале 0,50...13,00 мкм (рис. 29).

Ширина запрещенной зоны (293 К) равна 2,75 эВ [59, 61], а по данным [59] – 2,51...2,61 эВ.

Кристаллы AgGaS_2 обладают значительным двулучепреломлением. Показатель преломления для обыкновенной волны n_o уменьшается от 2,7148 до 2,3076 в диапазоне волн 0,49...13,00 мкм, а для необыкновенной волны n_e – от

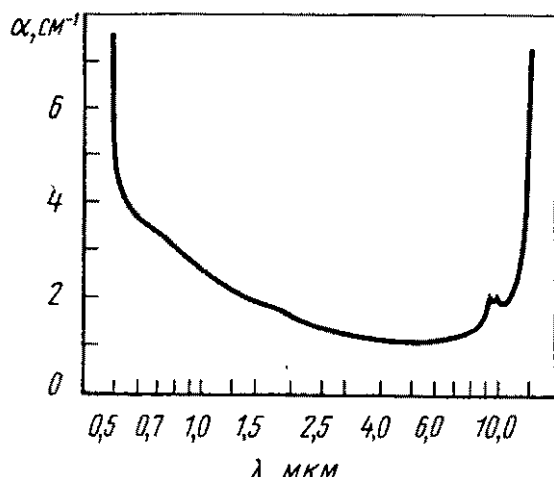


Рис. 29. Область пропускания монокристалла AgGaS_2 толщиной 2,26 мм

2,7287 до 2,716 в интервале длин волн 0,49...12,00 мкм [61]. Коэффициент нелинейной восприимчивости $d_{36} = 18 \cdot 10^{-12} \pm 30 \% \text{ м/В}$.

В работах [19, 61] AgGaS_2 определен как новый материал для различных устройств, работающих в ИК-диапазоне спектра. Генерация второй гармоники излучения CO_2 ($\lambda = 10,5 \text{ мкм}$), ксеноновых ($\lambda = 0,597 \text{ мкм}$) и других лазеров, расчет углов фазового синхронизма, оценка к.п.д. преобразования по мощности описаны в [165].

Фазовые равновесия по разрезу $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ тройной системы $\text{Ag}-\text{Ga}-\text{S}$ изучены в работах [151, 166, 170]. Комплексное исследование образцов, синтезированных из элементов и отожженных при 673, 773, 873, 993, 1093, 1193 К в течение 80, 80, 70, 40, 30 и 30 сут соответственно осуществили авторы работы [166]. Полученные сплавы исследовали методом изотермического отжига с использованием микроскопического, термографического, рентгенографического, рентгеноспектрального и химического анализов.

Установлено, что в системе $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ образуются соединения, содержащие 90; 83,3; 50 и 9% (мол.) Ag_2S , т.е. следующих формульных составов: Ag_9GaS_6 , Ag_5GaS_4 , AgGaS_2 и $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ (рис. 30).

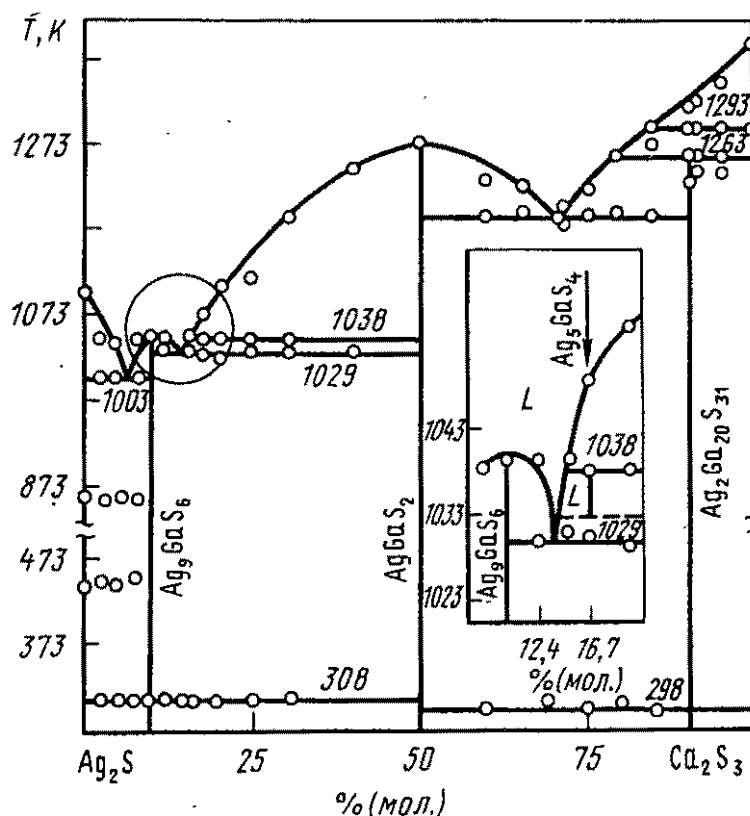


Рис. 30. Фазовые равновесия системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$

Фаза Ag_9GaS_6 плавится конгруэнтно при 1040 К, имеет полиморфный переход при 308 К. Фаза Ag_5GaS_4 при 1048 К распадается на AgGaS_2 и жидкость, обогащенную Ag_2S .

Соединение AgGaS_2 плавится при 1268 К. На основе этого соединения образуется область твердых растворов до состава 49,25 % (мол.) Ag_2S . Максимум плавления не соответствует стехиометрическому составу и смещен в сторону Ga_2S_3 . Температура инконгруэнтного плавления $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ равна 1260 К, а полиморфного превращения — 298 К. Температуры эвтектических превращений незначительно отличаются от данных [151] и равны 1003, 1029 и 1183 К. При исследовании фазовых равновесий в системе $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ в работе [170] показано, что в окрестности Ga_2S_3 образуются твердые растворы двух типов: вюртцита при температуре 1203 К и деформированного сфалерита при температурах <1193 К. В результате закалки от температуры 1473 К получены твердые растворы вюртцитного типа при составах $n = 0 \dots 0,10$ [$n = \text{Ag}/(\text{Ag} + \text{Ga})$, ат. доли] и гомогенные стекла при $n = 0,25 \dots 0,35$. Установлено, что низкотемпературная модификация α -фазы Ag_9GaS_6 обладает ромбической структурой, а высокотемпературная β -фаза имеет кубическую симметрию, пр.гр. $F43m$) структура типа Ag_8GaTe_6). Эта фаза не обнаруживается в процессе закалки, однако может быть стабилизирована иодом при обычных температурах. Полиморфное превращение наблюдали при 303 К, что ниже такового, описанного в [168]; энтальпия плавления $\Delta H = 26,5$ кДж/моль. В [162] указывается, что Ag_9GaS_6 является смешанным ионно-электронным соединением с высокой электрической проводимостью. Эти данные согласуются с работой [170], в которой β -фазе приписывается ионная проводимость ($\sigma = 36,5$ Ом⁻¹·м⁻¹) при температуре 473 К, а α -фазе — преимущественно электронная проводимость.

Полученные данные о фазовой диаграмме $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ [158] указывают, что помутнение в кристаллах AgGaS_2 возникает за счет распада твердых растворов при температурах <785 К.

При изучении кинетики соосаждения галлия с Ag_2S установлено, что в системе возникают промежуточные соединения, соответствующие, в конечном итоге, стабильному соединению $\text{Ag}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ [167]. По мнению авторов [167], протекают следующие процессы: адсорбция ионов галлия и коагу-

лящая золя Ag_2S , затем образование монослоя на поверхности кристаллов Ag_2S с миграцией его в объем кристалла и возрастанием содержания Ag_2S , сопровождающееся до достижения стехиометрических соотношений $\text{Ag}:\text{Ga} = 2:1$. Наконец, происходит молекулярная перегруппировка, приводящая к выделению самостоятельной фазы $\text{Ag}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$. Образование новой фазы, как и объемное промежуточное состояние галлия, характеризуется особой точкой диаграммы соосаждения.

В более поздней работе [171] при изучении процесса взаимодействия высокодисперсного сульфида серебра с хлоридом галлия при 353 К также выявлен смешанный сульфид $\text{Ag}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$. Методом изотопного обмена и послойного растворителя установлено, что образование упомянутой фазы проходит через стадии накопления галлия на поверхности агрегатов Ag_2S , перехода в объем кристалла и формирование молекулярных группировок, близких к химическому соединению. Затем растворение последних в Ag_2S , сопровождающееся кристаллизацией химического соединения $\text{Ag}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$.

В тройной системе $\text{Ag}-\text{Ga}-\text{S}$ по разрезу $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ обнаружена также фаза состава AgGa_5S_8 [164]. Исследована ее электропроводность при различных температурах и отношении электронной проводимости к ионной.

По данным [172], соединение Ag_5GaS_4 плавится при 1038 ± 2 К, микротвердость его составляет 226 МПа. Фаза состава Ag_5GaS_4 обнаружена и при исследовании системы $\text{AgGaS}_2-\text{NaCl}$ [173]. Сплавы, синтезированные из исходных компонентов при температуре 1263 ± 10 К в течение 4 сут изучали термическим, рентгенографическим и микроскопическим методами. В системе наряду с упомянутой ранее обнаружены следующие фазы: AgGaS_2 , серая неидентифицированная фаза и металлическое серебро. В пределах 10...26 % (мол.) AgGaS_2 в системе обнаружено расслаивание. Температура монотектической реакции 1208 ± 2 К, а тройной эвтектики 1056 ± 2 К.

Методом мгновенного испарения получены поликристаллические и аморфные тонкие пленки AgGaS_2 [174]. Показано, что только для поликристаллических пленок, осажденных на подложки при температуре 873 К, характерно изменение фотопроводимости более чем на два порядка. Скорость роста пленки приемлемого качества составляла 0,1...1 мм/ч. Дли-

тельный отжиг аморфных пленок сопровождается их кристаллизацией и понижением фотопроводимости.

В [175] пленки AgGaS_2 , легированные германием, получали методом жидкофазной эпитаксии с использованием в качестве растворителя KCl . Удельное сопротивление пленок составляло $10^7 \dots 10^8$ Ом·м. Предел растворимости германия в AgGaS_2 $< 5\%$ (мол.), что предопределяет возможность использования германия в качестве легирующей примеси. Эпитаксиальные слои AgGaS_2 , легированные германием, обладали высоким кристаллическим совершенством.

V.2. СЕЛЕНИДЫ ГАЛЛИЯ – МЕДИ (СЕРЕБРА)

V.2.1. Система Cu-Ga-Se

Прямым методом синтеза соединение CuGaSe_2 получено в работах [28, 48, 52, 54]. Монокристаллы CuGaSe_2 выращены как методом направленной кристаллизации [48], так и ХТР [54, 176]. В качестве транспортирующего агента использовали иод, в количестве $4 \dots 5$ мг/см³. Температура в зоне источника $1253 \dots 1273$ К, а в зоне кристаллизации $1243 \dots 1213$ К. Соединение CuGaSe_2 кристаллизуется в халькопиритной структуре, пр.гр. $I42d$ [30, 54, 142, 177, 178]. Параметры решетки: $a = 0,55963 \pm 0,00001$ и $c = 1,10036 \pm 0,00002$ нм; $d_0 = 5,45 \cdot 10^3$ кг/м³ и $d_x = 5,56 \cdot 10^3$ кг/м³ [142]. По данным [30, 142], CuGaSe_2 плавится конгруэнтно при температуре 1313 К, а согласно [33] – при 1361 К. Энтальпия образования CuGaSe_2 равна 317 кДж/моль и согласуется с теоретически рассчитанными значениями ($329,5$ кДж/моль) на основании спектроскопических исследований [179].

Теплоемкость CuGaSe_2 в интервале температур $2 \dots 30$ К изучена в [180]. Установлено, что $\theta_D = 262,0 \pm 0,7$ К. Отметим отличие таковой от данных, полученных в работе [32], где эта величина составляет 254 К. Теплоемкость C_p измерена с точностью 2% методом ДСК в интервале температур $300 \dots 500$ К. Фазовых переходов в CuGaSe_2 не обнаружено. Аппроксимирование опытных данных уравнением $C_p = 12 \times [F/\theta_D(T) + C_1 T + C_2 T^2 + C_3 T^3]$ дало значение θ_D , равное 220 К, что несколько меньше величины, приведенной ранее.

Микротвердость для поликристаллических образцов. сос-

тавляет 4267 МПа [30], что хорошо согласуется с данными [142] — 4326 МПа, однако расходится с результатами работы [32] — 3240 МПа. Авторы работ [146, 160, 181] утверждают, что параметры кристаллической решетки линейно возрастают с температурой. В то же время, по данным [178], соединение CuGaSe_2 не претерпевает необратимых изменений при давлении вплоть до 12 ГПа. Фазовый переход в CuGaSe_2 при давлении 12,5 ГПа, сопровождающийся уменьшением объема элементарной ячейки на 8,6 %, описан в [182].

Для соединения CuGaSe_2 характерен p -тип проводимости [30, 142]. При недостатке селена удельное электросопротивление — 10^3 Ом·м, а при избытке $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·м. Кристаллы CuGaSe_2 в спектральном диапазоне 0,55...0,7 мкм обладают значительной фоточувствительностью [30]. Оптическая ширина запрещенной зоны составляет 1,63 эВ [21, 142].

Исследования, проведенные в [183] на сплавах квазибинарного разреза $\text{CuGaSe}_2\text{—Ga}_2\text{Se}_3$, показали наличие растворимости бинарных соединений в тройных и зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава сплавов. Установлено также, что проводимость сплавов уменьшается уже при небольших концентрациях Ga_2Se_3 при соответствующем отжиге [184].

В [185] сплавы системы $\text{CuGaSe}_2\text{—Ga}_2\text{Se}_3$ исследованы рентгенографическим методом с привлечением измерений микротвердости. В сплавах состава $(\text{CuGaSe}_2)_{3(1-x)}/(\text{Ga}_2\text{Se}_3)_{2x}$ с ростом x увеличивается число структурных (катионных) вакансий. При этом позиции меди в кристаллической решетке CuGaSe_2 занимают галлий и катионные вакансии, в связи с чем степень порядка в катионной подрешетке уменьшается. Сплавы на основе CuGaSe_2 , где $x < 0,20$ — однофазны. Они кристаллизуются в решетки типа халькопирита. Постоянные решетки для CuGaSe_2 следующие: $a = 0,5603 \pm \pm 0,0003$ и $c = 1,1066 \pm 0,0006$ нм. С ростом x степень тетрагонального искажения решетки незначительно уменьшается, а значение микротвердости существенно возрастает. В интервале концентраций $0,20 < x \leq 0,52$ сплавы представляют собой смесь двух фаз: с тетрагональной (состава $x \approx 0,20$) и кубической сфалеритной (состава $x \approx 0,51$) решеткой. Постоянная решетки кубической фазы для сплава состава $x = 0,521$ составляет $0,5492 \pm 0,0005$ нм. Сплавы состава $x > 0,521$ после выплавки и мелленного охлаждения однофазны.

Они кристаллизуются в решетке сфалерита. В интервале концентраций $0,521 < x < 0,85$ существуют твердые растворы на основе упорядоченной фазы CuGa_5Se_8 ($x = 0,75$), и в этом интервале зависимость постоянной кристаллической решетки от состава близка к линейной. На рентгенограммах наблюдаются сверхструктурные линии, свидетельствующие об упорядочении в кристаллической решетке катионов и катионных вакансий. Исследование микроструктуры показывает, что при составах $0,70 < x < 0,85$ для гомогенизации сплавов необходим длительный отжиг 250 ч при 1023 К. При составах $0,85 < x < 1$ существуют твердые растворы на основе Ga_2Se_3 ($a = 0,5411 \pm 0,0001$ нм).

Диаграмма состояния $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$, по данным, [186] приведена на рис. 31.

При 50% (мол.) Ga_2Se_3 фаза соответствует соединению CuGaSe_2 и разлагается по перитектической реакции (1323 ± 5 К). Температура конца плавления сплавов с 40...50% (мол.) Ga_2Se_3 монотонно повышается, а в интер-

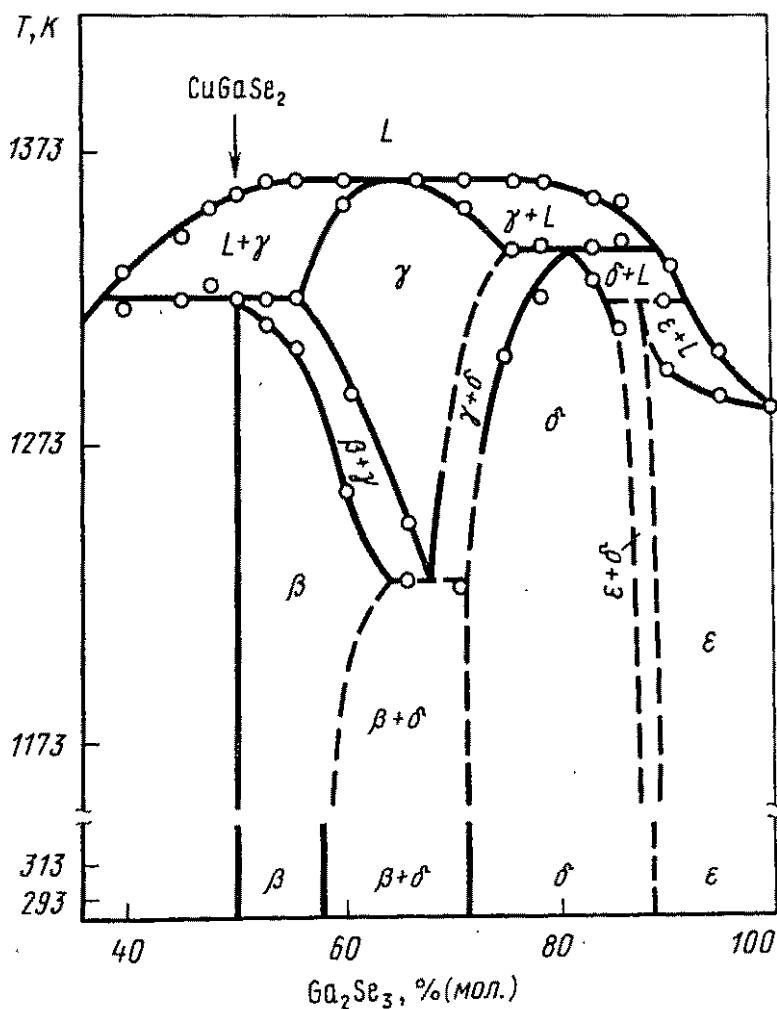


Рис. 31. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$

вале 50...80 % (мол.) Ga_2Se_3 практически остается неизменной (1363...1367 К). При составе 65 % (мол.) Ga_2Se_3 наблюдается максимум температуры солидуса T_s (1365 К). Линии ликвидуса и солидуса в интервале 55...75 % (мол.) Ga_2Se_3 имеют очень пологий максимум. Область гомогенности β -фазы составляет 50...58 % Ga_2Se_3 . Сплавы в интервале 75...88 % (мол.) Ga_2Se_3 на основе δ -фазы разлагаются при 1341 К по перитектической реакции. Состав 83,3 % (мол.) соответствует соединению CuGa_5Se_8 . Фаза CuGa_5Se_8 остается упорядоченной вплоть до температуры разложения по перитектической реакции. Сверхструктура CuGa_5Se_8 обнаружена рентгенографически. Расшифровка дебаеграмм показала, что они упорядочены по типу тиогаллатных структур (пр.гр. $I\bar{4}$). По данным [186] для CuGa_5Se_8 предполагается незначительное тетрагональное искажение кристаллической решетки. Основанием для такого вывода служит тот факт, что при больших углах θ даже после длительного отжига наблюдается некоторое размытие линий. Область гомогенности δ -фазы составляет 16 % (мол.). В интервале концентраций 90...100 % (мол.) Ga_2Se_3 обнаружена область гомогенности фаз (ϵ -фаза) с кристаллической решеткой типа цинковой обманки на основе Ga_2Se_3 . Вблизи Cu_2Se диаграмма состояния не исследована.

Свойства новой фазы состава CuGa_2Se_4 , которая существует на разрезе $\text{CuSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ тройной системы $\text{Cu}-\text{Ga}-\text{Se}$, описаны в работе [187]. Соединение синтезируют сплавлением элементарных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах при 1373 К в течение 8 ч. Оно не взаимодействует с разбавленными кислотами, а также концентрированной соляной кислотой, частично взаимодействует с концентрированной серной кислотой и полностью растворяется в концентрированной азотной кислоте. Соединение CuGa_2Se_4 кристаллизуется в кубической плотноупакованной гранцентрированной решетке типа ZnS с параметром $a = 0,580$ нм; $d_y = 5560$ кг/м³ и $d_x = 5620$ кг/м³. Температура плавления составляет 1343 К. Соединение является полупроводником p -типа с шириной запрещенной зоны 0,63 эВ. Электропроводность исследована в интервале температур 300...700 К. Удельная электропроводность составляет $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·м, теплопроводность 14 Вт/(м·К) (300 К), а т.э.д.с. 24,5 В/град.

В тройной системе $\text{Cu}-\text{Ga}-\text{Se}$ на разрезе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ в

работах [150, 188] обнаружено соединение состава CuGa_3Se_5 , которое получено сплавлением элементарных компонентов. Это соединение кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 1,561$ и $c = 1,874$ нм; $Z = 18$; $d_s = 5000$ кг/м³ и $d_x = 5070$ кг/м³. Микротвердость синтезированных образцов имеет значение 2943 МПа.

В работах [189, 190] сообщается о существовании на разрезе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ полупроводниковой фазы состава $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$. Обнаруженная фаза кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами решетки $a = 0,801$ и $c = 1,646$ нм и является структурным аналогом In_2Se_3 . Методом импульсного испарения при 1573 К на стеклянных подложках получены и исследованы свойства поликристаллических пленок CuGaSe_2 толщиной 0,2...0,3 мкм [191]. Результаты синтеза эпитаксиальных стехиометрических пленок CuGaSe_2 обобщены в [192].

V.2.2. Система Ag–Ga–Se

В тройной системе Ag–Ga–Se обнаружены два соединения: AgGaSe_2 и Ag_9GaSe_6 . Фазу AgGaSe_2 в большинстве случаев получают сплавлением элементарных компонентов в эвакуированных замкнутых кварцевых ампулах [26, 28, 48, 90, 193, 194]. В работе [55] AgGaSe_2 синтезировали из предварительно спрессованных порошкообразных элементарных компонентов. Таблетки в запаянных и откачанных ампулах нагревали со скоростью 15 град/ч до 1073 К. После 48-ч выдержки образцы охлаждали в течение 24 ч до комнатной температуры. Выращиванию монокристаллов AgGaSe_2 посвящены работы [48, 85, 86, 153, 155, 156, 195]. Авторы работ [85, 86] отметили, что при росте монокристаллов беззатравочным методом Бриджмена во всех случаях наблюдалось растрескивание ампул из-за наличия у AgGaSe_2 отрицательного температурного коэффициента теплового расширения в направлении, параллельном оси c . Вдоль оси a температурный коэффициент — положительный [160]. Направленная кристаллизация расплава с применением затравки устраняет этот недостаток, если затравку AgGaSe_2 расположить таким образом, чтобы отклонение оси c по отношению к оси ростовой ампулы

не превышало бы 25...30°. В [86] осевой температурный градиент в процессе роста составлял 6...11 град/мм, а скорость роста 0,25...0,50 мм/ч. В результате были получены объемные монокристаллы, достигающие в длину нескольких сантиметров. Наибольшая скорость роста наблюдалась вдоль направления [111]. Кристаллы характеризуются спайностью по плоскости (112). Отмечено, что отжиг в вакууме при 1023 К с последующей закалкой позволяет существенно улучшить оптическое качество кристаллов AgGaSe_2 .

Авторы работы [85] для роста AgGaSe_2 использовали кварцевые ампулы диаметром 3...36 мм в верхней части, сечением 5×5 мм² в нижней части и длиной ~25 мм. Квадратную заправку длиной 20...30 мм, ориентированную вдоль оси *c*, помещали в нижнюю часть ампулы, загружали шихту и вакуумировали. Ампулу вводили в двухзонную печь, частично расплавляли заправку при 1123 К, после чего опускали ампулу со скоростью 10 мм/сут в более холодную зону. Наибольшие размеры полученных кристаллов: диаметр 28 мм, длина 70 мм. Замечено уменьшение оптического рассеивания в верхней части кристалла, выращенного из шихты, обогащенного селеном. Процессы получения монокристаллов AgGaSe_2 методами Бриджмена—Стокбаргера и ХТР описаны в работе [90].

Соединение AgGaSe_2 кристаллизуется в халькопиритной структуре, пр.гр. $I42m$ [28, 30, 142, 177]. Параметры элементарной ячейки составляют: $a = 0,59920 \pm 0,00018$ и $c = 1,08862 \pm 0,00003$ нм, плотность, определенная экспериментально, $d_s = 5710$ кг/м³, а рассчитанная на основании рентгеновских данных $d_x = 5840$ кг/м³ [142].

По данным [30, 33], AgGaSe_2 плавится конгруэнтно при температуре 1123 К, $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = 58,6$ кДж/моль, $\Delta S = 52,0$ Дж/(моль·К); несколько иная температура плавления AgGaSe_2 (1137 К) приведена в [195]. По данным [184], соединение AgGaSe_2 претерпевает фазовое превращение при 1058 К, а по [196] при 1003 К; $\Delta H_{\text{пл}} = 1,07 \pm 0,05$ кДж/моль.

В интервале 720...1030 К температурная зависимость энтальпии соединения AgGaSe_2 описывается уравнением: $H_T - H_{298} = 92,7 - 2,454 \cdot 10^{-1}T + 2,267 \cdot 10^{-4}T^2 \pm 2,8$ кДж/моль [161]. Рассчитаны средние теплоемкости, показано, что с повышением температуры энтальпия образования из элементов понижается. В [179] на основании данных спектроскопичес-

ких исследований рассчитана энтальпия образования ($-318,2$ кДж/моль), что несколько меньше таковой, определенной экспериментально (-446 кДж/моль).

Микротвердость поликристаллических образцов колеблется в пределах $3041...4410$ МПа [30], а по данным [32], составляет 2260 МПа. Длительный отжиг в значительной мере влияет на электропроводность AgGaSe_2 : до отжига удельная электропроводность составляет $880 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, после отжига $12 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [30]. В работе [142] приводятся данные о том, что избыточное содержание селена в AgGaSe_2 значительно уменьшает его удельную электропроводность (до $10^{-6} \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). Коэффициент т.э.д.с. при 923 К составляет 1300 мкВ/град. Авторы работы [164] при различных температурах исследовали ионную проводимость AgGaSe_2 и отношение электронной проводимости к ионной. Указанное соединение AgGaSe_2 предложено применять и в качестве твердого электролита.

Влияние температуры и освещенности на фотопроводимость монокристаллов AgGaSe_2 изучалось в работе [197]. Измерена температурная зависимость фототока в интервале $120...400$ К. Показано, что при определенной интенсивности освещения величина фототока не изменяется вплоть до некоторой температуры T_n и резко падает с дальнейшим ростом температуры. С повышением интенсивности возбуждения температура T_n начала погашения фототока смещается в область более высоких температур.

Область пропускания AgGaSe_2 находится в спектральном диапазоне $0,71...18$ мкм [198]. Ширина запрещенной зоны, по данным разных работ, несколько отличается: $\Delta E = 1,66$ эВ [30], $\Delta E = 1,80$ эВ [142]. В работе [199] обращается внимание на то, что AgGaSe_2 должен обладать большим значением двулучепреломления, вследствие чего этот материал может найти применение в прикладной нелинейной оптике. Показатель преломления обыкновенной волны $n_o = 2,70$, а необыкновенной $n_e = 2,68$ ($\lambda = 1,06$ мкм) [198]. Нелинейный оптический коэффициент AgGaSe_2 по отношению к GaAs составляет $d_{36(\text{AgGaSe}_2)}/d_{14(\text{GaAs})} = 0,37$ [165]. Относительная нелинейная восприимчивость второго порядка для кристалла AgGaSe_2 измерена в [200]. В работах [165, 201] показана возможность использования AgGaSe_2 для генерации

второй гармонике излучения CO_2 -лазера, суммарного смешения излучений CO - и CO_2 -лазеров, разностного смешения излучения Nd:YAG -лазера (1,32 мкм) и параметрического генератора LiNbO_3 , CO - и CO_2 -лазеров. В экспериментах по генерации второй гармонике с CO_2 -лазером при частоте 1 Гц для кристалла AgGaSe_2 , выращенного из расплава и обогащенного селеном, получена эффективность преобразования энергии 7% [201]. Авторы [202] указывают на возможность использования кристаллов AgGaSe_2 в качестве параметрических генераторов в ИК-спектре.

Фазовые равновесия в системе $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ изучены методом ДТА и дифрактометрии [203]. Из исходных фаз Ag_2Se имеет наиболее узкую область гомогенности и плавится при температуре 1171 К, в то время как область гомогенности Ga_2Se_3 находится в концентрационном интервале 87,5–100,0% (мол.) Ga_2Se_3 и плавится при 1291 К. В системе образуются две промежуточные фазы: AgGaSe_2 — плавится при 1124 К, область твердых растворов на его основе находится в интервале 50...52,5% (мол.) Ga_2Se_3 , и Ag_9GaSe_6 с узкой областью гомогенности и температурой плавления 1032 К. Соединение Ag_9GaSe_6 обладает кубической структурой с параметром решетки $a = 1,1131 \pm 0,0004$ нм. Фаза Ag_9GaSe_6 образует эвтектики с Ag_2Se и AgGaSe_2 при температурах 1024 и 1001 К соответственно. Кривые ликвидуса первичной кристаллизации AgGaSe_2 и Ga_2Se_3 пересекаются в эвтектической точке, соответствующей 62% (мол.) Ga_2Se_3 (1103 К).

Диаграмма состояния системы $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$, изученная в [186] и представленная на рис. 32, несколько отличается от таковой, рассмотренной ранее [203].

Тройная фаза AgGaSe_2 при нагревании плавится конгруэнтно (1129 К); вид кривой ликвидуса первичной кристаллизации сплава состава 50% (мол.) Ga_2Se_3 и вблизи него имеется пологий максимум. Область гомогенности β -фазы на основе AgGaSe_2 при комнатной температуре составляет <2% (мол.) Ga_2Se_3 . Взаимодействие AgGaSe_2 и Ag_2Se — эвтектического типа. В интервале 56...63% (мол.) Ga_2Se_3 образуется также эвтектика с температурой плавления 1050 К. Микроструктура таких сплавов после охлаждения представляет собой смесь светлых зерен двух сортов, отличающихся значением микротвердости и оттенком окраски. Сплавы в интервале 63–65% (мол.) Ga_2Se_3 при нагревании разлагают-

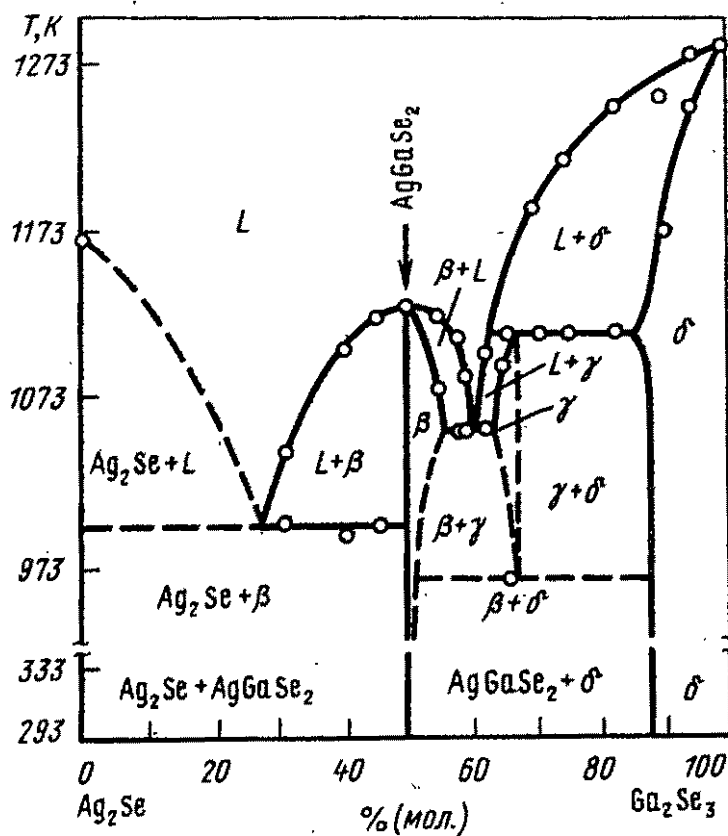


Рис. 32. Диаграмма состояния системы $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ [186]

ся по перитектической реакции ($1117 \pm 5 \text{ K}$). В полиэдрических зернах всех сплавов в двухфазной области 56...87% (мол.) Ga_2Se_3 после травления обнаружены точечные выделения — следы распада γ -фазы при охлаждении. На дебаеграммах наблюдаются линии двух фаз: AgGaSe_2 и δ -фазы. Сплавы состава 87...100% (мол.) Ga_2Se_3 представляют собой твердый раствор на основе Ga_2Se_3 (δ -фаза). Микротвердость δ -фазы возрастает от 2,84 ГПа для Ga_2Se_3 до 3,24 ГПа на границе области гомогенности. Параметр кристаллической решетки увеличивается от 0,5422 до 0,5468 нм.

В [204] установлено, что соединение Ag_9GaSe_6 существует в двух модификациях: α -фаза, устойчивая при обычных условиях, и β -фаза, устойчивая при температуре $< 281 \text{ K}$. Рентгеноструктурные исследования показали, что α -фаза кристаллизуется в кубической решетке, пр.гр. $F\bar{4}3m$, параметр элементарной ячейки $a = 1,1126 \text{ нм}$, $Z = 4$. Плотность, рассчитанная на основе рентгеновских данных, $d_x = 7300 \text{ кг/м}^3$. Фактор вероятности $R = 0,063$ для 103 отражений. Атомы галлия находятся в тетраэдрической координации из атомов селена. Расстояния между атомами $\text{Ga}-\text{Se} = 0,2366 \text{ нм}$. Атомы серебра заселяют два типа положений — с почти

плоской тетрагональной координацией, где расстояние между Ag—Se составляет 0,243...0,285 нм, и искаженной тетраэдрической, в которой расстояния между атомами Ga—Se находятся в пределах 0,268...0,293 нм. Следует отметить, что каждая из этих координаций статистически заполнена лишь частично: первая на 1/4, а вторая на 1/6. Частная структура из атомов Ga и Se идентична структурам α - и β -фаз. Атомы серебра в структуре β -фазы распределены упорядоченно, что приводит к существенному понижению ее симметрии.

Совместное исследование смешанных селенидов AgGaSe_2 и Ag_9GaSe_6 методами рентгеноэлектронной и Оже-спектроскопии проведено авторами работы [194].

В литературе имеются также сведения о соединении состава $\text{Ag}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ [190]. Эпитаксиальные пленки AgGaSe_2 получены методом испарения на ориентированных {111}, {110} и {100} подложках GaAs [205–207]. Эпитаксиальный рост начинается при 850 К, при более низкой температуре наблюдается поликристаллический рост. При температуре сублимации 820 К слои обладали *n*-типом проводимости, а при 900 К — *p*-типом. В [208] тонкие пленки AgGaSe_2 получали на стеклянных подложках. Показано, что ширина запрещенной зоны в зависимости от температуры подложки изменяется в пределах 1,57...1,66 эВ, что связывается с влиянием температуры на размеры зерен и ориентацию пленок. Изучена также зависимость фотопроводимости пленок от температуры и интенсивности падающего света.

V.3. Теллуриды галлия – меди (серебра)

V.3.1. Система Cu—Ga—Te

В тройной системе Cu—Ga—Te по разрезу Cu_2Te — Ga_2Te_3 обнаружены три соединения: CuGaTe_2 , CuGa_3Te_5 и $\text{Cu}_2\text{Ga}_4\text{Te}_7$. Синтез CuGaTe_2 обычно осуществляется прямым способом [30, 180, 209] путем сплавления элементарных компонентов в вакуированных кварцевых ампулах. Монокристаллы CuGaTe_2 получены методом ХТР в замкнутом объеме с использованием в качестве транспортирующего агента иода (2,5...3 мг/см³) [210]. Для этого применяли кварцевую ампулу длиной 180 мм с внутренним диаметром 15 мм. Средняя температура роста 973 К, перепад температуры составлял 30...60 К. Рост осу-

ществляли в течение 14 сут. Методом Бриджмена монокристаллы CuGaTe_2 получены в [209].

Соединение CuGaTe_2 кристаллизуется в халькопиритной структуре [28, 29, 30, 142]. Параметры элементарной ячейки: $a = 0,5994$ и $c = 1,191$ нм; $d_z = 5870$ кг/м³ и $d_x = 5990$ кг/м³ [142]. Для CuGaTe_2 при 8 ГПа найден фазовый переход, сопровождающийся уменьшением объема на 3,8% [182]. Рентгенографическим методом определена температурная зависимость параметров решетки и главных коэффициентов теплового расширения в интервале 80...650 К [146, 211]. По данным [33], CuGaTe_2 плавится при 1145 К, а по [30, 142, 143, 209] при 1140 К; $\Delta H_{\text{пл}} = 72,9 \pm 10,9$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{пл}} = 63,6 \pm 9,6$ Дж/(моль·К) [143]. В [196] обнаружен фазовый переход при 1074 К ($\Delta H = 9,4 \pm 1,0$ кДж/моль). В интервале 2...30 К для CuGaTe_2 измерена C_p , а $\theta_D = 226,2 \pm 0,8$ К [180]. На основании спектроскопических данных рассчитана энтальпия образования $\Delta H_{\text{обр}} = 260,8$ кДж/моль, которая отличается от экспериментальных данных — 168 кДж/моль [179].

Согласно данным [212], ближний порядок расплава соединения CuGaTe_2 при нагреве не претерпевает заметных изменений. Для поликристаллического образца CuGaTe_2 микротвердость, по данным [30], составляет 3404 МПа, а [32] — 2110 МПа.

Электропроводность CuGaTe_2 ($1100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) уменьшается при длительном отжиге до $600 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [30]. В [209] проведено исследование влияния параметров отжига на электрические свойства. Ширина запрещенной зоны, по данным [30], составляет 1,24 эВ, а по данным [142], равна 1,18 эВ. Вместе с тем ширина запрещенной зоны монокристаллов CuGaTe_2 , рассчитанная на основе спектров электроотражения, равна 1,24 эВ (290 К) [213].

В [214] методами рентгено- и микроструктурного анализов изучена структура полупроводниковых сплавов системы $\text{CuGaTe}_2\text{—Ga}_2\text{Te}_3$. Синтез сплавов проводили из исходных компонентов высокой чистоты (99,999%) в эвакуированных кварцевых ампулах. После 5-ч выдержки при максимальной температуре 1423 К следовало медленное охлаждение. Соединение Ga_2Te_3 , синтезированное описанным ранее способом, имело температуру плавления 1063 ± 10 К, а постоянная крис-

галлической решетки $a = 0,5892 \pm 0,00013$ нм. После отжига при 673 К (100 ч) признаков катионного упорядочения обнаружено не было. Периоды кристаллической решетки для CuGaTe_2 имели значения: $a = 0,6013 \pm 0,0003$ и $c = 1,1934 \pm 0,0006$ нм; $c/a = 1,985$. Температура плавления CuGaTe_2 1150 ± 10 К. На термограммах соединения CuGaTe_2 кроме пика, соответствующего температуре плавления, обнаружен дополнительный эндотермический эффект при 1050 ± 10 К. Авторы [214] рассматривают его как переход кристаллической решетки CuGaTe_2 при нагревании в неупорядоченное состояние.

Состав сплавов выражен концентрационным параметром x , указывающим молярное содержание $2(\text{Ga}_2\text{Te}_3)$ в сплавах состава $(\text{CuGaTe}_2)_{3(1-x)}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{2x}$. С ростом значений x в сплавах увеличивается число катионных вакансий. Диаграмма состояния системы $\text{CuGaTe}_2-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ представлена на рис. 33.

При высоких температурах в системе существует непрерывный ряд твердых растворов. Удаление состава CuGaTe_2 сопровождается расширением температурного интервала упорядочения сплавов и понижением температуры фазового перехода. Для сплавов состава $0,3 < x \leq 0,65$ при комнатной температуре равновесным оказывается двухфазное состояние. При этом сплавы составов $0 < x < 0,3$ и $x > 0,65$ оказались твердыми растворами, халькопиритной и сфалеритной структурами соответственно. Значения постоянной кристаллической решетки для них удовлетворительно укладываются на прямую Вегарда, проведенную к значению псевдокубического параметра $a^* = \sqrt[3]{a^2}$ с кристаллической решеткой CuGaTe_2 .

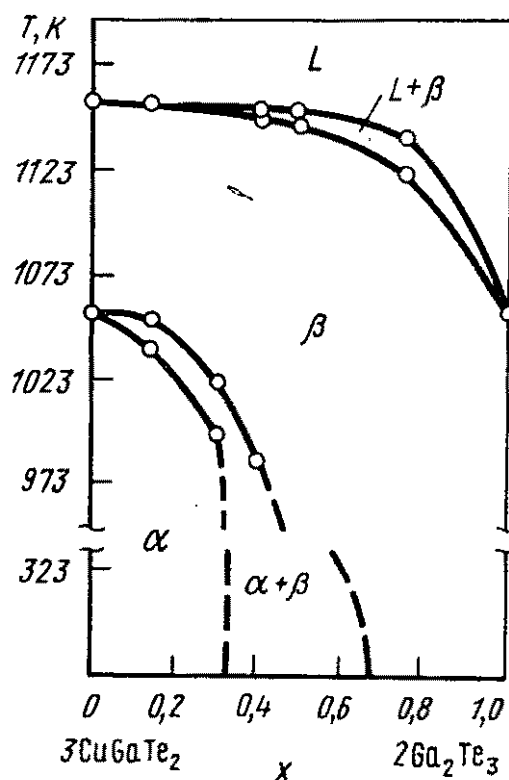


Рис. 33. Диаграмма состояния системы $\text{CuGaTe}_2-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ [214]

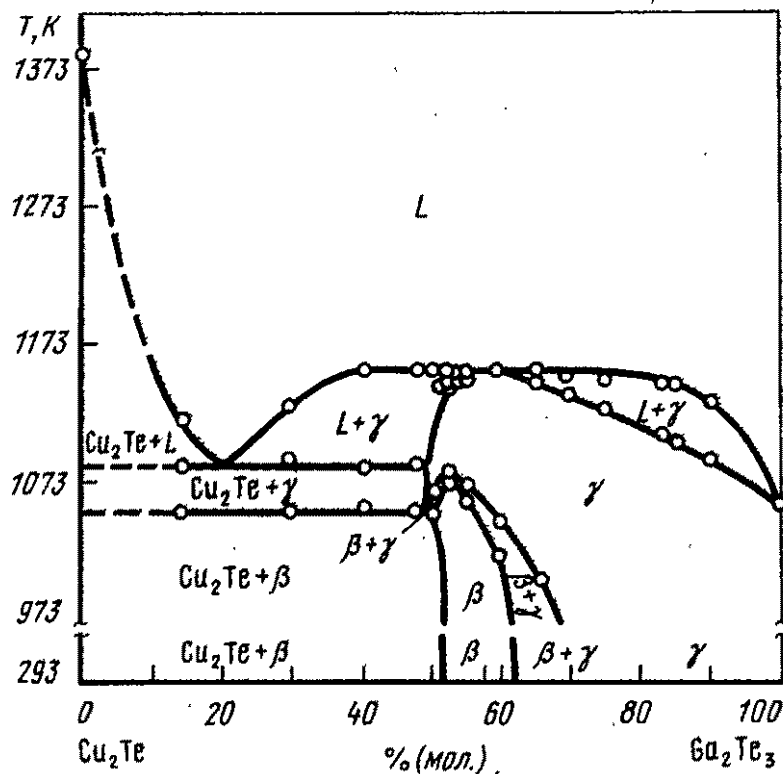


Рис. 34. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ [186]

По мнению авторов [214], эффективный ковалентный тетраэдрический радиус катионных вакансий в таких сплавах остается практически неизменным. Его значение оценивалось, исходя из данных о постоянных кристаллической решетки твердых растворов. Полученное значение (0,128 нм) оказалось меньше ковалентных радиусов катионов меди и галлия.

В [186] изучена диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ (рис. 34).

В этой системе β -фаза оказывается сверхструктурой, возникающей при упорядочении γ -твердого раствора, причем область ее гомогенности не включает стехиометрический состав CuGaTe_2 . Выше температуры фазового перехода $\beta \rightarrow \gamma$ в интервале концентраций 49...100 % (мол.) Ga_2Te_3 наблюдается область однофазных γ -растворов. Максимальная температура фазового перехода 1087 К. Область гомогенности при комнатной температуре γ -фазы составляет 52...62, а β -фазы 80,5...100 % (мол.) Ga_2Te_3 . Температура ликвидуса для сплавов 40–70 % (мол.) Ga_2Te_3 оказывается практически неизменной (1153 ± 1 К). Максимум температуры солидуса наблюдается при 60 % (мол.) Ga_2Te_3 . γ -Фаза и Cu_2Te образуют эвтектику с температурой плавления 1085 ± 5 К. При 1053 ± 5 К

в сплавах, содержащих <51 % (мол.) Ga_2Te_3 , имеет место эвтектоидное превращение $\gamma \rightarrow \beta + \text{Cu}_2\text{Te}$.

Авторами работы [190] получено соединение состава $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Te}_9$.

В работе [150] получено и исследовано соединение CuGa_3Te_5 , которое кристаллизуется в гексагональной решетке с параметрами элементарной ячейки: $a = 1,665$ и $c = 2,044$ нм. Микротвердость CuGa_3Te_5 составляет 2521 МПа.

В работе [142] приведены данные об исследовании свойств соединения $\text{Cu}_2\text{Ga}_4\text{Te}_7$. Согласно [142], это соединение плавится конгруэнтно при 1147 ± 3 К, кристаллическая структура — кубическая, относится к типу сфалерита, пр.гр. $F\bar{4}3m$. Параметр элементарной ячейки $a = 0,593$ нм, $Z = 4$. Плотность, установленная экспериментально, равна 5840 кг/м³, а рассчитанная по данным рентгеновских исследований — 5930 кг/м³. Микротвердость $\text{Cu}_2\text{Ga}_4\text{Te}_7$ составляет 3041 МПа. На основании калориметрических исследований для данного соединения при комнатной температуре определена энтальпия образования $H_{\text{обр}} = 898$ кДж/моль. Удельная проводимость (293 К) $\text{Cu}_2\text{Ga}_4\text{Te}_7$ имеет значение 2400 Ом⁻¹·м⁻¹, а ширина запрещенной зоны равна $1,08 \pm 0,05$ эВ.

В работе [215] обобщены результаты по синтезу эпитаксиальных стехиометрических пленок состава CuGaTe_2 .

V.3.2. Система Ag—Ga—Te

Соединение AgGaTe_2 было получено путем сплавления стехиометрических количеств элементарных компонентов [28, 195, 216]. Синтезированную таким образом шихту использовали для выращивания монокристаллов методом Бриджмена—Стокбаргера [216]. Размеры образцов после шлифовки и полировки составляли $5 \times 20 \times 30$ мм³. Кристаллическая структура соединения относится к типу халькопирита [28]. Параметры элементарной ячейки составляют $a = 0,6288$ и $c = 1,194$ нм; $d_y = 5960$ кг/м³ и $d_x = 6050$ кг/м³. В [217] проведено прецизионное определение параметров решетки AgGaTe_2 при температурах 301...667 К. Параметры тетрагональной решетки при комнатной температуре следующие: $a = 0,63197$ и $c = 1,19837$ нм; пр.гр. $I42d$. Установлено, что коэффициент термического расширения с повышением температуры вдоль направления оси a незначительно увеличивается, а вдоль

оси с нелинейно уменьшается. По данным [195], AgGaTe_2 плавится конгруэнтно при температуре 967 К, что несколько ниже приведенной в [142] (993 К). На основании ДТА и рентгенографического исследования авторы работы [195] установили наличие у AgGaTe_2 фазового превращения (624 К). В работе [218] на основании спектроскопических данных рассчитана $H_{\text{обр}}$, равная 330,6 кДж/моль. По данным [32], микротвердость AgGaTe_2 находится в пределах 1,32...2,55 ГПа.

Электрические и фотоэлектрические свойства AgGaTe_2 изучены в работе [216]. Удельное сопротивление неосвещенных образцов равно 100 Ом·м, а кратность его изменения при комнатной температуре и освещенности 200 лк составляет 5...8. Образцы AgGaTe_2 обладали *p*-типом проводимости; проводимость монокристаллов при этом имела примесный характер. На температурной зависимости электропроводности зафиксированы три участка, соответствующие энергии активации: 0,02; 0,084 и 0,36 эВ. При исследовании вольт-амперной характеристики монокристаллов обнаружен участок отрицательного сопротивления. В [219] в интервале температур 300...1100 К исследованы теплопроводность и электропроводность кристаллов AgGaTe_2 . Спектры фотопроводимости изучены в стационарном режиме при 132 и 300 К в интервале длин волн 500...1200 нм. Максимум фототока соответствовал 940 нм. По сдвигу максимума собственной фотопроводимости с температурой определен коэффициент зависимости ширины запрещенной зоны. По данным [142], $\Delta E = 1,1$ эВ.

В работах [186, 220, 221, 222] приведены результаты исследования фазовых равновесий по разрезу $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ тройной системы $\text{Ag}-\text{Ga}-\text{Te}$. Синтез сплавов проводили в вакуированных кварцевых ампулах из элементарных компонентов [186, 220]. После 5-ч выдержки при температуре 1327 К сплавы охлаждали вместе с печью. Система $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ исследована во всем диапазоне концентраций (рис. 35). Соединение Ga_2Te_3 плавится при 1065 ± 5 К, постоянная кристаллической решетки $a = 0,5895 \pm 0,00003$ нм, микротвердость 2,14 ГПа. Периоды кристаллической решетки AgGaTe_2 : $a = 0,6306 \pm 0,0005$ и $c = 1,201 \pm 0,001$ нм, $c/a = 1,90$, а микротвердость составляет 2,81 ГПа. В области концентраций 55...80 % (мол.) Ga_2Te_3 в сплавах, охлажденных вместе с печью по данным рентгенофазового анализа, присутствуют

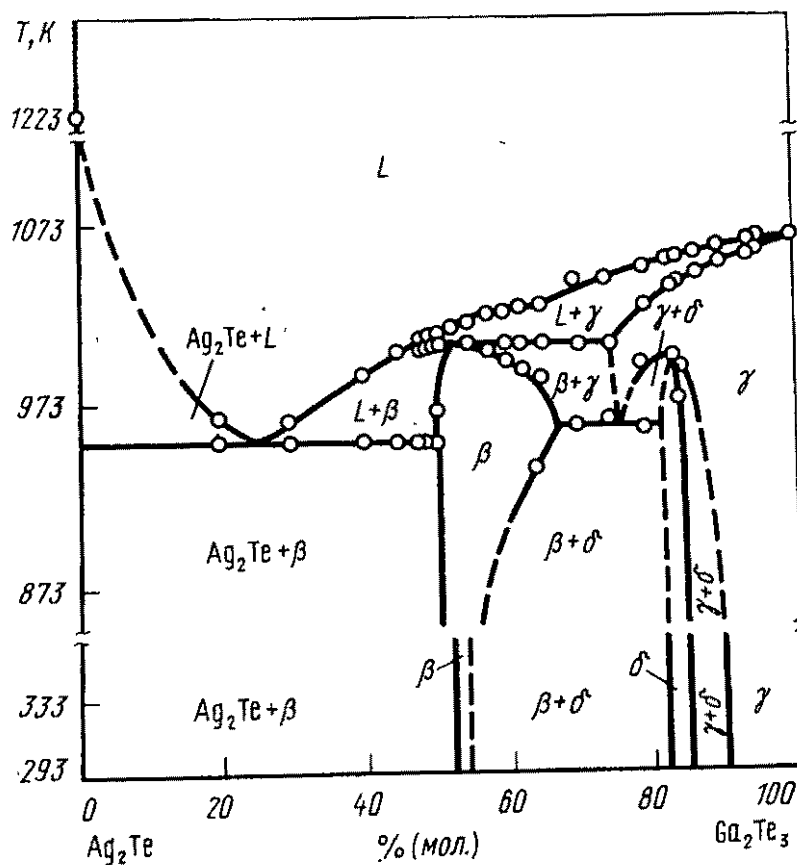


Рис. 35. Диаграмма состояния системы $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ [186]

две фазы: одна из них обладает решеткой типа цинковой обманки ($a = 0,5968 \text{ нм}$), другая — халькопирита. Первая фаза, видимо, отвечает составу AgGa_5Te_8 . Из диаграммы состояния следует, что сплавы с содержанием 77...100 % (мол.) Ga_2Te_3 кристаллизуются с образованием γ -твердых растворов.

На термограммах сплава, отвечающего AgGa_5Te_8 , ниже температуры плавления (1033 К) наблюдается дополнительный термический эффект при 998 К. Авторы работ [186, 220] предполагают, что он соответствует переходу сплава при нагревании в неупорядоченное состояние.

При комнатной температуре обнаружена область твердых растворов (γ) на основе Ga_2Te_3 [90...100 % (мол.) Ga_2Te_3] и узкая область растворимости на основе фазы AgGa_5Te_8 [83,3...85 % (мол.) Ga_2Te_3] с упорядоченной катион-вакансия подрешеткой (γ'). В сплавах, содержащих 70...80 % (мол.) Ga_2Te_3 , термографически выявляются тепловые эффекты при 971 К. Они соответствуют эвтектоидной горизонтали, отображающей фазовый переход $\gamma \rightarrow \gamma'$. В интервале концентраций 85...90 % (мол.) Ga_2Te_3 возникает двухфазная область при распаде твердого раствора на две фазы: с упо-

рядоченной (γ') и неупорядоченной (γ) катионной подрешетками. В интервале концентраций 45...75 % (мол.) Ga_2Te_3 (включая и тройное соединение AgGaTe_2) плавление идет по перитектической реакции при 1000 К. Вблизи состава AgGaTe_2 имеется высокотемпературная область β -твердых растворов. При охлаждении β -твердые растворы распадаются и все сплавы, содержащие <83 % (мол.) Ga_2Te_3 , при комнатной температуре оказываются двухфазными ($\text{AgGaTe}_2 + \gamma'$). Сплавы в интервале концентраций 0...50 % (мол.) Ga_2Te_3 состоят из смеси двух фаз: Ag_2Te и AgGaTe_2 . При содержании ~25 % (мол.) Ga_2Te_3 они образуют эвтектику (953 К).

В работе [186] утверждается, что область гомогенности β -фазы не включает стехиометрический состав AgGaTe_2 (см. рис. 35).

Область гомогенности β -фазы при комнатной температуре составляет 1 % (мол.) Ga_2Te_3 вблизи состава, содержащего 52 % (мол.) Ga_2Te_3 .

При исследовании системы $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ в [221] обнаружено соединение Ag_7GaTe_5 , которое плавится конгруэнтно при 978 К и претерпевает фазовое превращение (275...303 К), кристаллизуется в гексагональной решетке: $a = 0,8260(5)$ и $c = 1,3407(8)$ нм, $c/a = 1,623$, $Z = 2$; $d_3 = 7570$ кг/м³. По данным работы [223], в системе $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ образуется также фаза состава Ag_9GaTe_6 . При температуре 958 К это соединение распадается по перитектической реакции, а при 302 К претерпевает фазовый переход. Энтальпия перехода составляет $6,0 \pm 0,4$ кДж/моль. В высокотемпературной α -фазе Ag_9GaTe_6 имеет гексагональную структуру с пр.гр. $P6_3mc$ или $P6_3/mmc$, $a = 0,824$ и $c = 1,338$ нм, $Z = 2$. Низкотемпературная β -фаза Ag_9GaTe_6 обусловлена сверхструктурным переходом из α -фазы и имеет гексагональную сингонию, пр.гр. $P6_322$, $a = 1,641$ и $c = 1,324$ нм. Для α -фазы удельная электропроводность равна $3050 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, энергия активации $\Delta E_a = 0,18 \pm 0,01$ эВ; для β -фазы $\sigma_\theta = 5,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, $\Delta E_a = 0,06 \pm 0,01$ эВ.

Глава VI. СЛОЖНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ ИНДИЯ – МЕДИ (СЕРЕБРА)

VI.1. СУЛЬФИДЫ ИНДИЯ – МЕДИ (СЕРЕБРА)

VI.1.1. Система Cu–In–S

Из соединений, образующихся в тройной системе Cu–In–S, наиболее изученным является CuInS_2 . В подавляющих случаях CuInS_2 синтезируют путем взаимодействия стехиометрических количеств элементарных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах [28, 48, 49, 51, 61, 90, 224...226].

В [48, 61, 157, 225, 227, 228] направленной кристаллизацией расплава, а в [48, 49, 90, 91] – методом ХТР с применением в качестве транспортера иода получены монокристаллы CuInS_2 . В [91] изучено влияние конвекции на массоперенос и морфологию роста кристаллов CuInS_2 . Показано, что в системе $\text{CuInS}_2\text{--I}_2$ при температурах 1168...1123, 1053...973, 1053...938 К и горизонтальном положении ампулы массоперенос при давлении 49 кПа определяется диффузией в газовой фазе. При более высоком давлении преобладает конвекция. Скорости массопереноса в системе при температурном градиенте 1053...973 К и вертикальном положении ампулы аналогичны таковым для горизонтального положения ампулы и давления ~49 кПа. При более высоком давлении скорость переноса при вертикальном положении ампулы значительно ниже. Габитус кристаллов изменяется от изотермического до пластинчатого с увеличением вклада конвекции в массоперенос. В работе [90] показано, что при ХТР рост кристаллов CuInS_2 осуществляется в направлении [111] с габитусными гранями {112}. Были получены кристаллы игольчатой и пластинчатой форм. Оптическими методами установлено, что кристаллы CuInS_2 , выращенные из газовой фазы, имеют более совершенную структуру, чем такие же, полученные двухтемпературным синтезом [49].

Авторы работы [90] констатируют возможность получения монокристаллов методом Чохральского при скорости роста 3...8 мм/ч. В [222] сообщается о получении монокристаллических пленок CuInS_2 химическим осаждением из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений. В ка-

честве источника меди использовали $[\text{CuCl}(\text{NCCH}_3)]_n$, а индия — $[\text{InCl}(\text{NCCH}_3)]_n$. При температуре 1123 К скорость роста составляла 0,02...1 м/мин, а скорость газоносителя 0,05...0,2 см³/мин.

Кристаллическая структура CuInS_2 относится к халькопиритной [28, 56, 61, 141]. Детальные рентгеноструктурные исследования проведены в [56]. Параметры тетрагональной решетки (298 К): $a = 0,552279$ и $c = 1,13295$ нм, пр.гр. $I42d$; $d_3 = 4790$ кг/м³ и $d_x = 4743$ кг/м³, $Z = 4$. Фактор вероятности $R = 0,038$ для 1413 отражений. Исходной моделью при уточнении структуры послужила структура AgGaS_2 с координатами атомов: $A^I - 000$, $B^{\text{III}} - 001/2$, $S - x \ 1/4 \ 1/8$, где $x = 1/2 - (1/4 \sqrt{2}) (c^2/a^2 - 2)^{1/2}$, причем x задан правильным тетраэдром B -атома. Отмечена нестехиометричность CuInS_2 ($x = 0,2295$), сопровождающаяся значительным искажением тетраэдров, образованных атомами индия, которая выражается формулой $\text{Cu}_{0,986}\text{In}_{1,014}\text{S}_2$ ($d_3 = 4756$ кг/м³).

Межатомные расстояния и значения соответствующих углов приведены в табл. 22.

Согласно данным работы [229] при давлении 5 ГПа и температуре 673 К халькопиритная структура CuInS_2 превращается в структуру цинковой обманки с параметром решетки $a = 0,551$ нм. Плотность вещества при этом не изменяется.

Кристаллы CuInS_2 , полученные направленной кристаллизацией расплава, характеризуются малой электропроводностью и низкой подвижностью носителей заряда [58, 225]. Исходный CuInS_2 обладает p -типом проводимости, с удельным

Таблица 22. Расстояния и углы между атомами в кристаллической структуре CuInS_2

Атомы	Расстояние, нм	Атомы	Угол, град.
Cu—S	0,2355	S—In—S(1)	108,6
In—S	0,2464	S—In—S(2)	112,2
S—S(1)	0,3749	Cu—S—Cu	114,2
S—S(2)	0,3884	In—S—S	105,4
S—S(3)	0,4003	S—Cu—S(1)	106,8
Cu—In(1)	0,3905	S—Cu—S(2)	110,8
Cu—In(2)	0,3921	Cu—S—In(1)	108,9
Cu—Cu	0,3921	Cu—S—In(2)	109,5
In—In	0,3921	—	—

электросопротивлением $50 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, подвижностью дырок $0,001 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [58]. При 30-ч отжиге образца в избытке меди и индия (т.е. при минимальном давлении серы) p -тип проводимости изменяется на n -тип, удельное электросопротивление уменьшается до $0,01 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, а подвижность электронов составляет $\sim 0,02 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Если отжиг проводить в атмосфере серы при максимальном давлении в течение 30 ч, получают CuInS_2 p -типа проводимости с удельным электросопротивлением $\sim 0,07 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ и подвижностью дырок $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. По мнению авторов [225], подвижность дырок быстро падает при температурах $>300 \text{ К}$, вследствие многозонного характера дырочной проводимости и межзонного рассеивания.

В работе [230] изучены электрические свойства CuInS_2 , легированного Cd и Zn . Показано, что монокристаллы CuInS_2 , выращенные по методу Бриджмена, имеют низкую проводимость n -типа и незначительную подвижность носителей заряда. После отжига их в парах кадмия и цинка электросопротивление резко уменьшается и подвижность становится более высокой. При этом чем выше температура отжига, тем ниже электросопротивление. Энергия активации для образцов, отожженных при 923 К , составляет $\Delta E_a = 0,004 \text{ эВ}$, а для образцов, отожженных при 1073 К , $\Delta E_a \approx 0$. Значение ΔE_a , экстраполированное к 0 К , составляет $0,02 \text{ эВ}$. В [231, 232] проведено исследование спектра фотопроводимости CuInS_2 . При 573 К для p -типа проводимости выявлены три пика при $1,50$; $1,44$ и $1,33 \text{ эВ}$ соответственно, из которых пик $1,50 \text{ эВ}$ относится к области собственной проводимости [231]. Выявлено влияние электрического поля на спектр фотопроводимости при 77 К . В диапазоне $0,4 \dots 2 \text{ мкм}$ обнаружены два резких максимума: при $0,81$ и $0,90 \text{ мкм}$ [232].

Согласно [226], CuInS_2 — магнитный полупроводник n -типа. Изменение статической магнитной восприимчивости изучено в интервале температур $4,2 \dots 300 \text{ К}$. На основе низкотемпературной люминесценции и спектров отражения для CuInS_2 определена ширина запрещенной зоны, составляющая при 2 К $1,55 \text{ эВ}$ [58]. Эта величина хорошо согласуется с расчетными значениями [233] — $1,54 \text{ эВ}$.

Линейные и нелинейные оптические свойства кристаллов CuInS_2 изучены в [61]. Спектр поглощения при комнатной температуре находится в интервале $0,90 \dots 14,50 \text{ мкм}$ (рис.

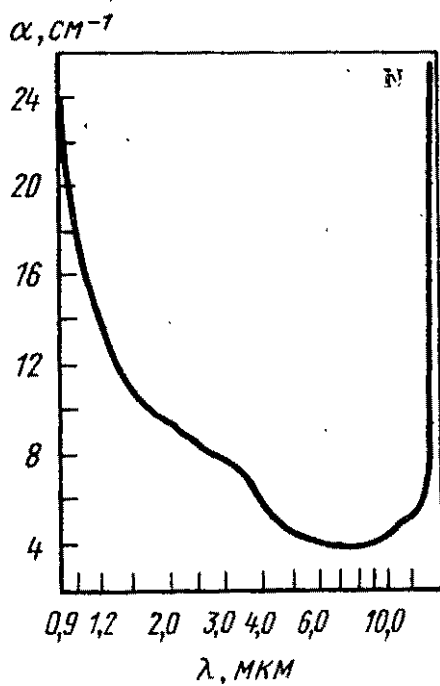


Рис. 36. Спектр поглощения монокристалла CuInS_2 толщиной 0,53 мм

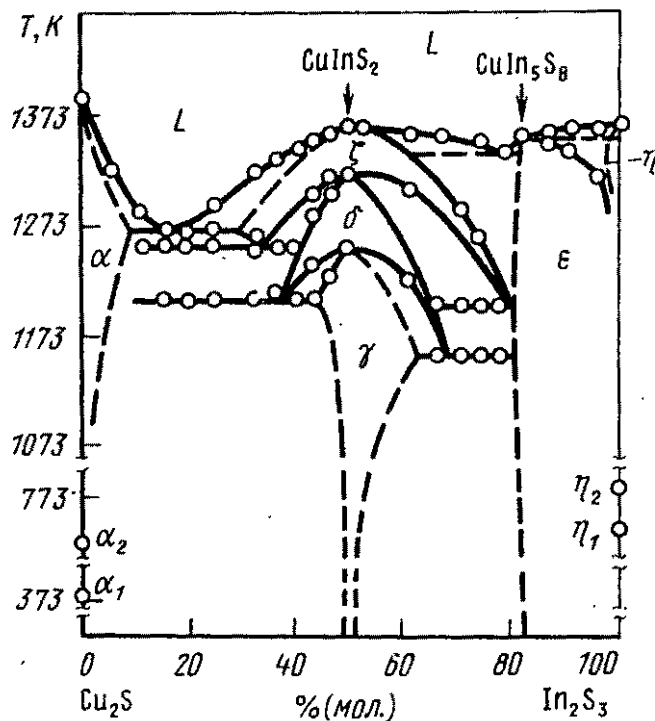


Рис. 37. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$

При $\lambda = 7,5$ мкм коэффициент поглощения минимальный, $\alpha = 4,5 \text{ см}^{-1}$. Кристаллы CuInS_2 обладают существенным двулучепреломлением. Показатель преломления для обыкновенной волны (n_o) уменьшается от 2,7907 до 2,5108 в интервале длин волн 0,90...12,50 мкм и для необыкновенной волны (n_e) — от 2,7713 до 2,4987 в диапазоне 0,90...12,00 мкм. Коэффициент нелинейной восприимчивости $d_{36} = 9,6 \times 10^{-12} \pm 30 \% \text{ м/В}$.

Условия получения тонких пленок CuInS_2 исследованы в [234–237]. Твердофазная растворимость GeS_2 и SnS_2 в CuInS_2 изучена в [51]. На основе данных ДТА и электроннозондового микроанализа и дифрактометрии установлено, что растворимость GeS_2 и SnS_2 в CuInS_2 незначительна. Новые фазы в этих системах не обнаружены.

В отличие от авторов работы [51], в [238] приводятся сведения о том, что в псевдотройной системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{SnS}_2$ существует соединение состава CuInSnS_4 . Согласно [238], на разрезе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ образуется новое соединение $\text{CuIn}_{11}\text{S}_{17}$. Синтез этих двух соединений осуществляли с использованием реакции пар — твердая фаза. Сплавы металлов CuInSn или CuIn_{11} вместе со стехиометрическим количеством

серы помещали в кварцевую ампулу диаметром 10 мм и выдерживали в течение нескольких суток при температуре 953 К. Монокристаллы CuInSnS_4 получены по реакции твердая фаза – пар в поле температурного градиента 2 град/мм при температуре в горячей зоне 993 К. Форма кристаллов образована гранями $\{111\}$, иногда наблюдалось появление граней $\{100\}$. Соединения CuInSnS_4 и $\text{CuIn}_{11}\text{S}_{17}$ обладают кристаллической структурой шпинели. Параметры кубической решетки CuInSnS_4 – $a = 1,04938$ нм, $\text{CuIn}_{11}\text{S}_{17}$ – $a = 1,07304$ нм. Проведено уточнение области существования соединений в псевдотройной системе $\text{Cu}_2\text{S}–\text{In}_2\text{S}_3–\text{SnS}_2$, высказано предположение о возможном механизме роста монокристаллов.

Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{S}–\text{In}_2\text{S}_3$ изучены в интервале температур 373...1473 К (рис. 37) [239]. Согласно полученным данным, Cu_2S существует в виде трех модификаций: α_1 – тетрагональной, α_2 – гексагональной и α_3 – кубической сингонии с температурами превращения 307, 723 К и плавлением при 1398 К соответственно. Теплоты превращения и плавления следующие: 2,7; 2,0 и 26 кДж/моль. Соединение In_2S_3 существует в виде трех модификаций: η_1 (дефектная сверхструктура шпинели), η_2 (дефектная структура шпинели) и η_3 (слоистая структура), с температурами превращения 693, 1028 К и плавления 1363 К соответственно; теплоты фазовых превращений их следующие: 1,5; 3,0 и 50 кДж/моль.

В системе обнаружены две промежуточные фазы: CuInS_2 и CuIn_5S_8 . Первая из них существует в трех модификациях: γ_1 – со структурой халькопирита, температура фазового превращения $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ 1253 К, теплота перехода 16 кДж/моль; γ_2 – со структурой цинковой обманки, температура фазового перехода $\gamma_2 \rightarrow \gamma_3$ 1318 К, теплота превращения 8 кДж/моль и γ_3 – с неизвестной структурой, температурой плавления 1363 К и теплотой плавления 40 кДж/моль. Соединение CuIn_5S_8 обладает структурой шпинели, плавится при 1358 К, теплота плавления составляет 140 кДж/моль. Координаты двух эвтектик следующие: 15% (мол.) In_2S_3 , 1263 К и 80% (мол.) In_2S_3 , 1338 К. Данные о фазовых превращениях для CuInS_2 хорошо согласуются с результатами [196], за исключением температуры и энтальпии плавления CuInS_2 . По данным [196] CuInS_2 плавится при температуре >1300 К $\Delta H = 15$ кДж/моль. Авторы работы [33] для

CuInS_2 определили температуру плавления (1363 К), $\Delta H_{\text{пл}} = 66,8$ кДж/моль и $\Delta S_{\text{пл}} = 49,0$ Дж/(моль·К). Согласно [240] температура плавления CuInS_2 составляет 1388 К. В [241] с помощью масс-спектрального исследования установлено, что в интервале температур 900...1100 К испарение CuInS_2 происходит по реакции $2\text{CuInS}_2 = \text{Cu}_2\text{S}_{\text{ТВ}} + \text{In}_2\text{S}_{\text{Газ}} + \text{S}_{\text{Газ}}$.

На основе полученных данных для CuInS_2 рассчитаны: $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} = 221,7 \pm 13$ кДж/моль и $C_p = 101,7$ Дж/(моль·К).

Крупные кристаллы CuIn_5S_8 получены двухтемпературным методом [242]. В [242, 243] описаны процессы роста кристаллов CuIn_5S_8 методом ХТР. В качестве транспортирующего агента использовали иод. В [243] исследована кинетика переноса. Найдено, что транспорт осуществляется в широком интервале температур зоны источника (773...1273 К) и кристаллизации (573...1173 К) с сохранением состава транспортируемого вещества. При разности температур ~60...80 К скорость переноса определяется главным образом скоростью диффузии и пропорциональна поперечному сечению контейнера, разности температур и концентрации иода. Полученные монокристаллы достигали размеров $15 \times 10 \times 10$ мм³. Крупноблочные кристаллы CuIn_5S_8 получены также двухтемпературным методом [242]. По данным [242] CuIn_5S_8 кристаллизуется в структуре шпинели и является дефектным полупроводником с 25 %-ной концентрацией вакансий в катионной подрешетке. Кубическая решетка имеет параметр $a = 1,0698 \pm 0,0005$ нм; $d_3 = 4800$ кг/м³ [242, 244]. В [245] обнаружено наличие двух сверхструктур для CuIn_5S_8 с дальним упорядочением, одна из которых – кубическая, а другая тетрагональная с соотношением $c/a = 3$. По данным [246] CuIn_5S_8 обладает кубической решеткой, пр.гр. $F43m$ с периодом решетки $a = 1,06858$ нм. Микротвердость равна 2750 ± 50 МПа, а ширина запрещенной зоны составляет 1,34 эВ [242]. В области 100...450 см⁻¹ сняты ИК-спектры пропускания и отражения [242], а в [247] изучены спектры поглощения в диапазоне 0,2...1,6 эВ. Электросопротивления и эффект Холла для монокристаллов CuIn_5S_8 изучены в интервале температур 80...500 К [248]. Установлено, что величина электросопротивления и коэффициент Холла быстро растут с увеличением избыточного содержания серы в расплаве. При температуре 300 К электросопротивление изменяется от

Согласно данным работ [150, 249] в тройной системе Cu–In–S на разрезе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ образуется одна промежуточная фаза состава CuIn_3S_5 . Синтез осуществляли непосредственным взаимодействием составляющих элементов в стехиометрических количествах в эвакуированных кварцевых ампулах. Максимальная температура синтеза 1373 К. При изучении условий образования CuIn_3S_5 методом ДТА установлено, что формирование соединения носит стадийный характер [249]. Рентгенографический анализ показал, что CuIn_3S_5 кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами решетки $a = 1,563$ и $c = 1,895$ нм [150], что несколько отличается от таковых, приведенных в [249]: $a = 1,600$ и $c = 1,695$ нм; $Z = 21$. Плотность вещества, установленная экспериментально, равна 5000 кг/м^3 и хорошо согласуется с таковой, рассчитанной по данным рентгеновских исследований (4980 кг/м^3). Микротвердость CuIn_3S_5 равна 1819 МПа, а ширина запрещенной зоны 1,2 эВ [150]. По данным работы [249] CuIn_3S_5 обладает полупроводниковыми свойствами.

В области частот $80\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ при поляризациях $E \perp C$ и $E \parallel C$ на слоистых гексагональных кристаллах нового полупроводникового соединения $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ исследованы ИК-спектры отражения [250]. Показана идентичность природы колебаний атомов In и S в $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ с CuInS_2 и $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$.

При исследовании разреза $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ тройной системы Cu–In–S обнаружено соединение CuInS , которое кристаллизуется в тетрагональной решетке с параметрами: $a = 0,551$ и $c = 1,107$ нм [250]. Микротвердость фазы CuInS меняется в диапазоне $2227\text{--}2472$ МПа.

VI. 1.2 Система Ag–In–S

Сведения о получении AgInS_2 имеются в работах [28, 48, 51, 92, 229, 252, 253]. Синтез соединения осуществляли в основном путем сплавления элементарных или бинарных компонентов в кварцевых ампулах. Монокристаллы AgInS_2 получали методом Бриджмена [84, 253...255]. Скорость роста составляла $0,12 \text{ мм/ч}$, температурный градиент в зоне кристаллизации 5 град/мм [254]. Авторы работ [252, 256] кристаллы AgInS_2 получили направленным охлаждением расплава с параллельным изучением влияния давления паров серы на ка-

чество и размеры монокристаллических образцов. Рост монокристаллов AgInS_2 методом ХТР описан в работах [48, 92]. Процесс осуществляли в эвакуированных кварцевых ампулах с использованием в качестве переносчика иода ($3\text{--}5 \text{ кг/м}^3$). Разность температуры в зонах составляла $70\text{--}200 \text{ К}$. Рентгенографически установлено, что грани пластинчатых монокристаллов соответствуют плоскости $\{112\}$, в то время как игольчатые монокристаллы растут в направлении $\{111\}$. Были получены кристаллы с линейными размерами до 10 мм .

Соединение AgInS_2 кристаллизуется в двух модификациях: тетрагональной и ромбической [28, 253, 256]. Кристаллы AgInS_2 , выращенные методом Бриджмена и медленно охлажденные до комнатной температуры, кристаллизуются в решетке халькопирита с параметрами тетрагональной, элементарной ячейки, $a = 0,58792 \pm 0,00004$ и $c = 1,1203 \pm 0,0002 \text{ нм}$ [253]; $d_3 = 4,970 \text{ кг/м}^3$ [142]. Отмечены переход при температуре $893 \pm 10 \text{ К}$ тетрагональной модификации AgInS_2 в ромбическую и плавление соединения при $1153 \pm 10 \text{ К}$. По данным [33] AgInS_2 плавится при 1145 К . Теплоемкость C_p измерена методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) в интервале $300\text{--}500 \text{ К}$ с точностью 2% [257], $\theta_D = 293 \text{ К}$. Фазовых переходов при этом не обнаружено. Микротвердость AgInS_2 составляет $1,96 \text{ ГПа}$ [32].

Монокристаллические образцы, закаленные после отжига в вакууме в течение нескольких часов при температуре от 893 до 1153 К , обладали искаженной структурой типа вюрцита с параметрами ромбической элементарной ячейки: $a = 0,7001 \pm 0,0001$, $b = 0,8278 \pm 0,0001$ и $c = 0,6698 \pm 0,0001 \text{ нм}$, причем искажение решетки приводит к изменению пространственной группы от $R\bar{6}_3mc$ (структурный тип вюрцита) к $Cmc2_1$. По мнению авторов [253], вероятной причиной искажения кристаллической решетки типа вюрцита является большое различие в размерах ионных радиусов Ag^+ и In^{3+} .

При быстром охлаждении расплава AgInS_2 образуются две фазы: ярко-красные прозрачные ромбические кристаллы с решеткой типа вюрцита, составляющие $\sim 95\%$ от общей массы полученного продукта, и темно-красные кристаллы с металлическим блеском, имеющие кубическую решетку типа шпинели с параметрами элементарной ячейки $a = 1,0827 \pm 0,0001 \text{ нм}$.

Характер расширения решетки при температуре $80\text{--}650 \text{ К}$ изучен рентгенографически в [258]. Установлено, что коэф-

коэффициент теплового расширения связи Ag—S положителен, а In—S отрицателен.

При давлении 2 ГПа и температуре 673 К происходит превращение AgInS_2 в другую модификацию со структурой типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ и параметрами решетки $a = 0,376$ и $c = 1,935$ нм [229]. Вместе с тем при давлении 4 ГПа и 323 К существует модификация с неупорядоченной структурой типа NaCl, с параметром элементарной ячейки $a = 0,542$ нм. Авторы работы [229] объясняют это очень медленной диффузией атомов при 323 К, которая не благоприятствует образованию при этих условиях термодинамически стабильной фазы со структурой типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$, хотя плотность ее несколько больше фазы со структурой типа NaCl. Переход фазы высокого давления, по-видимому, зависит от распределения атомов. Приводятся данные о том, что фаза со структурой типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ при давлении 100 кПа и 423 К превращается в исходную модификацию со структурой халькопирита, а фаза с неупорядоченной структурой типа NaCl при этих же условиях превращается в структуру типа вюрцита.

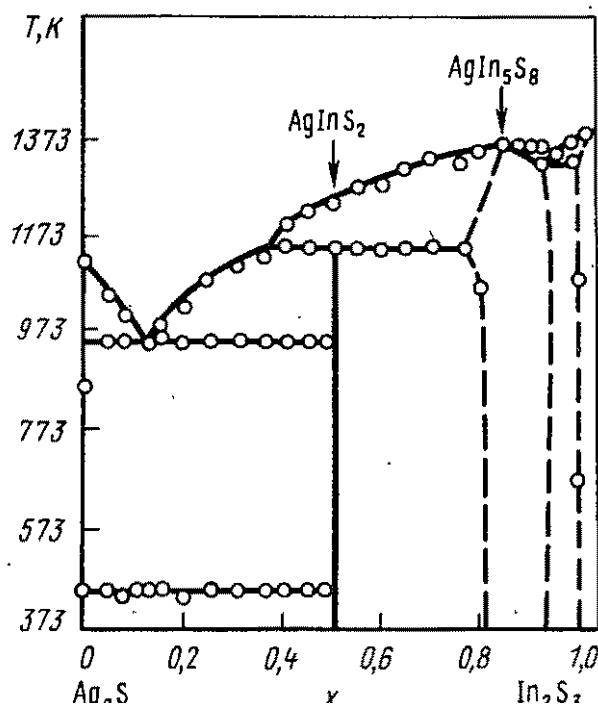
Авторы работ [84,252] констатируют, что в кристаллах обнаружена электропроводимость только *n*-типа. Изменить тип электропроводимости не удалось ни легированием, ни длительным отжигом. Удельное электросопротивление нелегированных образцов составляет $\sim 0,25$ Ом·м, концентрация электронов $\sim 4 \cdot 10^{15}$ м⁻³, а их подвижность $\sim 6,4 \cdot 10^{-3}$ м²/(В·с). По данным [142] при недостатке серы в AgInS_2 удельное электросопротивление равно 0,10 Ом·м, а при ее избытке резко увеличивается (до $>10^3$ Ом·м). В [259] исследована естественная анизотропия оптического пропускания и фотопроводимости ромбической модификации AgInS_2 с концентрацией электронов 10^{21} см⁻³ (300 К). Кристаллы обнаруживают фоточувствительность в диапазоне 0,8...4,0 эВ.

На основании исследования коэффициента поглощения установлено [84], что валентная зона состоит из трех уровней: $E_A = 2,02$ эВ ($E \parallel Z$, $E \perp Z$), $E_B = 1,90$ эВ ($E \perp Z$) и $E_C = 1,82$ эВ ($E \parallel Z$). Из результатов измерений фотопроводимости и фотолюминесценции уровень E_B определяется как полоса, обусловленная прямым переходом, а E_C — как полоса, соответствующая непрямым переходам. В работе [252] описано наличие двух электронных уровней в запрещенной зоне: $0,19 \pm 0,01$ и $0,40 \pm 0,01$ эВ, которые связаны с вакан-

сиями серы. По спектрам поглощения AgInS_2 определена ширина запрещенной зоны. Для прямого перехода при поляризации $E \perp C$ она составляет $1,88 \pm 0,01$ эВ, а для непрямого (поляризация $E \parallel C$) — $1,77 \pm 0,01$ эВ.

На основе измерений электроотражения ориентированных кристаллов, освещаемых поляризованным светом, определены симметрия и расщепление верхних валентных зон в AgInS_2 с ромбической структурой и структурой халькопирита [256]. Показано, что принципиальные черты структуры валентных зон в обеих фазах определяются отклонениями кристаллической решетки от идеальной вюрцитной и халькопиритной структур соответственно. Наименьшие значения ширины запрещенной зоны при 300 К в ромбической и халькопиритных фазах составляют 1,98 и 1,86 эВ соответственно.

Методами рентгенофазового, микроструктурного и термического анализов исследованы сплавы квазибираного разреза $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ (рис. 38) [260]. В системе обнаружены две фазы AgInS_2 и AgIn_5S_8 . В интервале концентраций 0...50 % (мол.) In_2S_3 — система эвтектического типа, эвтектический состав — 12 % (мол.) In_2S_3 , температура эвтектической горизонтали 943 К. При 50 % (мол.) In_2S_3 существует соединение AgInS_2 , образующееся, по данным [84], по перитектической реакции. Температура перитектической горизонтали 1038 К. При охлаждении расплава стехиометрического состава вначале выпадали кристаллы соединения AgIn_5S_8 .



Перитектическая фаза AgInS_2 является результатом взаимодействия этих первичных кристаллов с оставшейся жидкостью. Непосредственно после синтеза образцы этого и близлежащих составов трехфазны (Ag_2S , AgInS_2 и AgIn_5S_8). Трехфазность объясняется неравномерностью сплавов после

Рис. 38. Диаграмма состояния системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$

синтеза. Длительный отжиг при температурах, близких к температуре перитектического разложения, приводит к гомогенизации образцов.

Соединение AgInS_2 существует в двух модификациях. При медленном охлаждении сплавов получается образец, кристаллизующийся в структуре халькопирита с параметрами ячейки $a = 0,588$ и $c = 1,115$ нм. Закалкой удалось получить гексагональную модификацию с параметрами $a = 0,412$ и $c = 0,668$ нм. Область гомогенности этого соединения авторы [84] считают весьма незначительной, о чем свидетельствует неизменность параметров ячейки образцов близлежащих составов. Это также хорошо согласуется с представлениями о том, что область гомогенности соединения тем меньше, чем больше искажена его тетраэдрическая структура (для AgInS_2 $c/a = 1,9$). Микротвердость халькопиритной фазы 1,47 ГПа, а пикнометрическая плотность 4770 кг/м³.

Соединение AgIn_5S_8 плавится конгруэнтно при 1353 К и кристаллизуется в структуре шпинели с параметром $a = 1,0822$ нм. На основе этой фазы обнаружено существование области твердых растворов в пределах концентраций 81...92 % (мол.) In_2S_3 с параметром ячейки, изменяющимся от $a = 1,0828$ нм до $a = 1,0800$ нм.

Образцы составов, лежащих в области между 50 и 81 % (мол.) In_2S_3 , двухфазны (AgInS_2 и AgIn_5S_8). Сплавы концентраций 93...98 % (мол.) In_2S_3 двухфазны, с очень близкими параметрами. Со стороны In_2S_3 существует небольшая область гомогенности [~ 1 % (мол.)].

Двухтемпературным методом получены крупноблочные кристаллы соединения AgIn_5S_8 [261]. В [242, 243] приведены сведения о получении кристаллов AgIn_5S_8 методом ХТР. В качестве транспортирующего агента использован иод. Исследована кинетика переноса соединения [243]. Найдено, что транспорт осуществляется в широком интервале температур зоны источника (773...1273 К) и кристаллизации (573...1173 К) с сохранением состава перегоняемого вещества. При разности температуры $\Delta T \sim 60...80$ град скорость переноса определяется главным образом скоростью диффузии и пропорциональна поперечному сечению контейнера, ΔT , а также концентрации иода. Максимальные размеры выращенных кристаллов AgIn_5S_8 — 15x10x10 мм³.

Соединение AgIn_5S_8 кристаллизуется в структуре шпинели, пр.гр. $Fd\bar{3}m$ [242, 253, 262], является дефектным полупроводником с концентрацией вакансий в катионной подрешетке 25%. Параметр кубической решетки $a = 1,0824 \pm 0,0005$ нм, а микротвердость составляет 2650 ± 50 МПа [242]. По данным [142], AgIn_5S_8 плавится конгруэнтно при температуре 1353 К. В области $100 \dots 450 \text{ см}^{-1}$ сняты ИК-спектры пропускания и отражения; установлено, что ширина запрещенной зоны равна 1,76 эВ [242].

В работе отмечено образование в системе $\text{AgInS}_2\text{--SnS}_2$ новой фазы со структурой шпинели с параметром решетки $a = 1,0759$ нм. Образцы синтезировали путем сплавления стехиометрических количеств элементарных компонентов.

VI.2. СЕЛЕНИДЫ ИНДИЯ – МЕДИ (СЕРЕБРА)

VI.2.1. Система Cu--In--Se

В тройной системе Cu--In--Se наиболее изученным является соединение CuInSe_2 , которое существует на разрезе $\text{Cu}_2\text{Se--In}_2\text{Se}_3$. В большинстве работ [28, 48, 49, 78, 229, 263...267] соединение CuInSe_2 синтезировали путем сплавления элементарных компонентов. В работе [80] стехиометрическую смесь исходных элементарных компонентов помещали в откачанную кварцевую ампулу и нагревали до 1323 К. Для предотвращения взрыва (ввиду высокого давления паров) нагрев проводили со скоростью 2...3 град/с и выдерживали при 473 К в течение 4 ч, после чего температуру повышали до 1323 К.

С целью определения полноты протекания реакции в [268] изучен процесс взаимодействия элементарных компонентов при нагревании со скоростью 2 град/мин с параллельной закалкой при различных температурах. Показано, что в температурной области 493...593 К выделяемая теплота соответствует полному взаимодействию жидкого индия и жидкого или газообразного селена, при этом сильно возрастает давление в системе и во избежание взрыва в процессе роста кристаллов ампулу рекомендуют нагревать со скоростью 10...20 град/ч до 303 К с последующей выдержкой в течение 30 ч, а затем осуществлять нагрев со скоростью 150 град/ч до плавления CuInSe_2 .

Монокристаллы CuInSe_2 получали методом направленной кристаллизации расплава [48, 80, 81, 264...267, 269] и ХТР [48, 78, 227, 265]. В [265] методом Бриджмена получены монокристаллические були хорошего оптического качества диаметром до 10 и длиной 55 мм. Для роста были использованы как кварцевые ампулы, так и тигли из оксида алюминия, помещенные в откачанные (10^{-4} Па) и запаивные кварцевые ампулы. Расплав до кристаллизации выдерживали около суток при температуре 1353 К. Выбор метода снижения температуры проводили с учетом фазового перехода в CuInSe_2 (1259 К). Для получения кристаллов с электропроводностью *n*-типа в расплав добавляли избыток селена.

Авторы работ [80, 81, 267] рост кристаллов CuInSe_2 осуществляли методом зонной плавки. Температуру внешних зон поддерживали на 50 К ниже температуры перехода расплав — твердая фаза, а температуру горячей зоны — при 1323 К [80]. Градиент температуры составлял 5 град/мм, скорость перехода зоны $5 \cdot 10^{-4}$ мм/с. Были получены монокристаллы размерами $5 \times 5 \times 2$ мм³. Рентгеновские исследования показали, что по длине образцов отсутствуют посторонние фазы (исключение составляют концы образцов).

Однородные монокристаллические пластинки CuInSe_2 размерами $10 \times 10 \times 2$ мм³ получены методом ХТР в [265]. Носителем служил иод в количестве 5...10 кг/см³, температура в зоне источника составляла 973 К, а в зоне кристаллизации 933 К. В то же время при аналогичных экспериментах в [78] температура зоны источника составляла 1223 К, в зоне кристаллизации 1213 К, а концентрация иода 2 мг/см³.

Соединение CuInSe_2 кристаллизуется в структуре халькопирита [44, 142, 267]. По данным [267], параметры элементарной ячейки равны: $a = 0,5782$ и $c = 1,1620$ нм. пр.гр. $I42d$, $Z = 4$; $d_z = 5730$ кг/м³ и $d_x = 5750$ кг/м³.

В [146] в интервале 80...650 К рентгенографическим методом исследована температурная зависимость объема элементарной ячейки и главных коэффициентов теплового расширения. При 5 ГПа и температуре 773 К халькопиритная структура CuInSe_2 переходит в структуру цинковой обманки с параметром элементарной ячейки $a = 0,558$ нм. Эта фаза при обычных условиях нестабильна и при 98 кПа в течение нескольких часов превращается в структуру цинковой обманки с меньшей плотностью и параметром решетки $a =$

= 0,582...0,586 нм. При отжиге этой фазы (473 К) и давлении 100 кПа образуется исходная халькопиритная модификация. По данным [263] халькопиритная структура CuInSe_2 при 6 ГПа превращается в структуру типа NaCl. Полученное соединение плавится конгруэнтно при 1259...1263 К [33, 142, 143, 270]; $\Delta H_{\text{пл}} = 83,6$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{пл}} = 66,4$ Дж/(моль·К) [33], что расходится с данными [143], где $\Delta H_{\text{пл}} = 49,3 \pm 9,9$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{пл}} = 9,8$ Дж/(г-ат·К). При температурах 1083 и 1086 К CuInSe_2 претерпевает фазовые превращения, энтальпии фазовых превращений 15 и $7,6 \pm 1,9$ кДж/моль соответственно [196]. Энтальпия образования равна 267 кДж/моль, что согласуется со значением таковой (263,5 кДж/моль), рассчитанной на основании спектроскопических данных [179]. По данным [32] микротвердость CuInSe_2 составляет 2,55 ГПа.

В зависимости от условий получения соединение CuInSe_2 является полупроводником p - или n -типа [80, 264, 266, 271]. Удельное электросопротивление CuInSe_2 p -типа составляет $5 \cdot 10^{-3}$ Ом·м, а n -типа — $5 \cdot 10^{-5}$ Ом·м [142], а по данным [272] при 300 К для образца p -типа равно 0,2 Ом·м. Авторы работы [80] констатируют, что закалка образцов при 873 К в течение 15 ч приводит к изменению типа проводимости (из n - в p -), что вызвано, по их мнению, уменьшением числа вакансий и возможным внедрением атомов селена в межузельное пространство.

Электрические свойства образцов CuInSe_2 n - и p -типа при температурах 4,2...300 К изучены в [273]. Заметная фотопроводимость проявляется при $T \leq 260$ К в диапазоне длин волн 0,50...1,40 мкм. Максимум спектрального распределения фотопроводимости в зависимости от исследуемого образца и температуры находится вблизи 1,02 мкм, а рассчитанная ширина запрещенной зоны в пределах 1,00...1,11 эВ [269].

На монокристаллах CuInSe_2 , выращенных зонной плавкой, обнаружен поверхностный слой с низким удельным сопротивлением, который объясняется наличием концентрационного градиента дефектов [80].

Температурная зависимость электросопротивления в интервале температур 80...500 К и коэффициента Холла монокристаллов CuInSe_2 n - и p -типа изучены в [271]. Кристал-

лы, выращенные из расплава, с содержанием избытка селена имели *p*-тип, а с избытком индия *n*-тип проводимости. При комнатной температуре для образца *p*-типа проводимости концентрация носителей составляет $\sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$, а их подвижность $0,001\text{--}0,002 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Для образцов *n*-типа концентрация носителей тока $\sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$, а подвижность $0,09 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Под потолком валентной зоны в CuInSe_2 *p*-типа обнаружены донорные уровни на глубине $0,012$ и $0,08$ эВ. Измерения электросопротивления и коэффициента Холла образцов *n*-типа, проведенные при более низких температурах, выявили наличие примесного уровня, лежащего на $0,006$ эВ ниже дна зоны проводимости. При низких температурах наблюдалось также отрицательное магнитосопротивление, что объясняется в рамках модели локализованных спинов. Исследуя электрические свойства CuInSe_2 в интервале температур $80\text{--}700 \text{ К}$, авторы работы [264] установили, что CuInSe_2 является сильно компенсированным полупроводником. В запрещенной зоне обнаружены два донорных уровня: с энергией активации 10^{-3} и $0,22$ эВ. Показано, что рассеяние носителей в CuInSe_2 носит комбинированный характер. При температурах $< 300 \text{ К}$ доминирует рассеяние на ионах примеси, а быстрое уменьшение подвижности при температурах $> 350 \text{ К}$ обусловлено рассеянием на колебаниях решетки. Предполагается, что зона проводимости содержит один изотропный энергетический минимум.

Исследованы вольт-амперные характеристики точечных диодов на кристаллах соединения CuInSe_2 , проведено их сравнение с вольт-амперными характеристиками диодов из германия [274]. Отмечено влияние обработки поверхности образца травлением на величину удельного поверхностного сопротивления и другие электрические свойства. Выпрямляющие свойства материала сохраняются в интервале температур от 299 до 623 К . Коэффициент выпрямления при этом изменяется незначительно.

На монокристаллических образцах CuInSe_2 , выращенных из расплава, изучены люминесцентные и электрические свойства, а также влияние на люминесценцию различных активаторов [266]. В качестве последних использовали добавки индия и кадмия, которые вводили в структуру первоначального монокристалла при 73 К и выдерживали в течение 24 ч . Получали полупроводниковые материалы с *p-n*-переходами, ко-

торые обладают электро- и фотолюминесценцией. Рассмотрены также вопросы, связанные с влиянием обработки и количества добавок активаторов на интенсивность и цвет люминесценции монокристаллов CuInSe_2 .

Температурные зависимости удельной теплопроводности и т.э.д.с. образцов CuInSe_2 p -типа в интервале температур 80...300 К изучены в работе [275]. Дана оценка полученных результатов на основании возможных механизмов рассеяния носителей в CuInSe_2 . Показано, что величина удельной теплопроводности для рассмотренного диапазона температур лежит между значениями величины удельной теплопроводности для CdSe и ZnSe . При этом вклад электронной составляющей для полученной величины в CuInSe_2 $\sim 1\%$. По данным [142] удельная теплопроводность CuInSe_2 составляет 0,37 мВт/(м·К).

Из измерений емкости на частотах 1...5 кГц определена статистическая диэлектрическая проницаемость ϵ CuInSe_2 [81]. Найденное значение $\epsilon = 13,6 \pm 0,8$ подтверждает справедливость для полупроводниковых соединений линейной зависимости величины $1/\epsilon^2$ от ширины запрещенной зоны. При исследовании спектров электроотражения и фотолюминесценции кристаллов CuInSe_2 в [276] показано наличие прямых переходов 0,96 эВ (при 300 К), что несколько больше рассчитанного значения 0,88 эВ [233] и экспериментальных данных (0,92 и 0,952 эВ), приведенных соответственно в [233] и [277] при комнатной температуре. Как считают авторы [276], спектральное расщепление верхних валентных уровней значительно меньше, чем следовало ожидать для p -уровней, что связывается с наличием примеси $3d$ -состояний атомов меди. Вместе с тем авторы работы [278] на основании анализа спектров электроотражения CuInSe_2 считают возможной гибридизацию p -состояний в валентной зоне с d -состояниями атомов меди. В поляризованном спектре отражения в области 2...7 эВ при низких температурах для CuInSe_2 обнаружена анизотропия, которая не проявляется при комнатной температуре. Авторами работы [279] в диапазоне длин волн 436...656 нм проведено эллипсометрическое измерение показателя преломления и коэффициента поглощения монокристалла CuInSe_2 .

В работах [272, 280] монокристаллы CuInSe_2 изучены методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В

[272] исследования проведены в рентгеновском диапазоне при температуре 4,2 К. Показано, что CuInSe_2 является полупроводником p -типа с тремя типами акцепторных центров, отвечающих энергии активации 12,96 и 400 мэВ. Характер угловой зависимости спектров указывает на наличие оси симметрии [001]. Концентрация дефектов, обуславливающих появление этих спектров, оценена в $10^{23} \dots 10^{24} \text{ м}^{-3}$.

Повышение эффективности солнечной батареи путем электрохимического выращивания пленки на фотоаноде из CuInSe_2 рассмотрено в [281].

Условия образования тонких пленок CuInSe_2 и их свойства исследованы в работах [192, 282...285]. Известные в настоящее время методы получения тонких пленок CuInSe_2 описаны в [285]. Методом рентгеновского флуоресцентного анализа в [282] исследована зависимость состава тонких пленок CuInSe_2 от температуры испарителя при вакуумном напылении на стеклянную подложку. Температуру испарителя меняли в диапазоне 873...1873 К, при этом толщина пленок составляла от 0,3 до 1,2 мкм. При снижении температуры испарителя до $<1573 \text{ К}$ в составе пленки увеличивается содержание индия и уменьшается содержание меди и селена. Ниже 1173 К медь в полученной пленке полностью отсутствует. Сделан вывод о том, что при низких температурах пленки обогащаются In_2Se . Получение пленок CuInSe_2 толщиной 0,12...0,16 мкм вакуумным испарением, исследование их электрических и оптических свойств проведено в работе [283]. Показано, что характеристики пленок зависят от условий их осаждения. Избыток селена в исходном материале приводит к получению пленок с высокой проводимостью p -типа, однако процесс сопровождается уменьшением соотношения индия к меди и появлением второй фазы CuSe или Cu_{2-x}Se .

Структура эпитаксиальных слоев CuInSe_2 на подложках GaAs, ориентированных {110} и {100}, исследована в [284]. Пленки получены быстрым испарением предварительно синтезированной шихты. Температуру подложки изменяли в интервале 620...920 К с шагом 25 К. При этом скорость осаждения составляла 0,5 нм/с. Структурные свойства слоев изучены методом дифракции электронов высокой энергии на отражение. Отмечено, что рост пленок происходит при темпе-

ратуре подложки 720...920 К. Из геометрических соображений сделан вывод о том, что возможны определенные варианты наращивания. Приведенные геометрические соотношения находятся в хорошем соответствии с экспериментом. В слоях, выращенных на {100}-подложке, обнаружены сверхструктуры.

Методами ДТА, электронно-зондового микроанализа и дифрактометрии системы $\text{CuInSe}_2\text{--GeSe}_2$ и $\text{CuInSe}_2\text{--SnSe}_2$ исследованы в [51]. Установлено, что SnSe_2 гораздо менее растворим в CuInSe_2 , чем GeSe_2 . В системе $\text{CuInSe}_2\text{--GeSe}_2$ обнаружено образование фазы состава $\text{CuGe}\square\text{Se}_4$ со структурой халькопирита с параметрами элементарной ячейки: $a = 0,558$ и $c/a = 1,98$ нм.

Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{Se--In}_2\text{Se}_3$ в интервале концентраций 30–70 % (мол.) In_2Se_3 изучена в работе [286] (рис. 39). В твердом состоянии образуются фазы переменного состава γ и ϵ соответственно с межкатионным (структура халькопирита) и катион-вакансионным (структура тиогаллата) упорядочениями. Стехиометрический состав CuInSe_2 расположен на краю области гомогенности γ -фазы. На кривой ликвидуса и солидуса этому составу отвечает очень пологий максимум. Оптимальным составом катион-вакансионного упрочнения является состав 83,3 % (мол.) In_2Se_3 , при кото-

ром на элементарную ячейку приходится две вакансии (стехиометрическая формула CuIn_5Se_8). При повышении температуры фазы γ и ϵ переходят в δ -фазу, которая кристаллизуется в решетке сфалерита. Область гомогенности γ -фазы

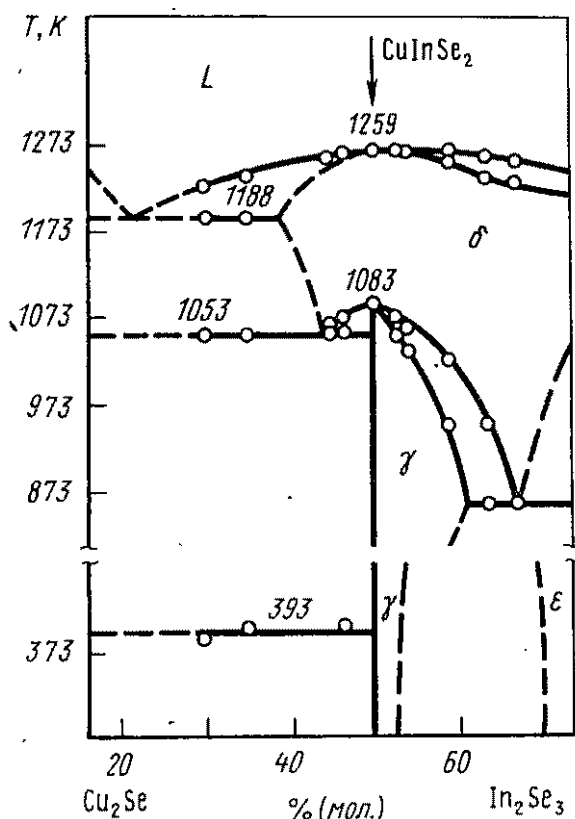


Рис. 39. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{Se--In}_2\text{Se}_3$

на основе CuInSe_2 составляет 2,5 % (мол.) In_2Se_3 . По данным [287] в системе $(\text{CuInSe}_2)_{3(1-x)}-(\text{In}_2\text{Se}_3)_{2x}$ в области концентраций $x \approx 0 \dots 0,07$ сплавы являются однофазными.

Взаимодействие в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Se}$ по разрезам $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$, $\text{CuSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ и $\text{CuInSe}_2-\text{Se}$ исследовано в работе [288]. Сплавы синтезировали сплавлением элементарных компонентов в откачанных и запаянных кварцевых ампулах при 1223 К в течение 5 сут с последующим отжигом при 473 К в течение одного месяца. Литые и отожженные сплавы изучали рентгеноструктурным, дифференциальным термическим и микроструктурным анализами, на основе результатов которых [286, 287] построена диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ (рис. 40). Разрез $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ — кавзибинарный, поэтому треугольник $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Se}$ в системе $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$ является простым. В сплавах системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ ниже 1288 К в области составов от 40 до 80 % (мол.) In_2Se_3 из жидкости кристаллизуется δ -твердый раствор, который образует эвтектические смеси с Cu_2Se (e_1) и In_2Se_3 (e_4). Температуры плавления эвтектик соответственно 1188 и 1168 К. При понижении температуры происходит упорядочение δ -твердого раствора с образованием двух твердых раст-

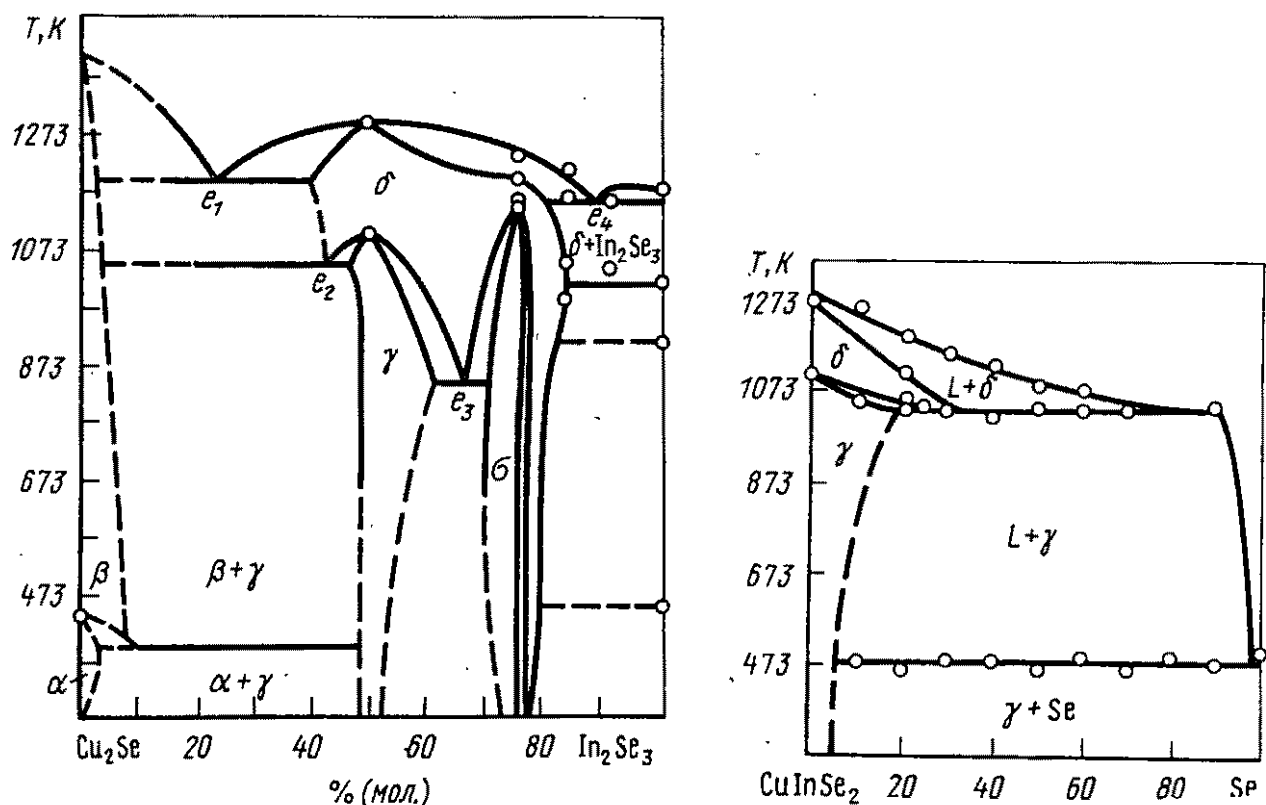


Рис. 40. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ [288]

воров: γ на основе CuInSe_2 при 1103 К и σ на основе CuIn_3Se_5 при 1173 К.

Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ описана в работе [289], согласно данным которой соединение CuIn_3Se_5 плавится при температуре 1263 К, а Cu_5InSe_4 разлагается при $T \leq 1053$ К на Cu_2Se и CuInSe_2 .

По мнению авторов работы [288] промежуточные фазы составов $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$, $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$, CuIn_5Se_8 , $\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}$ и $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{14}$ не существуют, поскольку все образцы, соответствующие им по составу, были двухфазными. Разрез $\text{CuInSe}_2-\text{Se}$ (рис. 41) — квазибинарный. При температуре 1033 К имеет место равновесие $\delta + L = \gamma$. Область δ -твердых растворов простирается в литых образцах до состава 50 % (мол.) Se. В отожженных образцах эта область сужается до 30 % (мол.) Se. Кристаллизация сплавов в этой системе заканчивается при температуре 478 К.

В сплавах сечения $\text{CuSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ из жидкости, содержащей от 40 до 70 % (мол.) In_2Se_3 , вначале кристаллизуется δ -твердый раствор [288]. Система $\text{CuSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ неквазибинарная; образцы сплавов, отвечающие составам $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ и $\text{Cu}_3\text{In}_2\text{Se}_6$, неоднородны. Фаза CuSe образуется по перитектической реакции $\text{Cu}_2\text{Se} + L = \text{CuSe}$ при 673 К и претерпевает полиморфное превращение (353 К). На основе получен-

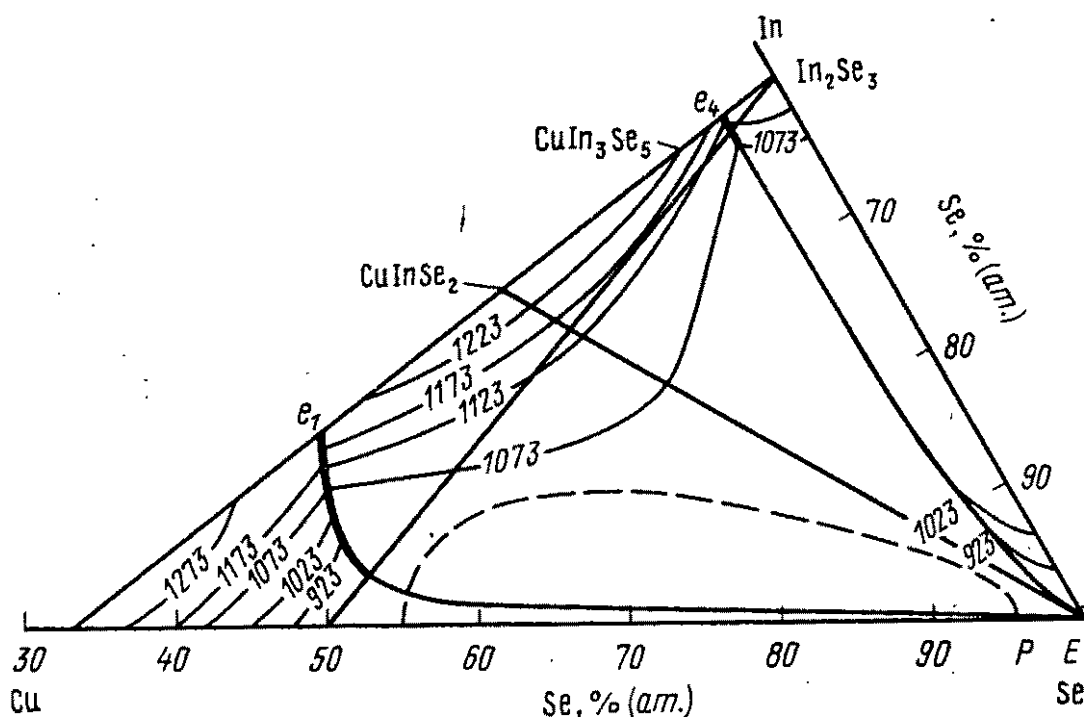


Рис. 42. Проекция поверхности ликвидуса тройной системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Se}$ [288]

ных данных построена проекция поверхности ликвидуса в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Se}$ (рис. 42). Основную часть ее занимает поле кристаллизации твердых растворов на основе CuInSe_2 . Область расщепления, распространяющаяся из двойной системы $\text{Cu}-\text{Se}$, располагается под полями кристаллизации CuInSe_2 и Cu_2Se .

На основании измерений электропроводности, т.э.д.с. и коэффициента Холла полупроводниковых сплавов системы $\text{CuInSe}_2-\text{In}_2\text{Se}_3$ в [290] получены данные об изменении ширины запрещенной зоны, концентрации носителей тока, подвижности электронов и дырок в зависимости от изменения состава сплавов.

Значения ΔE для сплавов системы $\text{CuInSe}_2-\text{In}_2\text{Se}_3$ следующие:

Состав сплава	ΔE , эВ	Состав сплава	ΔE , эВ
CuInSe_2	.1,07	$7\text{CuInSe}_2 \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$.0,68
$9\text{CuInSe}_2 \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$.0,95	$2\text{CuInSe}_2 \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$.0,68
$5\text{CuInSe}_2 \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$.0,86	$3\text{CuInSe}_2 \cdot 2\text{In}_2\text{Se}_3$.0,83
$4\text{CuInSe}_2 \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$.0,80	$\text{CuInSe}_2 \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$.1,20
$3\text{CuInSe}_2 \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$.0,67	$\text{CuInSe}_2 \cdot 2\text{In}_2\text{Se}_3$.1,34

Концентрация, при которой наблюдается минимальное значение ΔE , относится к двухфазной области, что соответствует переходу решетки типа халькопирита к сфалериту.

Обзор работ по фазовой диаграмме состояния тройной системы $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$ дан в [289]. Имеются сведения о спектрах поглощения в области 1...5 эВ монокристаллов CuInSe_2 и $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$, при температурах 6...300 К [291].

Монокристаллы соединения CuIn_3Se_5 получены и изучены в [150, 249]. Синтез соединения осуществлен непосредственным взаимодействием составляющих компонентов в стехиометрическом соотношении в эвакуированных кварцевых ампулах при максимальной температуре 1373 К. Методом ДТА установлено, что формирование соединения CuIn_3Se_5 носит стадийный характер. Соединение CuIn_3Se_5 кристаллизуется в гексагональной структуре с параметрами решетки: $a = 1,735$ и $c = 2,099$ нм. Оно обладает полупроводниковыми свойствами.

В работе [79] описаны два метода синтеза тройных фаз. По первому методу порошки компонентов в стехиометрическом соотношении медленно нагревали в кварцевых ампулах в среде гелия до 1273 К, затем отжигали дважды при этой температуре в течение 2 сут. По второму методу на смесь меди с

индием действовали парами селена при температуре 1173 К в течение 2 сут. Полученные образцы исследовали рентгенографическим методом. Установлено образование новой фазы состава $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3,5}$ с примитивной кубической решеткой ($a = 1,1525 \pm 0,0003$ нм). Структура полученного соединения относится к типу ZnS с катионными вакансиями. Плотность, определенная экспериментально, равна 5280 ± 40 кг/м³, что значительно отличается от таковой, рассчитанной по рентгеновским данным (5650 кг/м³).

Авторами работ [189, 190] обнаружено новое соединение состава $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$, обладающее полупроводниковыми свойствами. Рентгенографические исследования показали, что полученное соединение кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 0,847$ и $c = 1,748$ нм.

VI.2.2. Система Ag–In–Se

В тройной системе Ag–In–Se по разрезу $\text{Ag}_2\text{Se}–\text{In}_2\text{Se}_3$ обнаружены промежуточные фазы состава AgInSe_2 и AgIn_5Se_8 . Соединение AgInSe_2 в основном синтезируют прямым методом сплавления составляющих элементарных компонентов в эвакуированных кварцевых ампулах при максимальной температуре 1223 К [48, 51, 57, 263, 292].

Монокристаллы AgInSe_2 были выращены направленной кристаллизацией расплава [48, 87, 249, 293] и ХТР [48, 57, 87, 292]. С целью оптимизации температурных профилей при выращивании кристаллов методом Бриджмена–Стокбаргера в [293] предложена новая конструкция ростовой печи. Основной ее особенностью является использование дополнительного нагревателя, расположенного между нагревателями верхней и нижней зон, что позволяет более эффективно контролировать границу раздела фаз в процессе роста.

При выращивании кристаллов AgInSe_2 ХТР в качестве носителя применяли иод, температура зоны испарения 1273 К, а зоны роста 1223 К [57].

Соединение AgInSe_2 кристаллизуется в халькопиритной структуре, пр.гр. $I42m$ [28, 142, 294]. Параметры тетрагональной решетки: $a = 0,6090$ и $c = 1,167$ нм. Плотность, рассчитанная по рентгеновским данным, равна 5810 кг/м³, что хорошо согласуется с таковой, определенной экспериментально — 5800 кг/м³ [28]. Уточненные данные параметров

элементарной ячейки AgInSe_2 приведены в [142]: $a = 0,60913$ и $c = 1,17222$ нм. Детальный рентгенографический анализ кристаллов AgInSe_2 для 175 отражений ($R = 4,15$) проведен в [295]. Подтверждена структура халькопирита с упорядоченным распределением атомов Ag и In по тетраэдрическим пустотам плотнейшей кубической упаковки из атомов Se. Параметры тетрагональной решетки: $a = 0,61038$ и $c = 1,17118$ нм, пр гр. $I42d$. Структурный параметр атомов Se равен $x = 0,25845$. Межатомные расстояния в тетраэдрах: Ag–Se – 0,2638 и In–Se – 0,2578 нм.

Обработкой AgInSe_2 при температурах 373...1473 К и давлении 1...4 ГПа получены новые модификации этого соединения [296]: типа халькопирита и моноклинной структуры. Параметры решетки моноклинной фазы: $a = 0,68610$; $b = 0,39212$ и $c = 0,69860$ нм, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107,33^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $d_3 = 7044$ кг/м³ и $d_x = 6823$ кг/м³. При температуре >1373 К и давлении 1,5 ГПа AgInSe_2 разлагается с выделением Ag_2Se , а полученная фаза обладает структурой NaFeO_2 и имеет состав $\text{Ag}_{1-2x}\text{InSe}_{2-2x}$. Область существования моноклинной фазы AgInSe_2 расширяется с ростом температуры и увеличением давления. В [297] для AgInSe_2 при $2,2 \pm 0,2$ ГПа обнаружено фазовое превращение тетрагональной структуры в структуру NaCl с параметром решетки $a = 0,558 \pm 0,0002$ нм.

При давлении ~2 ГПа и температуре 573 К халькопиритная структура AgInSe_2 превращается в ромбоэдрическую с параметром решетки: $a = 0,563$ нм и $\alpha = 88,8^\circ$ [229]. Последнюю авторы [229] относят к искаженной структуре NaCl с координационным числом катионов 3+3. Ромбоэдрическая модификация при обычных условиях превращается в фазу со структурой NaCl с координационным числом 6 и параметром элементарной ячейки $a = 0,566$ нм. Исходная халькопиритная фаза образуется при 100 кПа и 473 К через промежуточную фазу со структурой цинковой обманки. Затем после выдержки при давлении 5 ГПа и температуре 773 К с последующей закалкой до комнатной температуры и при атмосферном давлении образуется фаза с гранецентрированной кубической структурой с параметром элементарной ячейки $a = 0,582$ нм. На основании интенсивностей рентгеновских рефлексов авторы [229] считают, что его структура с большей вероятностью относится к типу цинковой обманки, чем к NaCl. В течение нескольких суток при обычных условиях эта фаза

превращается в другую структуру цинковой обманки с $a = 0,600...0,606$ нм. Отжиг при 473 К и давлении 100 кПа сопровождается образованием исходной халькопиритной модификации.

В работе [263] представлена p - T -диаграмма AgInSe_2 . Показано, что при 2,4 ГПа AgInSe_2 превращается в структуру с решеткой типа NaCl. По мнению авторов, AgInSe_2 при повышенных температурах и давлении обладает еще одной ромбоэдрической модификацией со структурой типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$.

На основании данных ДТА в работе [195] установлен конгруэнтный характер плавления AgInSe_2 — $T_{\text{пл}} \approx 1058$ К, что несколько выше температуры плавления, приведенной в [142] — 1046 К. В [179], исходя из спектроскопических данных, рассчитана $\Delta H_{\text{обр}} = 268$ кДж/моль, которая несколько превышает экспериментальные результаты (242 кДж/моль).

В разных источниках приводится разное значение микротвердости AgInSe_2 : 2260 [30], 1834 [184] и 1240...2260 МПа [32]. В зависимости от режима термической обработки кристаллов концентрация электронов в AgInSe_2 при комнатной температуре изменяется в интервале $10^{18}...10^{24}$ м⁻³ [298]. Обработка в атмосфере селена приводит к снижению концентрации носителей заряда и уменьшению их подвижности.

По данным [142], при избытке селена в образцах AgInSe_2 подвижность носителей составляет 0,0750 м²/(В·с), удельное электросопротивление 100 Ом·м, а при его недостатке соответственно 0,06 м²/(В·с) и $2 \cdot 10^{-4}$ Ом·м. Согласно данным [30], до отжига образцов AgInSe_2 удельное электросопротивление составляет $2,1 \cdot 10^{-2}$ Ом·м, а после отжига — $2 \cdot 10^2$ Ом·м. В [87] удельное электросопротивление монокристалла AgInSe_2 при 300 К характеризуется величиной 10^4 Ом·м. Авторы работы [298] предполагают, что проводимость AgInSe_2 определяется посторонними примесями, присутствующими в виде поверхностных доноров с энергией связи 20 мэВ. Ширина запрещенной зоны, определенная в [276] на основании исследования спектров электроотражения и фотолюминесценции кристаллов AgInSe_2 , равна 1,24 эВ (300 К). Согласно данным работы [142], значение ширины запрещенной зоны AgInSe_2 составляет 1,18 эВ. Авторы работы [276] пришли к выводу, что спектральное расщепление верхних валентных уровней значительно меньше, чем следовало ожидать

для p -уровней. Это связано с наличием примеси $4d$ -состояний Ag. Установлено, что ширина запрещенной зоны в AgInSe_2 не меняется с увеличением температуры в интервале 77...300 К, в противоположность тому, как это наблюдается для селенида кадмия — аналога AgInSe_2 .

Спектры отражения AgInSe_2 измерены при температуре жидкого азота в интервале 2...26 эВ [299]. В работе [86] при 300 К изучены спектры фотопроводимости монокристаллов AgInSe_2 . Отмечено, что кривые фототока в интервале 400...700 нм для кристаллов, выращенных методами Бриджмена (структура халькопирита) и ХТР (вюрцита), сильно различаются между собой. Анализ их структуры показал, что в первом случае ширина запрещенной зоны $\Delta E = 2,06$ эВ, расщепление в валентной зоне между состояниями X - и Y -симметрии составляет $6 \cdot 10^{-2}$ эВ, а между состояниями Y - и Z -симметрии — $3 \cdot 10^{-5}$ эВ. Во втором случае $\Delta E = 1,98$ эВ, а расщепление между состояниями симметрии X и X , Y составляет 0,16 эВ.

В работе [274] исследованы вольт-амперные характеристики точечных диодов на кристаллах соединения AgInSe_2 . При их сравнении с вольт-амперными характеристиками германиевых диодов отмечено, что в интервале температур от 299 до 623 К выпрямляющие свойства материала сохраняются, причем коэффициент выпрямления изменяется незначительно.

В работе [300] рентгеновским и термографическим методами изучены структуры и фазовый состав сплавов системы $(\text{AgInSe}_2)_{3(1-x)}-(\text{In}_2\text{Se}_3)_{2x}$. Образцы готовили сплавлением Ag, In и Se в откачанных и запаянных кварцевых ампулах при 1273...1323 К с последующим охлаждением печи до комнатной температуры. В равновесное состояние образцы приводились путем отжига первоначально при температуре 873 К (200 ч), а затем при 673 К (130 ч). Для некоторых сплавов осуществляли высокотемпературную закалку в ледяную воду и последующий отжиг. Проведенные исследования показали (рис. 43), что в рассматриваемой системе в области концентраций $x = 0...0,6$ существуют две фазы: тетрагональная (AgInSe_2 ; $a = 0,6095$ и $c = 1,1703$ нм, $c/a = 1,92$) и псевдокубическая (твердый раствор на основе AgIn_5Se_8 ; $a = 0,5797$ и $c = 1,1594$ нм, $c/a = 2$). В интервале концентраций $0,6 < x < 0,75$ сплавы однофазны. На дебаегграммах кроме линий характерных для сфалеритного типа,

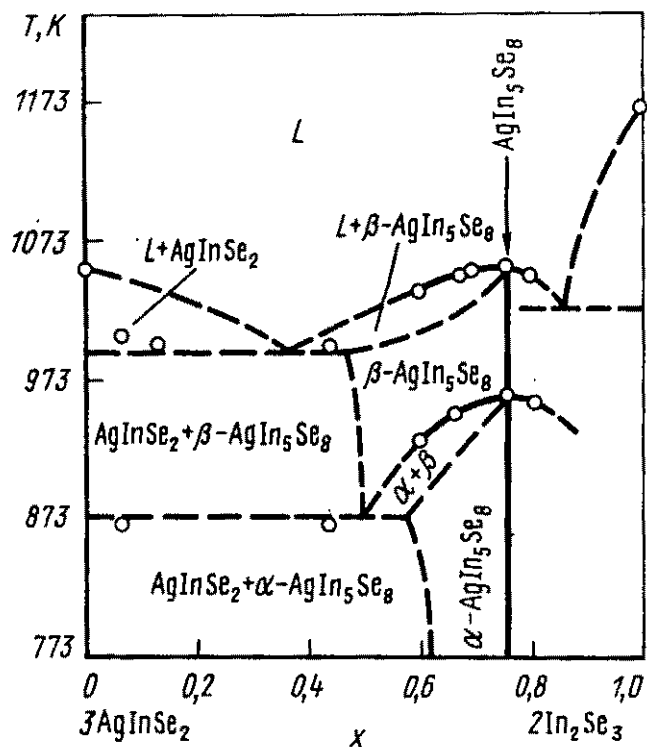


Рис. 43. Фазовая диаграмма состояния системы $(\text{AgInSe}_2)_{3(1-x)} - (\text{In}_2\text{Se}_3)_{2x}$

имеются сверхструктурные линии, свидетельствующие, по мнению авторов [300], об упорядоченном расположении катионов и вакансий. При составе $x = 0,75$ (AgIn_5Se_8) наблюдается упорядочение в расположении катионов и вакансий.

Рентгеновские данные показали, что из всех пространственных групп для фазы AgIn_5Se_8 можно выбрать лишь $I42m$ или $I4$. Пикнометрическая плотность этой фазы, отожженной в течение 230 ч при 673 К, равна 5410 кг/м^3 (293 К).

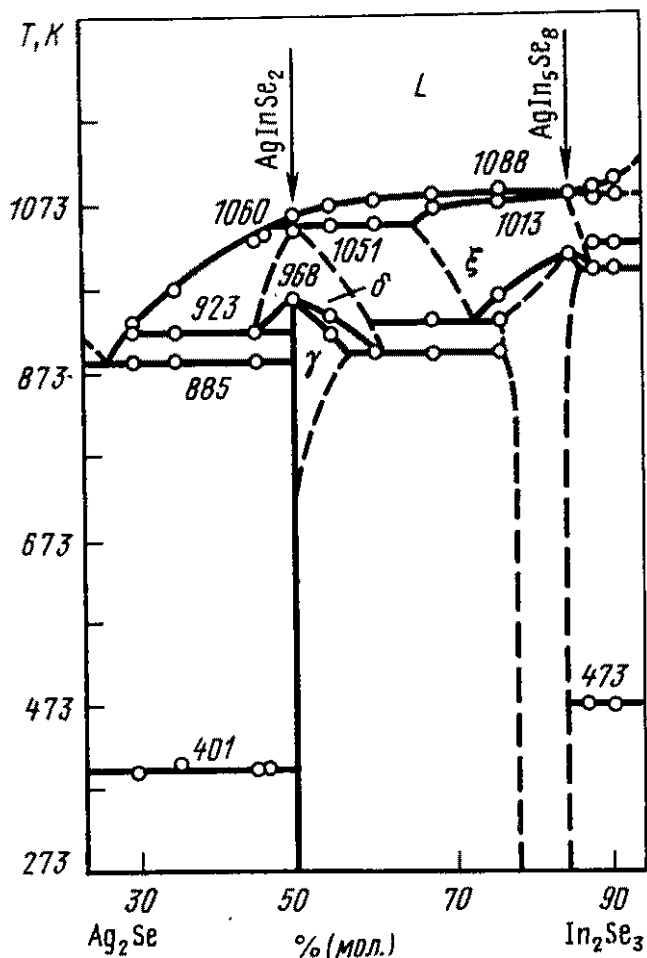
Фаза Ag_5InSe_8 имеет две модификации — α и β . Структурное превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$ является экзотермическим фазовым переходом первого рода. Температура перехода в зависимости от состава изменяется от 928 К до 963 К. Структура α -формы является сверхструктурой β -формы. Наличие гетерогенной области почти во всем интервале концентраций авторы [300] объясняют искажением ковалентной связи в AgInSe_2 вследствие большого размерного и электрохимического различий катионов, приводящих к тетрагональной деформации решетки, а также искажения связей в AgIn_5Se_8 , обусловленного наличием вакансий. При $x > 0,75$ образцы становятся мягкими и слоистыми, на дебаграммах появляются линии новой фазы.

В более широком концентрационном интервале [30...90 % (мол.) In_2Se_3] система $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ исследована в работе [286]. Диаграмма состояния построена на основе термографического, рентгеновского, микроструктурного анализов и измерений микротвердости (рис. 44).

В системе $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ образуются фазы переменного состава γ и ϵ соответственно с межкатионным (структура халькопирита) и катион-вакансионным (тиогаллатная струк-

Рис. 44. Диаграмма состояния системы $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ [286]

тура) мотивом структуры. Стехиометрический состав AgInSe_2 расположен на краю области гомогенности γ -фазы. В отличие от данных [142, 195] плавление AgInSe_2 осуществляется по перитектической реакции при 1051 К. Оптимальным составом катион-вакансионного упорядочения является состав 83,3% (мол.) In_2Se_3 , при котором на элементарную ячейку приходится две вакансии (стехиометрическая формула AgIn_5Se_8). При повышении температуры до 971 и 1013 К фазы γ и ξ переходят в δ - и ξ -фазы, разделенные гетерогенной областью. Фазы δ и ξ кристаллизуются в решетке сфалерита. В интервале концентраций 0...50% (мол.) In_2Se_3 имеет место эвтектическое взаимодействие. В работе [301] исследована система $\text{Ag}_{1-3x}\text{In}_{1+x}\text{Se}_2$ при значениях $0 \leq x \leq 0,33$. В области сплавов $0 < x \leq 0,25$ кроме халькопиритоподобной фазы AgInSe_2 (пр.гр. $I42d$) выявлены дефектные сфалеритоподобные фазы AgIn_5Se_8 и ϵ -фаза; последняя является по составу промежуточной между AgInSe_2 и AgIn_5Se_8 . Определены параметры тетрагональных решеток AgIn_5Se_8 : $a = 0,57934$ и $c = 1,16223$ нм, и ϵ -фазы: $a = 0,8222$ и $c = 2,3272$ нм. Уточнение структуры AgIn_5Se_8 ($R = 0,0315$ для 72 отражений) позволило выявить характер упорядочения тетраэдрических катионов Ag и In и вакансий по пустотам плотнейшей кубической упаковки атомов селена, отвечающей пр.гр. $P42m$. Межатомные расстояния In-Se составляют 0,2580, 0,2607 и Ag-Se 0,2637 нм.



При электронномикроскопическом исследовании AgIn_5Se_8 в

работе [302], кроме ранее известного тетрагонального политапа ($c/a \approx 2$), выявлено еще два политапа с отношением $c/a \approx 1$ (фаза γ) и $c/a = 4$ (фаза β). Авторами работы [283] получено соединение состава $Ag_3In_5Se_9$.

Возможность получения однофазных тонких пленок $AgInSe_2$, которые получены полным и быстрым испарением исходного образца на подложку из NaCl или обычное стекло, исследована в работе [303]. Температуру подложки изменяли от 303 до 573 К при вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па. Установлено, что при температуре источника 1323 К на ориентацию и кристалличность пленки оказывает влияние температура подложки: <423 К – аморфная, >423 К (до 523 К) – кристаллическая. Величина зерен пленок, выращенных на стеклянных подложках, меньше таковых – на NaCl.

VI.3. ТЕЛЛУРИДЫ ИНДИЯ – МЕДИ (СЕРЕБРА)

VI.3.1. Система Cu–In–Te

Наиболее изученной фазой тройной системы Cu–In–Te является соединение состава $CuInTe_2$, которое в большинстве случаев получают прямым сплавлением стехиометрических количеств элементарных компонентов в эвакуированных кварцевых ампулах [28, 51, 304...306]. Монокристаллические образцы $CuInTe_2$ получены методом зонной плавки в запаянной кварцевой ампуле при температуре 1123 К [304] и методом парофазного химического транспорта с использованием иода в качестве транспортирующего агента [210, 307]. Последний из них позволяет получать кристаллы размерами $7 \times 5 \times 1$ мм³ [307].

Соединение $CuInTe_2$ кристаллизуется в халькопиритной структуре с параметрами тетрагональной решетки $a = 0,6167$ и $c = 1,234$ нм; $d_x = 6100$ кг/м³, $d_y = 6000$ кг/м³ [28]. В работах [146, 211] проведено рентгенографическое исследование температурной зависимости параметров решетки и главных коэффициентов теплового расширения в интервале температур 80...650 К.

При давлении 2 ГПа и температуре 843 К $CuInTe_2$ претерпевает фазовое превращение [229]. При этих условиях халькопиритная структура превращается в структуру типа NaCl с

параметрами решетки $a = 0,612$ нм. Последняя фаза нестабильна — при 2,8 ГПа и 843 К разлагается с образованием дефектной фазы со структурой NaCl и теллурида меди (I). При обычных условиях фаза стехиометрического состава со структурой NaCl тоже разлагается на Cu_2Te и фазу с дефектной структурой NaCl. Превращение в исходную халькопиритную структуру происходит при высоких температурах через промежуточную фазу с дефектной структурой цинковой обманки. По данным [178] CuInTe_2 при давлении $>2,0$ ГПа и температуре >473 К разлагается с образованием Cu_2Te и свободного теллура.

По данным ДТА CuInTe_2 плавится конгруэнтно: при температуре 1053 [184], 1062 [270] и 1058 К [33]. Согласно [33], $\Delta H_{\text{пл}} = 96,0$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{пл}} = 90,7$ Дж/(моль·К), что расходится с таковыми, приведенными в работе [304] [$T_{\text{пл}} = 1049 \pm 2$ К, $\Delta H_{\text{пл}} = 65,0 \pm 9,7$ кДж/моль, $\Delta S = 15,5 \pm 2,3$ Дж/(г-ат·К)]. При температурах 930 К ($\Delta H_{\text{пр}} = 7,3 \pm 1,5$ кДж/моль) и 936 К ($\Delta H_{\text{пр}} = 8,2 \pm 0,2$ кДж/моль) CuInTe_2 претерпевает фазовые превращения [196]. Исследование теплоемкости C_p в интервале 2...30 К показало, что $\theta_D = 195,1 \pm 0,7$ К [180]. На основании спектроскопических данных рассчитана величина $\Delta H_{\text{обр}} = 328,5$ кДж/моль, которая намного больше значения, полученного экспериментально ($\Delta H_{\text{обр}} = 107$ кДж/моль) [179]. В многочисленных работах приводятся разные значения микротвердости CuInTe_2 : 2138 [142], 2062 [30], 1864 [184] и 1674 МПа [32].

Образцы CuInTe_2 — p -типа проводимости, удельное сопротивление составляет 213 Ом·м [305, 308]. При исследовании влияния отклонения от стехиометрии и легирования на электрические свойства установлено [305], что устойчивая дырочная проводимость обусловлена вакансиями в катионной подрешетке, возникающими при кристаллизации. В [309] приведены результаты по изучению влияния длительного отжига монокристаллов CuInTe_2 в вакууме и в присутствии металлических Cu и In на их электрические свойства.

Обнаруженные аномалии температурных зависимостей коэффициента Холла и дифференциальной т.э.д.с. объясняются особенностями зонной структуры CuInTe_2 . Концентрация носителей (дырок) составляет $1,45 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$. По данным [142] удельное электросопротивление CuInTe_2 составляет $6 \cdot 10^{-5} \text{ — } 4 \cdot 10^{-4}$ Ом·м. Это меньше чем приведенные в

[305, 308], что по-видимому обусловлено разными условиями получения кристаллов и методами измерения электропроводности.

На основании изучения спектров электроотражения для монокристаллов CuInTe_2 в области энергий 2...6 эВ и температур 77...290 К определены значения ширины запрещенной зоны, которые составляют 1,06 эВ (290 К) и 1,12 эВ (77 К) [213]. Эти величины несколько больше значений ширины запрещенной зоны (0,88 эВ), определенной на основании оптических исследований в [233], рассчитанных в [249] — 0,80 эВ для прямых и 0,76 эВ для непрямых переходов. На основе зависимости электроотражения от поляризации света дана оценка расщепления электронных уровней вблизи дна зоны проводимости за счет спин-орбитального взаимодействия кристаллического поля [213]. Авторы работы [304] на монокристаллических образцах CuInTe_2 исследовали спектры электроотражения в энергетической области 2...4,5 эВ. Обнаружены оптические переходы с края валентной зоны. Для отнесения полос изучена поляризационная зависимость спектров. Полученные данные свидетельствуют о существенной роли $d(\text{Cu})$ -состояний в формировании верхней части валентной зоны. Поляризационная зависимость показала наличие искажения координационного многогранника вокруг атомов Cu. Последнее совместно со спин-орбитальным взаимодействием ответственно за расщепление пятикратно вырожденного атомного $d(\text{Cu})$ -уровня и полное снятие вырождения.

В работе [279] проведено эллипсометрическое измерение показателя преломления и коэффициента поглощения монокристаллических образцов CuInTe_2 .

ИК-спектры отражения монокристаллических образцов CuInTe_2 изучены в работах [310, 311].

При исследовании систем $\text{CuInTe}_2\text{—GeTe}_2$ и $\text{CuInTe}_2\text{—SnTe}_2$ методами ДТА, электроннозондового микроанализа и дифрактометрии установлена незначительная растворимость компонентов в твердом состоянии [51].

Диаграмма состояния системы $\text{CuInTe}_2\text{—CdTe}_2$ представлена в работе [312], рассмотрены возможности образования соединений типа $A^I B^II C^III X_3^VI$.

В работах [286, 313] исследованы фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{Te—In}_2\text{Te}_3$. В работе [221] построен участок

[45–58% (мол.) In_2Te_3] диаграммы состояния $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$, а в [286] она представлена во всем концентрационном интервале (рис. 45). В системе в твердом состоянии образуются фазы переменного состава γ и ϵ соответственно с межкатионным (структура халькопирита) и катион-вакансионным (структура тиогаллата) упорядочением. Стехиометрический состав CuInTe_2 расположен вне области гомогенности γ -фазы. Этому составу на кривых ликвидуса и солидуса отвечает очень пологий максимум при 992 К. Оптимальным составом катион-вакансионного упорядочения является состав 83,3% (мол.) In_2Te_3 , при котором на элементарную ячейку приходится две вакансии, стехиометрическая формула выражена составом CuIn_5Te_8 . При повышении температуры γ и ϵ переходят в δ -фазу. Высокотемпературная δ -фаза кристаллизуется в решетке сфалерита. В интервале

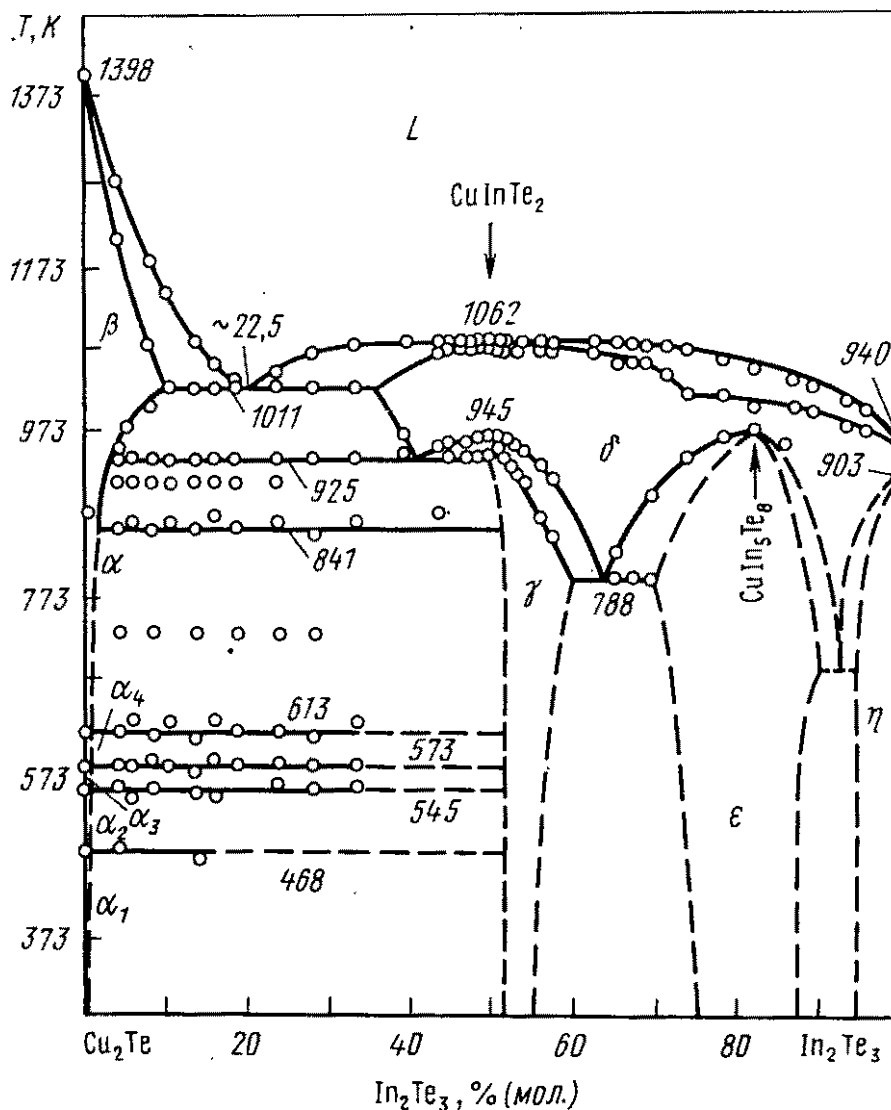


Рис. 45. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$

концентраций 0...50 % (мол.) In_2Te_3 — диаграмма состояния эвтектического типа.

По мнению авторов работ [286, 313, с. 659–666], стехиометрический состав CuInTe_2 можно рассматривать как соединение, образующееся в твердом состоянии, когда осуществляется переход к упорядоченному распределению катионов — структура халькопирита. Упорядочение осуществляется при температуре 951 К как фазовый переход 1-го рода. Кривизна ликвидуса и солидуса около дистектической точки незначительна, что свидетельствует о диссоциации CuInTe_2 в жидком и твердом состояниях. Область гомогенности γ -фазы составляет 3,5 % (мол.) In_2Te_3 .

Фазовый состав и структура сплавов $(\text{CuInTe}_2)_{3(1-x)} - (\text{In}_2\text{Te}_3)_{2x}$ исследованы методами микроскопического и рентгенографического анализов в работе [313, с. 484–489]. В интервале концентраций $x \approx 0,05...0,15$ сплавы гомогенны и имеют структуру типа халькопирита; при $x \approx 0,05$ наблюдается выделение второй фазы, что подтверждает расположение стехиометрического состава CuInTe_2 вне области гомогенности. В области составов $x \approx 0,14...0,60$ сосуществуют фазы с межкатионным (структура халькопирита) и катион-вакансионным (структура тиогаллата) упорядочением. При $x = 0,6...0,9$ сплавы упорядочены по типу тиогаллата ($x = 0,75$ соответствует стехиометрическому составу CuIn_5Te_8). В интервале составов $x \approx 0,83...0,93$ сплавы негомогенны.

Авторы работы [314] взаимодействием элементарных компонентов (1073 К) синтезировали фазу состава CuIn_5Te_8 , которая кристаллизуется в структуре типа тиогаллата: сверхструктура типа сфалерита с упорядоченным распределением атомов Cu и In по тетраэдрическим пустотам, плотнейшей кубической упаковки атомов Te. Параметры тетрагональной решетки: $a = 0,61$ и $c = 1,22$ нм. Образцы характеризуются явно выраженной доменной структурой с проявлением тетрагональных доменов в трех ориентациях. Отжиг образцов при температуре 673 К приводит к исчезновению доменной структуры.

Область гомогенности CuInTe_2 исследована в работе [306] методом микроструктурного анализа и измерением микротвердости. Области гомогенности на основе фазы CuInTe_2 обнаружены вдоль тех разрезков тройной системы, по которым

имеет место увеличение или сохранение среднего числа валентных электронов на атом, равного четырем при отклонении от стехиометрического состава.

По данным работы [313, с. 484–489] области гомогенности на основе CuInTe_2 обнаружены вдоль следующих разрезов: $\text{CuInTe}_2\text{--Te}$ [1,5-% (мол.) Te], $\text{CuInTe}_2\text{--In}_2\text{Te}_3$ [10% (мол.) In_2Te_3]. В микроструктуре сплавов, близких по составу к CuInTe_2 , по разрезам 6...8 [до 0,5% (мол.) бинарного компонента] обнаружены выделения второй фазы, аналогичные выделениям в CuInTe_2 . Дальнейшее отклонение от стехиометрического состава сопровождается исчезновением этих выделений и установлением однофазной структуры. По мнению авторов работы [308], на остальных разрезах отклонение от стехиометрии $\leq 0,25\%$ (мол.) (рис. 46).

На основании полученных результатов [306] сделан вывод о том, что при недостатке электронов для образования насыщенных ковалентных связей сверхстехиометрическое растворение компонентов в соединении CuInTe_2 затруднено. Ввиду сходства кристаллических структур и типа химической связи в соединениях CuInTe_2 и In_2Te_3 наибольшая протяженность области гомогенности наблюдается по разрезу $\text{CuInTe}_2\text{--In}_2\text{Te}_3$.

В тройной системе Cu--In--Te на разрезе $\text{Cu}_2\text{Te--In}_2\text{Te}_3$ обнаружена также фаза состава CuIn_3Te_5 [142, 150, 249], синтез которой осуществляли непосредственным взаимодействием стехиометрических количеств составляющих компонентов при максимальной температуре 1073 К [249]. Свойства соединения CuIn_3Te_5 , приведенные в разной литературе, часто

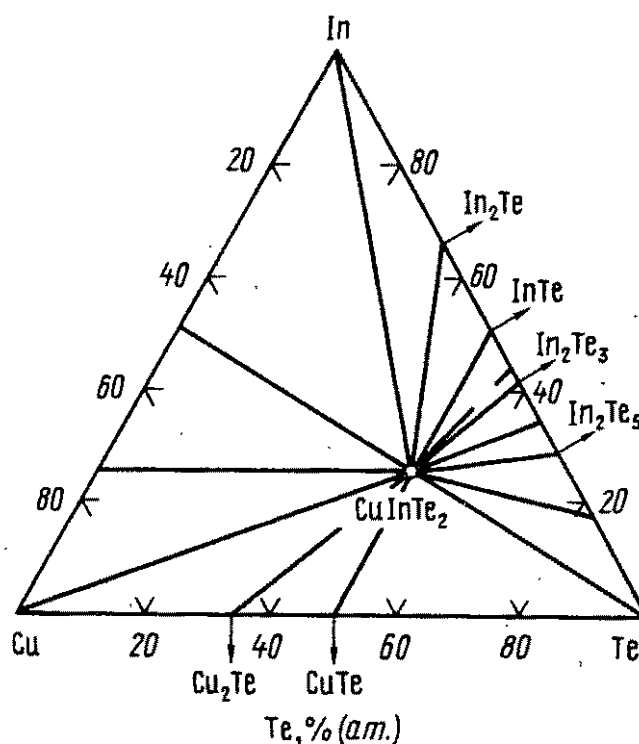


Рис. 46. Сечения тройной системы Cu--In--Te [306]

не согласуются. В работе [249], например, приводятся данные о том, что формирование фазы CuIn_3Te_5 носит стадийный характер, она плавится конгруэнтно при температуре 1033 К и кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 1,735$ и $c = 2,099$ нм; $Z = 23$; $d_x = 5630$ кг/м³ и $d_y = 5700$ кг/м³. Плотность соединения в расплаве, согласно данным [150], увеличивается до 5940 кг/м³. Микротвердость CuIn_3Te_5 составляет 2154 МПа, а ширина запрещенной зоны 0,4 эВ [150, 249]. Вместе с тем авторы работы [142] приводят сведения о том, что CuIn_3Te_5 плавится при более высокой температуре (1045 К), а кристаллическая структура относится к типу сфалерита с параметром кубической решетки $a = 0,616$ нм. Ширина запрещенной зоны 1,2 эВ, а микротвердость 2162 ± 197 МПа.

Для CuIn_3Te_5 характерна дырочная проводимость, удельное электросопротивление составляет $3 \cdot 10^{13}$ Ом·м, а подвижность носителей 10^{-5} м²/(В·с) [142].

Согласно данным [315], на разрезе $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ образуется соединение состава $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$, кристаллическая структура которого относится к типу сфалерита с параметром кубической решетки $a = 0,616$ нм; $d_x = 6020$ кг/м³ и $d_y = 5930$ кг/м³. Рассматриваемое соединение плавится конгруэнтно при 1068 ± 5 К, стандартная энтальпия образования $\Delta H_{\text{обр}} = 704$ кДж/моль, а микротвердость составляет 2162 ± 197 МПа. Удельная электропроводность соединения равна $3 \cdot 10^{-2}$ Ом·м, концентрация носителей $7,3 \cdot 10^{21}$ м⁻³, а их подвижность $2,7 \cdot 10^{-5}$ м²/(В·с). Ширина запрещенной зоны соединения $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$ $\Delta E = 1,1$ эВ.

Новый класс тройных соединений, определенный составом $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Te}_9$, обнаружен в работах [189, 190]. Соединение $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Te}_9$ — полупроводник, кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 0,878$ и $c = 1,866$ нм.

Диаграмма состояния квазибинарной системы $\text{CuInTe}_2-\text{In}_2\text{Te}_3$ исследована в работе [316] методом термogrавиметрического анализа. Установлено, что область гомогенности фазы $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Te}_9$ охватывает интервал 16...30 % (мол.) In_2Te_3 . Обнаружено полиморфное превращение в сплавах, содержащих 25...30 % (мол.) In_2Te_3 . На диаграмме состояния отмечены тройные соединения CuIn_3Te_5 , CuIn_5Te_8 и $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$.

В работе [192] обобщены результаты по синтезу эпитаксиальных пленок стехиометрического состава CuInTe_2 , проведено сравнение их свойств со свойствами монокристаллов.

VI.3.2. Система Ag–In–Te

Соединение AgInTe_2 , образующееся на разрезе $\text{Ag}_2\text{Te}–\text{In}_2\text{Te}_3$ тройной системы Ag–In–Te, в основном синтезируют в вакуумированных кварцевых ампулах сплавлением бинарных или элементарных компонентов, взятых в стехиометрических количествах [19, 51, 195, 263]. Медленным охлаждением расплава получены монокристаллы AgInTe_2 [195], которые обладают халькопиритной структурой, пр.гр. $I42d$, параметры тетрагональной ячейки следующие: $a = 0,6406$ и $c = 1,256$ нм; $d_x = 6120$ кг/м³ и $d_z = 6080$ кг/м³ [28]. В работе [317] проведено высокотемпературное (300...667 К) рентгенографическое исследование AgInTe_2 . Определены коэффициенты теплового расширения параметров тетрагональной решетки ($a = 0,63986$ и $c = 1,25456$ нм), которые вдоль оси a имеют значение $1,54 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹, а вдоль оси c $1,54 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

Авторы работ [178, 229, 263] показали на наличие у AgInTe_2 при высоких давлениях фазового превращения. При давлении $>1,0$ ГПа в интервале температур от 473...523 К соединение AgInTe_2 разлагается с образованием Ag_2Te и свободного теллура [178]. Согласно данным этой работы, кристаллическая структура продуктов разложения зависит от условий (давления, температуры), при которых происходит разложение. В области давлений 1...10 ГПа и при температуре >523 К соединение AgInTe_2 разлагается по другому варианту. При этом образуется фаза высокого давления AgTe-II со структурой типа NaCl и параметром элементарной ячейки $a = 0,6015 \pm 0,0005$ нм. Эта фаза высокого давления (AgTe-II) была получена из смеси элементов Ag и Te (1:1) при давлении 2...6 ГПа в интервале температур 873...1173 К.

При температуре 623 К и давлении 1,5 ГПа $\text{AgInTe}_2\text{-I}$ с халькопиритной структурой превращается в модификацию высокого давления $\text{AgInTe}_2\text{-II}$ со структурой типа NaCl, с параметром кубической ячейки $a = 0,602$ нм и $d_x = 7280$ кг/м³ [220]. Эта фаза стабильна при обычных условиях в течение

нескольких недель. На основании рентгеновских данных установлено, что при атмосферном давлении и 298 К по истечении 3 мес она полностью исчезает и появляется новая фаза ($\text{AgInTe}_2\text{-III}$) со структурой цинковой обманки с гранцентрированной кубической решеткой, параметром решетки $a = 0,623$ нм, $Z = 2$ и $d_x = 6600$ кг/м³. Как видим, плотность фазы $\text{AgInTe}_2\text{-III}$ меньше таковой, чем у фазы со структурой типа NaCl ($\text{AgInTe}_2\text{-II}$) и значительно выше плотности исходной фазы $\text{AgInTe}_2\text{-I}$ с халькопиритной структурой. При исследовании некоторых образцов наряду с $\text{AgInTe}_2\text{-III}$ обнаружены очень слабые рефлексы Ag_2Te . В связи с этим авторы работы [222] считают, что кристаллическая структура $\text{AgInTe}_2\text{-III}$ является дефектной структурой цинковой обманки и ей приписывается состав $\text{Ag}_{2x}\text{In}_{2,66-x}\text{Te}_4$. Фаза $\text{AgInTe}_2\text{-III}$ взаимодействует с Ag_2Te при температуре 353–373 К и атмосферном давлении с образованием фазы кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 0,637\text{...}0,640$ нм. После отжига при давлении 100 кПа и температуре 423 К образуется высокоупорядоченная фаза со структурой халькопирита. Если давление довести до 2,0 ГПа, а температуру до 573 К фаза $\text{AgInTe}_2\text{-I}$ превращается в смесь Ag_2Te и дефектную фазу со структурой NaCl. Эта фаза менее стабильна при обычном давлении, чем фаза стехиометрического состава $\text{AgInTe}_2\text{-II}$ и даже при комнатной температуре быстро превращается в дефектную фазу со структурой цинковой обманки.

На основе исследования фазовой p – T -диаграммы состояния авторы работы [263] тоже пришли к выводу, что AgInTe_2 при давлении 2 ГПа испытывает фазовый переход, сопровождающийся переходом халькопиритной структуры в структуру с решеткой NaCl. Обратный переход из фазы высокого давления в исходную халькопиритную структуру проходит через промежуточную фазу со структурой цинковой обманки.

Согласно данным ДТА AgInTe_2 при температуре 915 К претерпевает фазовый переход, а при 968 К конгруэнтно плавится [195]. Последнее значение несколько выше температуры плавления (953 К), которая приведена в работе [30].

Исходя из спектроскопических исследований в работе [179] рассчитана $\Delta H_{\text{обр}} = 217,9$ кДж/моль, которая значительно больше таковой, полученной на основе эксперимен-

тальных данных (123 кДж/моль). Приводятся следующие значения микротвердости AgInTe_2 , 1864 МПа [30] и 1052...1693 МПа [32].

Температурная зависимость электропроводности AgInTe_2 имеет вид, характерный для примесных полупроводников [30]. Подвижность носителей тока в соединении AgInTe_2 пропорциональна $T^{-1,3}$, что можно отнести за счет рассеяния носителей на неполярных акустических колебаниях. Соединение AgInTe_2 фоточувствительно. Удельная электропроводность его находится в пределах $10^{-3} \dots 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [142]. Отжиг кристаллов AgInTe_2 влияет на электропроводность следующим образом: до отжига удельная электропроводность равна $78 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а после $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [30]. Тепло- и электропроводность AgInTe_2 в интервале температур 300...1100 К изучены в работе [219]. Исследования проводимости сплавов твердых растворов системы $3\text{AgInTe}_2-2\text{In}_2\text{Te}_3$ в твердом и жидком состояниях осуществлены в [318]. Показано, что образующиеся твердые растворы в жидком состоянии имеют полупроводниковую проводимость.

По данным работы [142], теплопроводность AgInTe_2 имеет значения 1200, 1400, 800 и 6300 мВт/(м·К). Влияние упорядочения и степени дефектности на теплопроводность сплавов твердых растворов $3\text{AgInTe}_2-2\text{In}_2\text{Te}_3$ описано в работе [319]. Уменьшение теплопроводности сплавов с увеличением концентрации дефектов связывается с сильным рассеянием фононов вакансиями. Упорядочение сплавов сопровождается ростом теплопроводности.

Оптическая ширина запрещенной зоны AgInTe_2 составляет 0,96 эВ [30].

Исследование систем $\text{AgInTe}_2-\text{GeTe}_2$ и $\text{AgInTe}_2-\text{SnTe}_2$ показало на незначительную растворимость GeTe_2 или SnTe_2 в AgInTe_2 [51]. Характер физико-химического взаимодействия в системах $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ изучен в нескольких работах [30, 87, 114, 195, 286, 318, 320]. В отличие от данных [30, 195] авторы работ [286; 313, с. 659–666] установили, что соединение AgInTe_2 плавится инконгруэнтно (1025 К), а при 810 К претерпевает фазовое превращение. Диаграмма состояния рассматриваемой системы (рис. 47) построена на основе комплексных данных различных методов физико-химического анализа: термографического, рентгеновского, микроструктурного и измерения микротвердости [286].

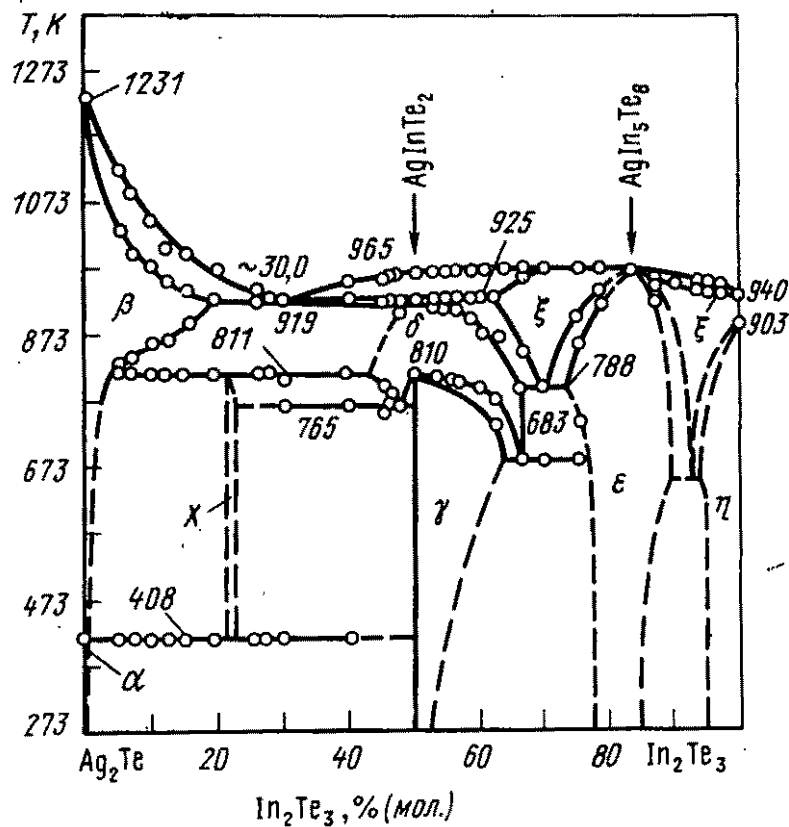


Рис. 47. Диаграмма состояния системы $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ [286]

В системе $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ образуются фазы переменного состава γ и ϵ соответственно с межкатионным (структура халькопирита) и катион-вакансионным (структура тиогаллата) упорядочениями. Стехиометрический состав AgInTe_2 расположен на краю области гомогенности γ -фазы. Область гомогенности γ -фазы при комнатной температуре составляет 2% (мол.) In_2Te_3 . Оптимальным составом катион-вакансионного упорядочения является состав 83,3% (мол.) In_2Te_3 (AgIn_5Te_8), при котором на элементарную ячейку приходятся две вакансии. С повышением температуры фазы γ и ϵ переходят в δ - и ξ -фазы, разделенные гетерогенной областью. Фазы δ и ξ кристаллизуются в решетке сфалерита. В интервале концентраций 0...50% (мол.) In_2Te_3 в системе имеет место эвтектическое взаимодействие.

По данным [321], соединение AgInTe_2 стабильно в узких пределах составов, незначительное отклонение от стехиометрии и различные температурные градиенты в процессе кристаллизации сопровождаются выпадением других фаз. Соединение AgIn_5Te_8 плавится с открытым максимумом при 974 К, превращений в твердом состоянии не обнаружено, упорядочение тетрагональной структуры происходит при темпера-

туре плавления. Рассматриваемое соединение имеет довольно широкую область гомогенности [70...84 % (мол.) In_2Te_3]. Авторами работы [321] высказано предположение о существовании в системе Ag-In-Te полупроводниковых фаз следующего состава: $\text{AgIn}_2\text{Te}_{3,5}$, $\text{AgIn}_{2,5}\text{Te}_{4,25}$, $\text{AgIn}_4\text{Te}_{6,5}$.

При изучении фазовых равновесий в системе $\text{Ag}_2\text{Te-In}_2\text{Te}_3$ в работе [320] обнаружено конгруэнтно плавящееся (969 К) соединение состава $\text{AgIn}_9\text{Te}_{14}$, которое является полупроводником с халькопиритной структурой и параметрами тетрагональной решетки $a = 0,619$ и $c = 1,238$ нм. По мнению авторов работы [322] в тройной системе Ag-In-Te на разрезе $\text{Ag}_2\text{Te-In}_2\text{Te}_3$ образуются промежуточные фазы состава AgIn_3Te_5 и AgIn_5Te_8 . Оба соединения обладают кристаллической структурой типа сфалерита. Соединение AgIn_3Te_5 плавится конгруэнтно при температуре 972 К, параметр кубической решетки $a = 0,62476$ нм.

Глава VII. СЛОЖНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ ТАЛЛИЯ – МЕДИ (СЕРЕБРА)

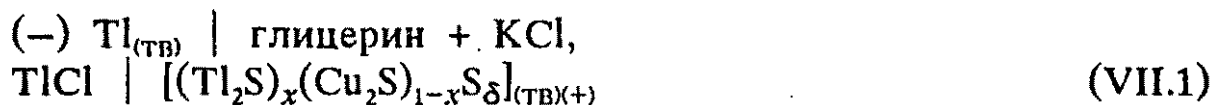
VII.1. СУЛЬФИДЫ ТАЛЛИЯ – МЕДИ (СЕРЕБРА)

VII.1.1. Система Cu-Tl-S

Изучению соединений, образующихся в тройной системе Cu-Tl-S , посвящено незначительное количество работ. При исследовании разреза $\text{Cu}_2\text{S-Tl}_2\text{S}_3$ тройной системы Cu-Tl-S обнаружено соединение CuTlS_2 [28, 323], которое синтезировали сплавлением стехиометрических количеств составляющих элементарных компонентов в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах [323]. Первоначально исходную смесь со скоростью 30 град/ч нагревали до температуры 573 К, затем скорость нагрева увеличивали до 60 град/ч и при 873 К проводили гомогенизирующий отжиг. Полученное соединение кристаллизуется в халькопиритной структуре. Параметры тетрагональной решетки $a = 0,5580$ и $c = 1,117$ нм.

Рассчитанная плотность равна 6320 кг/м^3 , а плотность, полученная экспериментальным путем, — 6070 кг/м^3 [28].

В работе [261] по результатам дифференциально-термического, рентгенофазового анализов, измерений микротвердости и э.д.с. концентрированных элементов.



в интервале температур $290 \dots 430 \text{ K}$ построена диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Tl}_2\text{S}$. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Tl}_2\text{S}$ (рис. 48, а) характеризуется тремя промежуточными фазами: конгруэнтно плавящееся соединение CuTlS (689 K), а также Cu_3TlS_2 и Cu_9TlS_5 , образующиеся по перитектическим реакциям при температурах 693 и 706 K соответственно. Образование твердых растворов на основе Tl_2S и пе-

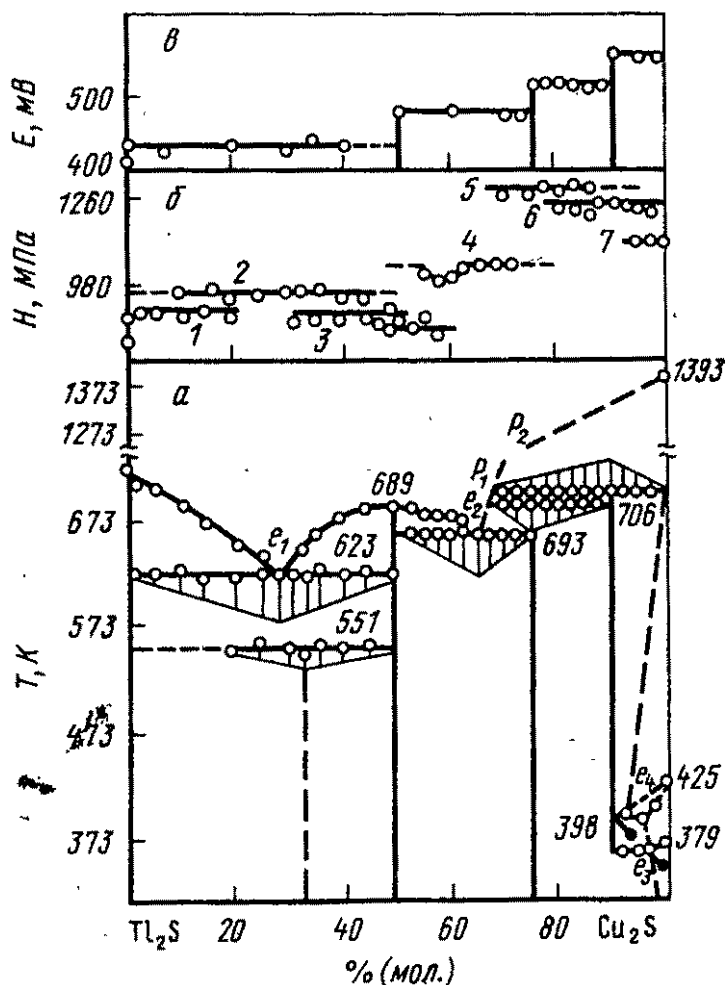


Рис. 48. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Tl}_2\text{S}$ (а), зависимости микротвердости (б) и э.д.с. при 298 K (в) от состава:
 1 — Tl_2S ; 2 — эвтектический сплав (e_1); 3 — CuTlS ; 4 — эвтектический сплав (e_2); 5 — Cu_3TlS_2 ; 6 — Cu_9TlS_5 ; 7 — Cu_2S

речисленных промежуточных фаз методом ДТА не обнаружено.

С увеличением в сплавах концентрации Tl_2S температуры полиморфных превращений $Cu_2S \alpha \rightleftharpoons \beta$ и $\beta \rightleftharpoons \gamma$ понижается и составляют 366 и 398 К при эвтектоидных точках e_3 и e_4 , отвечающих составом 97 и 95 % (мол.) Cu_2S . Соединение $CuTlS$ образует эвтектики с Tl_2S e_1 и $CuTlS_2$ e_2 , которые имеют составы 29 и 65 % (мол.) Cu_2S и плавятся при 623 и 663 К соответственно. Перитектические точки P_1 и P_2 отвечают 69 и 70 % (мол.) Cu_2S .

На рис. 48 приведены температуры изотермического превращения при 551 К, наблюдаемые на термограммах сплавов, содержащих <50 % (мол.) Cu_2S и соответствующих превращениям в твердом состоянии. Максимум на треугольнике Таммана попадает на состав 33 % (мол.) Cu_2S . Однако результаты измерения микротвердости и э.д.с. цепей типа (VII.1) не позволили авторам [261] обнаружить превращение в этих сплавах. По-видимому, это превращение соответствует медленно протекающей твердофазной реакции образования новой фазы, которая фиксируется рентгенографически. Результаты измерений показывают (см. рис. 48), что э.д.с. при заданной температуре остается постоянной независимо от состава в следующих интервалах концентраций 0...50; 50...75; 75...90; 90...100 % (мол.) и изменяется скачком при переходе из одной фазовой области в другую. Такая концентрационная зависимость э.д.с. цепей типа (VII.1) подтверждает наличие в системе Cu_2S-Tl_2S фаз, выявленных методами ДТА и РФА.

В работе [324] установлено, что соединения $CuTlS_2$, $CuTlS$ и $Cu_2Tl_{0,5}S_2$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Для $CuTlS_2$ $a = 0,5576$ и $c = 1,1256$ нм; $Z = 4$; $d_3 = 6130$ кг/м³, пр.гр. $I42d$. Эти параметры согласуются с результатами, полученными в [28]. Для $CuTlS$, пр.гр. $P4m$, $P4/m$, $a = 0,3912$ и $c = 0,8164$, $Z = 2$; $d_3 = 7940$ кг/м³. Эти же параметры для $Cu_2Tl_{0,5}S_2$ имеют такие значения: $a = 0,3898$ и $c = 0,9347$ нм, $Z = 1$, пр.гр. $P422$, $P4m$, $d_3 = 3500$ кг/м³. Методом калориметрии смешения (I) и количественного ДТА (II) для $CuTlS$ определены $T_{пл} = 689$ К, $H_{пл} = 4,1$ кДж/моль. Методами измерения электропроводности и ионного переноса в работе [325] исследована природа проводимости расплавов системы Cu_2S-Tl_2S , вплоть до 70 % (мол.) Cu_2S в интервале температур от точек начала крис-

таллизации до 873 К. Показано, что расплавы системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Tl}_2\text{S}$ обладают как и индивидуальные сульфиды ионно-электронной проводимостью, соотношение между вкладками в которую зависит как от температуры, так и от состава образца. Сплавы, содержащие 10...40% (мол.) Cu_2S , по мнению авторов [325], представляются оптимальными для разработки резистивных материалов с нелинейными характеристиками.

VII.1.2. Система $\text{Ag}-\text{Tl}-\text{S}$

В тройной системе $\text{Ag}-\text{Tl}-\text{S}$ обнаружены три соединения: AgTlS_2 , AgTlS и Ag_3TlS_2 [142]. На разрезе $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Tl}_2\text{S}_3$ существует соединение AgTlS_2 , плавящееся конгруэнтно при температуре 538 К. Другие два соединения — AgTlS и Ag_3TlS_2 , образующиеся в системе $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Tl}_2\text{S}$, плавятся конгруэнтно при 573 и 618 К соответственно. Соединение Ag_3TlS_2 при 573 К имеет полиморфное превращение. Поли- и монокристаллические образцы AgTlS получены авторами [326]. Соединение AgTlS кристаллизуется в ромбической сингонии, пр.гр. $Pna2_1$, параметры элементарной ячейки $a = 0,8323$, $b = 0,7238$ и $c = 0,4641$ нм; $Z = 4$; $d_x = 8510$ кг/м³ и $d_y = 8450$ кг/м³ [142, 327]. Эти данные хорошо согласуются с результатами работы [328], в которой утверждается, что AgTlS кристаллизуется в упорядоченной структуре типа анти- PbCl_2 .

Теплопроводность соединения AgTlS составляет 450 мВт/(м·К). Низкотемпературная модификация соединения Ag_3TlS_2 обладает ромбической сингонией, пр.гр. Pca . Параметры решетки $a = 0,8726$; $b = 0,8170$ и $c = 0,6999$ нм; $Z = 4$ [142]. Рассчитанная плотность вещества (на основании рентгеновских данных) согласуется с таковой, определенной экспериментально: $d_x = 7880$ кг/м³ и $d_y = 7840$ кг/м³.

VII.2. СЕЛЕНИДЫ ТАЛЛИЯ – МЕДИ (СЕРЕБРА)

VII.2.1. Система $\text{Cu}-\text{Tl}-\text{Se}$

Соединение CuTlSe_2 образуется по разрезу $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Tl}_2\text{Se}_3$ тройной системы $\text{Cu}-\text{Tl}-\text{Se}$. Его синтезируют в эвакуированных кварцевых ампулах из элементов, взятых в стехиометри-

ческих количествах [323]. По данным работы [28], CuTlSe_2 кристаллизуется в халькопиритной структуре, с размерами тетрагональной элементарной ячейки $a = 0,5832$ и $c = 1,163$ нм; $d_x = 7110$ кг/м³; $d_3 = 7080$ кг/м³. При температуре 953 К соединение CuTlSe_2 конгруэнтно плавится, а при 523 К имеет полиморфное превращение [329]. Согласно [30], CuTlSe_2 плавится при температуре 678 К, а микротвердость образцов составляет 882 МПа. Показано, что до отжига

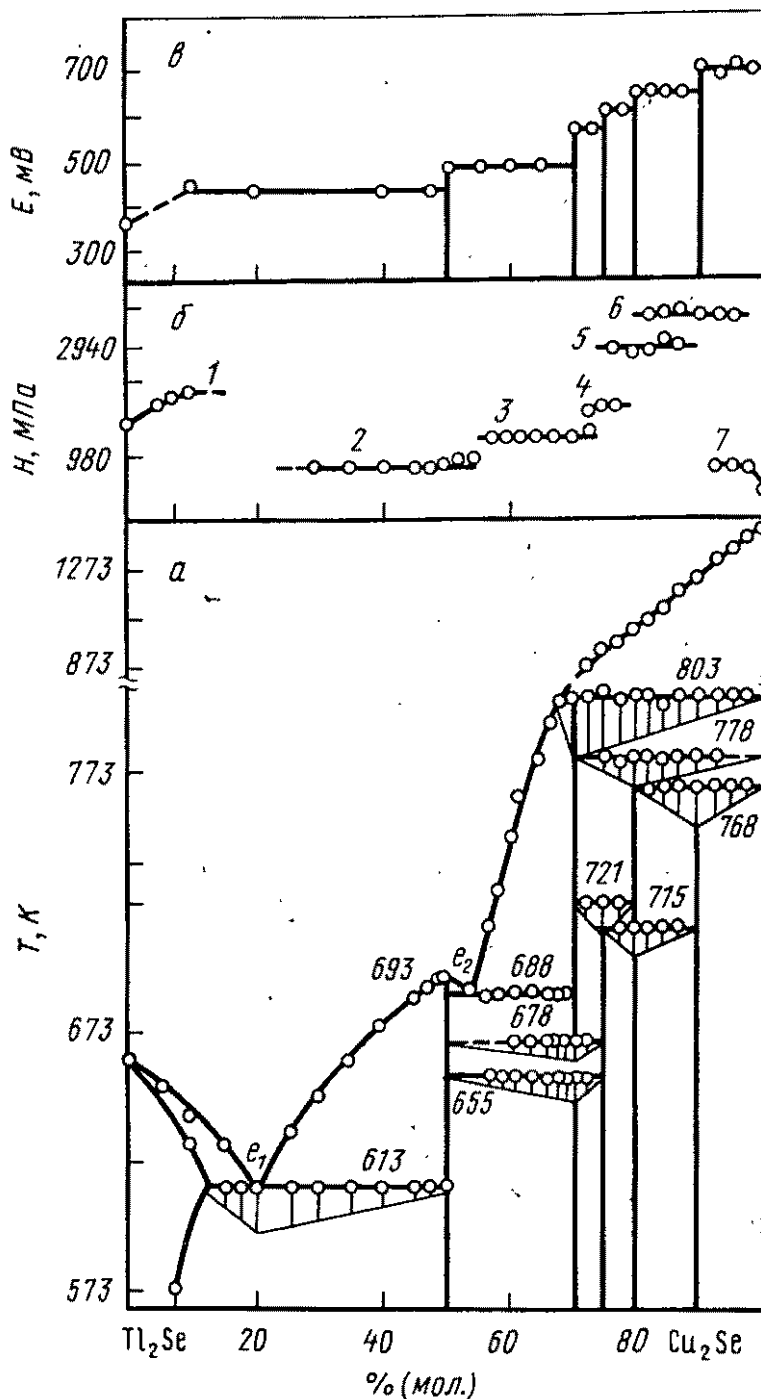
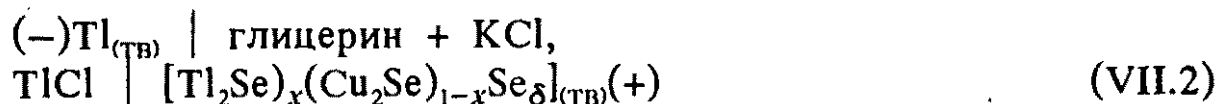


Рис. 49. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Tl}_2\text{Se}$ (а), зависимости микротвердости (б) и э.д.с. при 298 К от состава (в) [218]:
 1 — Tl_2Se_2 ; 2 — CuTlSe ; 3 — $\text{Cu}_7\text{Tl}_3\text{Se}_5$; 4 — Cu_3TlSe_2 ; 5 — $\text{Cu}_8\text{Tl}_2\text{Se}_5$; 6 — Cu_4TlSe_2 ; 7 — Cu_2Se

удельная электропроводность CuTlSe_2 составляет $6 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а после такового — $10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Tl}_2\text{Se}$ исследована методами ДТА, РФА, измерением микротвердости и э.д.с. концентрационных цепей типа:



в интервале температур 300...430 К (рис. 49) [218].

В системе образуется несколько промежуточных фаз: соединение CuTlSe (плавится конгруэнтно при 693 К), соединение $\text{Cu}_7\text{Tl}_3\text{Se}_5$ (разлагается по перитектической реакции при 803 К), соединения — Cu_3TlSe_2 , $\text{Cu}_8\text{Tl}_3\text{Se}_5$ и Cu_9TlSe_5 (образуются по твердофазным реакциям при температурах 721, 776, 768 К соответственно). На основе фазы Tl_2Se при 573 К обнаружены твердые растворы [8% (мол.)]. Соединение $\text{Cu}_7\text{Tl}_3\text{Se}_5$ претерпевает два полиморфных превращения — при 655 и 668 К, а $\text{Cu}_8\text{Tl}_3\text{Se}_5$ — одно (при 715 К). Эвтектики e_1 и e_2 содержат 19 и 53% (мол.) Cu_2Se и плавятся при температурах 613 и 688 К соответственно. Перитектическая точка отвечает концентрации ~68% (мол.) Cu_2Se .

Значения э.д.с. концентрационных цепей типа (VII.1) остаются постоянными в каждой двухфазной области и претерпевают скачкообразные изменения только при переходе из одной двухфазной области в другую (см. рис. 49, в).

В литературе [142] имеются сведения о существовании фаз состава CuTlSe и Cu_3TlSe_2 ; приведены значения их теплопроводности, которые соответственно равны 700 и 470 мВт/(м·К). По данным [330], CuTlSe обладает тетрагональной сингонией: $a = 0,4046$ и $c = 0,8072$ нм, $Z = 2$. Методами калориметрии смешения (I) и количественной ДТА (II) определены $T_{\text{пл}} = 693$ К, $\Delta H_{\text{пл}(I)} = 3,8$ и $\Delta H_{\text{пл}(II)} = 4,2$ кДж/моль [331].

VII.2.2. Система Ag—Tl—Se

Тройная система Ag—Tl—Se исследована в работе [332]. Синтез сплавов осуществляли сплавлением элементарных компонентов (содержание основного вещества 99,999%) в откачанных до 10^{-2} Па кварцевых ампулах. Полученные сплавы исследованы методами ПТА, РФА, а также измерением микро-

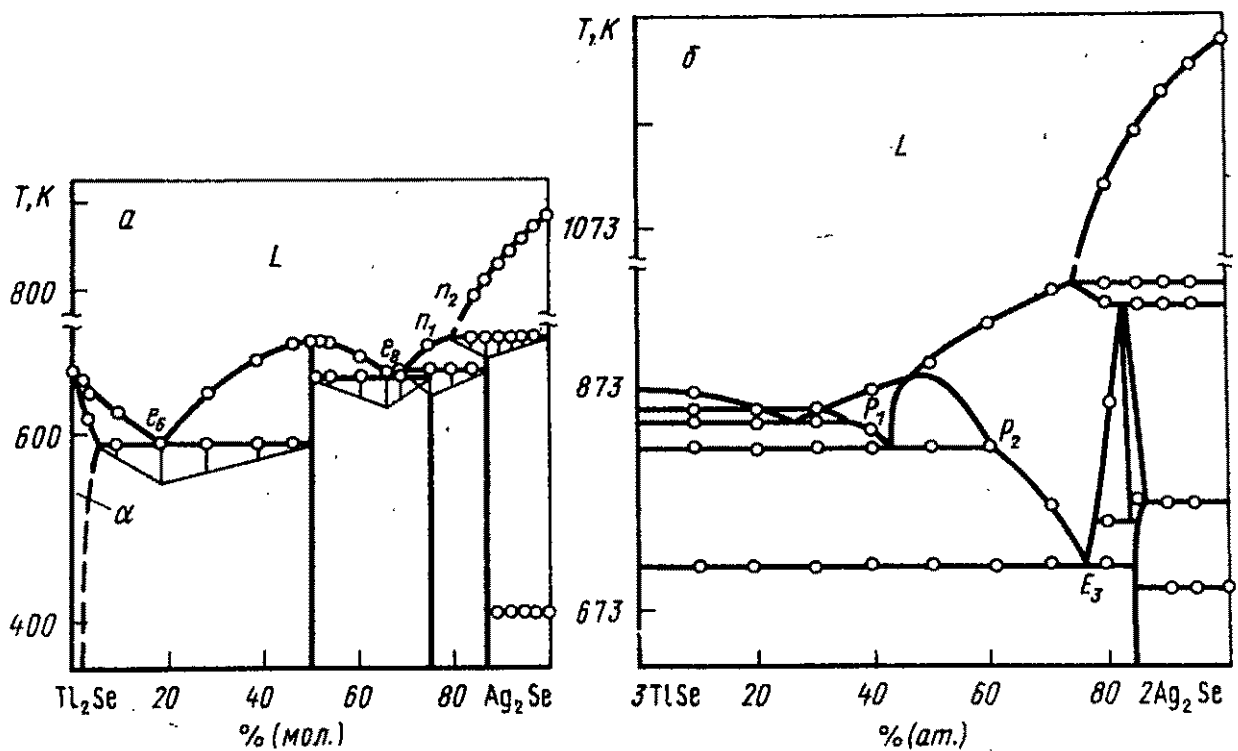
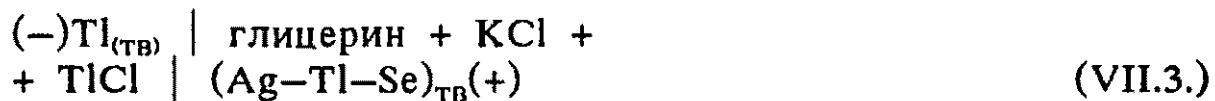


Рис. 50. Диаграммы состояния политермических разрезов $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Tl}_2\text{Se}$ (а) и $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{TlSe}$ (б) [332]

твердости. При измерении э.д.с. в интервале температур 300...400 К использовали концентрационную цепь:



Изучены следующие политермические сечения: $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Tl}_2\text{Se}$, $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{TlSe}$, $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Tl}$, $\text{AgTlSe}-\text{TlSe}$, $(\text{AgSe})-\text{Tl}_2\text{Se}$, $\text{Ag}-\text{Tl}_2\text{Se}$, $\text{Ag}-\text{AgTlSe}$, $(\text{AgTl})-\text{Se}$. Для уточнения температур и концентраций отдельных фазовых равновесий были исследованы дополнительные сплавы. На основе полученных данных установлено, что разрез $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Tl}_2\text{Se}$ (рис. 50, а) является квазибинарным сечением тройной системы $\text{Ag}-\text{Tl}-\text{Se}$. В этой системе образуются три промежуточные соединения: AgTlSe (конгруэнтное плавление при температуре 688 К), Ag_7TlSe_4 и Ag_3TlSe_2 (с инконгруэнтным плавлением при 699 и 663 К).

Составы и температуры неинвариантных эвтектических и перитектических равновесий тройной системы $\text{Ag}-\text{Tl}-\text{Se}$ приведены в табл. 23.

Квазибинарным является также разрез $\text{AgTlSe}-\text{TlSe}$, относящийся к простому эвтектическому типу e_9 .

Системы $\text{Ag}-\text{Tl}_2\text{Se}(\text{AgTlSe})$ характеризуются наличием нон-

Т а б л и ц а 23. Нонвариантные эвтектические и перитектические равновесия в системе Ag–Tl–Se

Обозначение точки по рис. 50	Равновесие	Состав, ат. доли		T, К
		Ag	Tl	
e_5	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$	0,04	0,65	650
e_6	$L \rightleftharpoons \alpha + M_3$	0,13	0,54	590
e_7	$L \rightleftharpoons \beta + M_3$	0,37	0,33	665
e_8	$L \rightleftharpoons M_2 + M_3$	0,45	0,22	655
e_9	$L \rightleftharpoons M_3 + \text{TlSe}$	0,10	0,45	588
E_1	$L \rightleftharpoons \alpha + M_3 + \text{TlSe}$	0,09	0,52	563
E_2	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta + M_3$	0,14	0,54	575
E_3	$L \rightleftharpoons M_1 + \text{TlSe} + \text{Se}$	0,04	0,27	445
E_4	$L \rightleftharpoons M_2 + M_3 + \beta$	0,46	0,23	647
n_1	$L + M_1 \rightleftharpoons M_2$	0,47	0,20	663
n_2	$L + (\text{Ag}_2\text{Se}) \rightleftharpoons M_1$	0,54	0,13	699
P_1	$L + M_3 \rightleftharpoons M_2 + \text{TlSe}$	0,14	0,39	571
P_2	$L + M_2 \rightleftharpoons M_1 + \text{TlSe}$	0,15	0,35	545
P_3	$L + M_1 \rightleftharpoons M_2 + \beta$	0,48	0,20	650
P_4	$L + (\text{Ag}_2\text{Se})_{11} \rightleftharpoons M_1 + \beta$	0,54	0,14	682

Примечание. α и β – твердые растворы на основе Tl_2Se и Ag соответственно; M_1 – Ag_7TlSe_4 ; M_2 – Ag_3TlSe_2 ; M_3 – AgTlSe .

вариантных равновесий как эвтектического e_5 и e_7 , так и монотектического типа. Температуры монотектических равновесий составляют 940 К (Ag– Tl_2Se) и 1075 К (Ag–AgTlSe). Однако эти системы нельзя считать квазибинарными, поскольку состав твердых растворов на основе Ag, кристаллизующихся из расплава, не находится на плоскости разрезов Ag– Tl_2Se и Ag–AgTlSe. Другие исследованные разрезы системы Ag–Tl–Se неквазибинарные.

На рис. 50, б приведена диаграмма состояния политермического разреза Ag_2Se –TlSe, которая практически отражает все фазовые равновесия системы Ag–Tl–Se в области составов TlSe– Ag_2Se –Se. Однако совместно с результатами исследования других политермических сечений, а также отдельных сплавов удалось построить поверхность ликвидуса (рис. 51) и изотермическое сечение (298 К) фазовой диаграммы (рис. 52), тройной системы Ag–Tl–Se во всей области концентраций [в трех фазовых областях на рис. 52 приведены значения э.д.с., мВ, цепей типа (VII.3)].

В системе Ag–Tl–Se за исключением трех соединений, образующихся на разрезе Ag_2Se –Tl₂Se других промежуточных фаз (в том числе и AgTlSe) не обнаружено. На основе про-

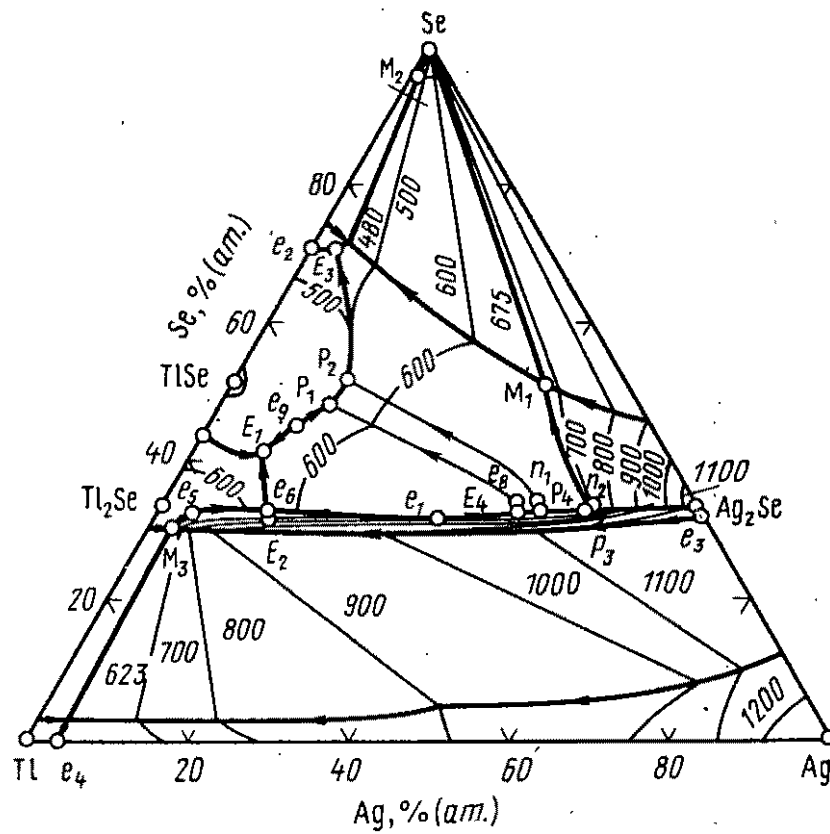


Рис. 51. Проекция поверхности ликвидуса тройной системы Ag—Tl—Se

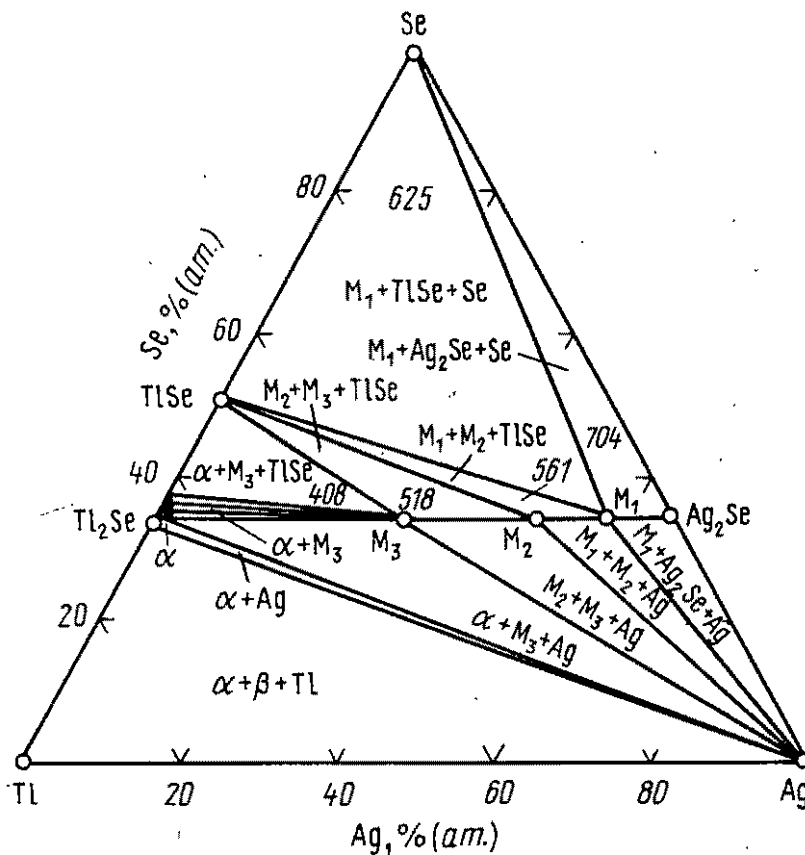


Рис. 52. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Ag—Tl—Se:

$M_1 = \Delta \alpha \text{ TlSe}$; $M_2 = \Delta \alpha \text{ TlSe}$; $M_3 = \Delta \alpha \text{ TlSe}$

веденных исследований авторы работы [332] считают, что сплав состава AgTlSe_2 в твердом состоянии трехфазный: $\text{TlSe} + \text{Ag}_7\text{TlSe}_4 + \text{Se}$. При его нагревании происходит сначала инвариантное плавление эвтектического сплава E_3 (см. рис. 23), затем моновариантный переход в жидкую фазу механической смеси твердых TlSe и Ag_7TlSe_4 . Плавление заканчивается бивариантным процессом растворения избытка твердого Ag_7TlSe_4 в интервале температур 500...610 К.

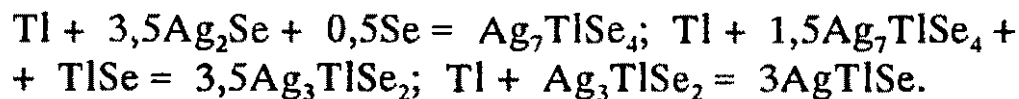
Поверхность ликвидуса системы Ag-Tl-Se (см. рис. 51) охвачена областями первичной кристаллизации, $(\text{Ag}_2\text{Se})_{II}$, α , TlSe , Se , Ag_7TlSe_4 , Ag_3TlSe_2 и AgTlSe . Значительную часть фазовой диаграммы тройной системы Ag-Tl-Se занимают области расслаивания, которые в диапазоне концентраций, богатых как металлическими серебром или таллием, так и селеном, распространены от бинарных систем Ag-Se и Tl-Se в глубину тройной системы с образованием непрерывной полосы расслаивания. Моноэвтектические равновесия в этих областях фазовой диаграммы Ag-Tl-Se протекают инвариантно на сечениях $\text{Ag-Tl}_2\text{Se}$ и Ag-AgTlSe , а также на коннодных линиях с температурами 480, 623 и 675 К, образованных при пересечении областей расслаивания с моновариантными эвтектическими и перитектическими линиями. Сплавы системы Ag-Tl-Se в области концентраций $\text{Tl-Tl}_2\text{Se-Ag}_2\text{Se-Se}$ трудно приводятся в равновесное состояние. По мнению авторов [332] это обусловлено распространением ретроградной растворимости в бинарной системе Ag-Tl в тройную систему Ag-Tl-Se с образованием заметной области гомогенности в интервале температур 700...110 К. В связи с этим в указанном интервале концентраций из расплава кристаллизуются твердые растворы на основе серебра, составы которых обогащены таллием по отношению к лучевым сечениям типа $\text{Ag-Tl}_x\text{Se}_{1-x}$. В результате кристаллизуются твердые растворы на основе серебра и состав оставшегося расплава несколько смещается в сторону меньших концентраций таллия. Избыток же металлического таллия, видимо, обусловлен распадом пересыщенных твердых растворов на основе серебра при низких температурах.

Поскольку система Ag-Tl-Se в области концентраций $\text{Tl-Tl}_2\text{Se-Ag}_2\text{Se-Ag}$ почти полностью охвачена ликвидусом твердых растворов на основе серебра, то трудность гомоген-

низации сплавов на данном участке системы Ag–Tl–Se объясняется отклонением фазового состава сплава от равновесия, обусловленным наличием ретроградной растворимости на основе серебра [332]. Показано, что отклонение состава расплава, оставшегося после кристаллизации β -фазы, меняется с изменением температуры закалки. Максимальное отклонение для сплавов систем Ag–Tl₂Se и Ag–AgTlSe наблюдается при температуре 900 К, близкой к таковой крайней точки ретроградного солидуса в системе Ag–Tl [333]. В обеих системах при 900 К кристаллизуются твердые растворы, в которых отношение молей атомов серебра к таллию равно 15:1, т.е. прямые, проходящие через фигуративные точки, соответствующие валовому составу каждого сплава и состава жидкости, оставшейся после кристаллизации твердых растворов на основе серебра, пересекают бинарную систему Ag–Tl при составе 83 % (ат.) Ag. Это значение близко к приведенному в [333] для области гомогенности Ag. На основе соответствия результатов, полученных при использовании сплавов обеих систем, в [332] высказано предположение о том, что область гомогенности серебра в системе Ag–Tl практически не проникает в тройную систему Ag–Tl–Se.

Результаты измерения микротвердости (рис. 50, а) указывают на незначительную область гомогенности тройных соединений [5 % (мол.) Ag₂Se твердых растворов на основе Tl₂Se (α) при 550 К].

Результаты измерений э.д.с. совместно с фазовой диаграммой состояния при 298 К дали возможность определить термодинамические функции тройных соединений Ag₇TlSe₄, Ag₃TlSe₂ и AgTlSe. Согласно данным рис. 52, значения э.д.с., полученные в фазовых областях $M_1 + Ag_2Se + Se$; $M_1 + M_2 + TlSe$; $M_2 + M_3 + TlSe$, обусловлены соответственно потенциалобразующими реакциями (все вещества находятся в твердом состоянии):



Термодинамические функции тройных соединений, рассчитанные согласно реакциям, приведены в табл. 24.

Индицирование порошковых рентгенограмм AgTlSe показало, что это соединение изоструктурно AgTlSe и кристалли-

Т а б л и ц а 24. Стандартные термодинамические функции тройных соединений системы Ag-Tl-Se

Соединение	ΔG_{298}° , кДж/моль	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/(моль · К)	ΔS_{298}° , Дж/(моль · К)
Ag ₇ TlSe ₄	234,85±1,92	198,28±6,69	122,21±18,37	652,8±20,3
Ag ₃ TlSe ₂	116,15±0,88	99,54±3,22	55,44±9,33	331,5±10,3
AgTlSe	75,43±0,46	70,04±1,84	18,05±5,27	166,8±5,8

зуется в ромбической решетке с параметрами элементарной ячейки: $a = 0,841$; $b = 0,739$ и $c = 0,452$ нм; $Z = 4$. Эти данные согласуются с результатами работ [327, 328]. Согласно [328] AgTlSe, кристаллизуется в упорядоченном структурном типе анти-PbCl₂ (пр.гр. *Pnam*, $Z = 4$ [327]); $a = 0,74756$; $b = 0,46375$ и $c = 0,8690$ нм ($R = 0,045$). Атомы Ag координированы четырьмя атомами Se, образующими растянутый тетраэдр. Среднее расстояние Ag-Se, равное 0,272 нм, указывает на заметный вклад ковалентной составляющей химической связи. AgSe₄-тетраэдры образуют бесконечные цепи, которые связаны друг с другом через общие вершины тетраэдров, в результате чего образуется бесконечная трехмерная сетка с большими каналами, параллельными [010]. Атомы Tl, находящиеся в этих каналах, координированы атомами Se, образующими октаэдр. Среднее расстояние Tl-Se (0,335 нм) свидетельствует о преимущественно ионной связи.

Электро- и теплопроводность, т.э.д.с. AgTlSe₂ в твердом, аморфном и жидком состояниях изучены в работе [220]. В отличие от данных [332] в работах [30, 142, 329] указывается на существование соединения AgTlSe₂. Согласно [142], AgTlSe₂ обладает халькопиритной структурой. По данным [329], это соединение плавится конгруэнтно при температуре 873 К, а по [30] — при 601 К. Весьма вероятно, что результаты работы [30] занижены. Полученные образцы имеют микротвердость ~3220 МПа [30]. Электропроводность AgTlSe₂ относится к *p*-типу [329], удельная проводимость составляет 10⁻³ Ом⁻¹·м⁻¹, а ширина запрещенной зоны 0,72 эВ [30]. Авторы работы [326] получили как поли-, так и монокристаллические полупроводниковые образцы AgTlSe₂, на которых в интервале температур 293...600 К изучены электрические свойства.

На основании интерполяции результатов для других ана-

логичных соединений определены значения теплопроводности и коэффициента т.э.д.с. для AgTlSe_2 , которые соответственно равны $85 \text{ мВт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ и $620 \text{ мкВ}/\text{град}$ [329]. Теплопроводность AgTlSe составляет $400 \text{ мВт}/(\text{м}\cdot\text{К})$.

VII.3. Теллуриды таллия – меди (серебра)

VII.3.1. Система Cu-Tl-Te

При исследовании разреза $\text{Cu}_2\text{Te-Tl}_2\text{Te}_3$ тройной системы Cu-Tl-Te [334] найдены два соединения – CuTlTe_2 и Cu_3TlTe_3 . В работе [142] приведены сведения о существовании в системе $\text{Cu}_2\text{Te-Tl}_2\text{Te}_3$ соединения состава Cu_3TlTe_2 .

Соединение CuTlTe_2 получали из элементарных компонентов, взятых в стехиометрических количествах по ступенчатому режиму [323]. Гомогенизирующий отжиг осуществляли при температуре 873 К . Полученное соединение кристаллизуется в халькопиритной структуре. На основании ДТА, изучения микроструктуры и измерения микротвердости построена диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{Te-Tl}_2\text{Te}_3$ [334] (рис. 53).

Две промежуточные фазы состава CuTlTe_2 и Cu_3TlTe_3 об-

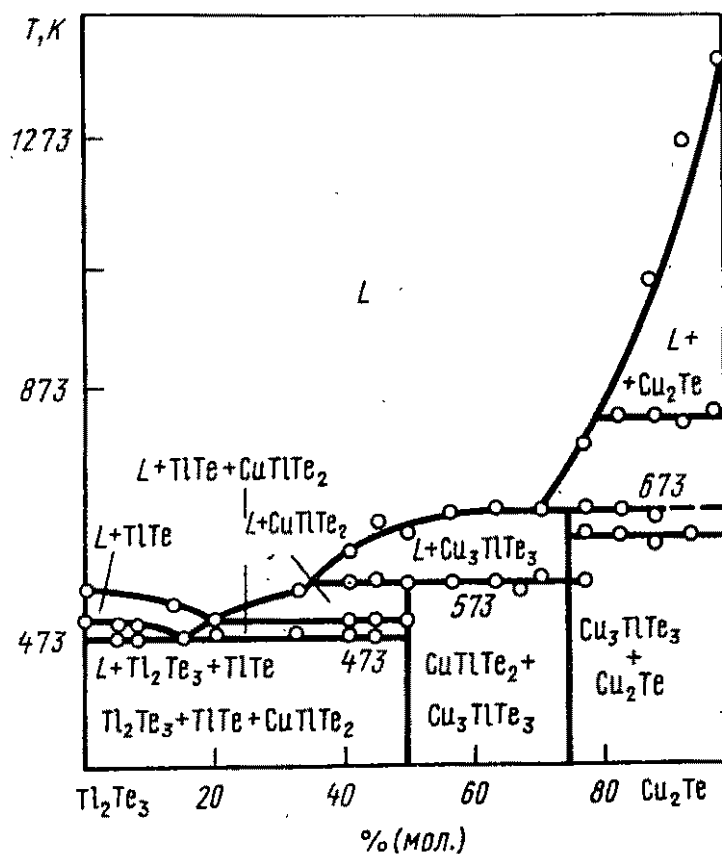
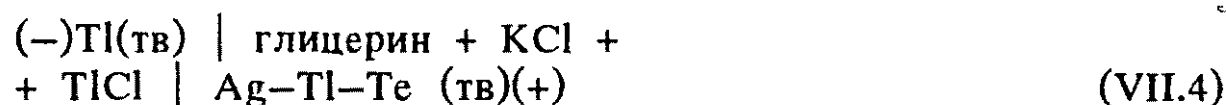


Рис. 53 Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{Te-Tl}_2\text{Te}_3$ [334]

разуются по перитектической реакции при температурах 573 и 673 К, их микротвердость равна соответственно 1715 и 539...735 МПа. Удельное электросопротивление CuTlTe_2 составляет 28 Ом·м. Согласно данным [30], температура плавления соединения CuTlTe_2 648 К, микротвердость – 980 МПа, а удельная электропроводность $2,8 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Отмечено, что образцы CuTlTe_2 фоточувствительны. Теплопроводность соединения CuTlTe_2 равна 690 мВт/(м·К). Электропроводность, т.э.д.с. и плотность образцов CuTlTe_2 в твердом и жидком состояниях в интервале температур 300...2000 К и давлении до 41 МПа изучены в работе [335]. На основании ДТА уточнены температуры полиморфных превращений для кристаллического состояния.

VII.3.2. Система Ag–Tl–Te

Тройная система Ag–Tl–Te исследована в работе [215]. Сплавы системы синтезировали сплавлением элементарных компонентов (содержание основного вещества $\geq 99,999\%$) в откачанных до 10^{-2} Па и запаянных кварцевых ампулах. В равновесное состояние сплавы приводились путем длительной (~800 ч) термической обработки в вакууме, при температурах на 30...50 К ниже температуры солидуса. Сплавы, предназначенные для исследования методом э.д.с., дополнительно отжигали при температуре 450 К в течение ~500 ч. Исследование проводили методами ДТА, РФА, а также измерением микротвердости и э.д.с. концентрационных цепей типа:



в интервале температур 290...450 К.

Построенные диаграммы состояния систем AgTlTe-Ag (а), $\text{AgTlTe-Tl}_5\text{Te}_3$ (б), AgTlTe-Te (в), $\text{Ag-Tl}_2\text{Te}$ (г), AgTlTe-Tl (д), AgTlTe-TlTe (е), AgTlTe-Te (ж), $\text{Ag}_2\text{Te-Tl}$ (з) и $\text{Ag}_2\text{Te-Tl}_2\text{Te}_3$ (и) представлены на рис. 54 [215].

Разрезы а–г являются квазибинарными. Системы $\text{AgTlTe-Tl}_5\text{Te}_3$ относятся к эвтектическому типу, $\text{AgTlTe(Tl}_2\text{Te)-Ag}$ характеризуются эвтектическим и монотектическим равновесиями, а AgTlTe-Ag – образованием одного промежуточного соединения AgTlTe по перитектической реакции (513 К).

Системы δ -и — неквазибинарны. Разрез $\text{AgTlTe}-\text{TlTe}$ является стабильным сечением в твердом состоянии тройной системы $\text{Ag}-\text{Tl}-\text{Te}$ и участвует в инконгруэнтной триангуляции этой системы, а остальные разрезы характеризуются сложным взаимодействием компонентов (см. рис. 54).

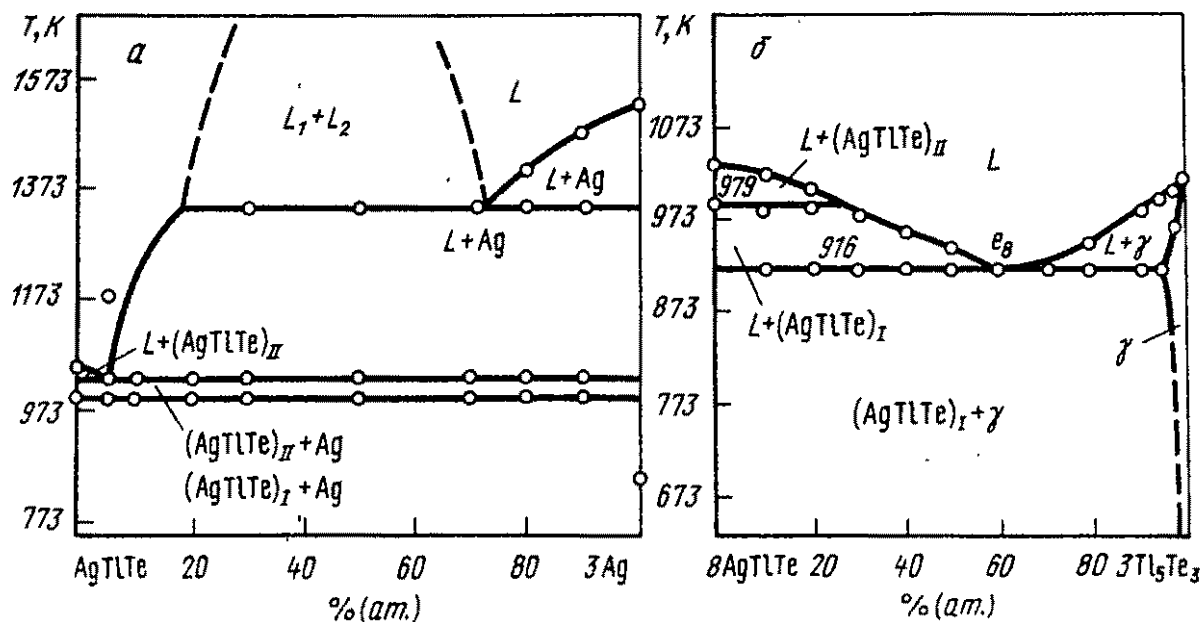
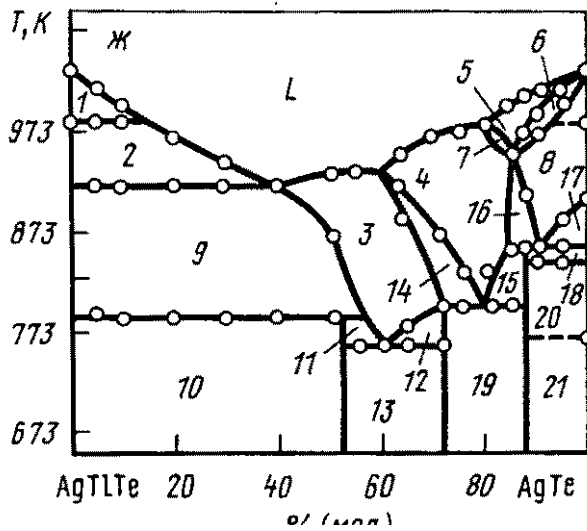
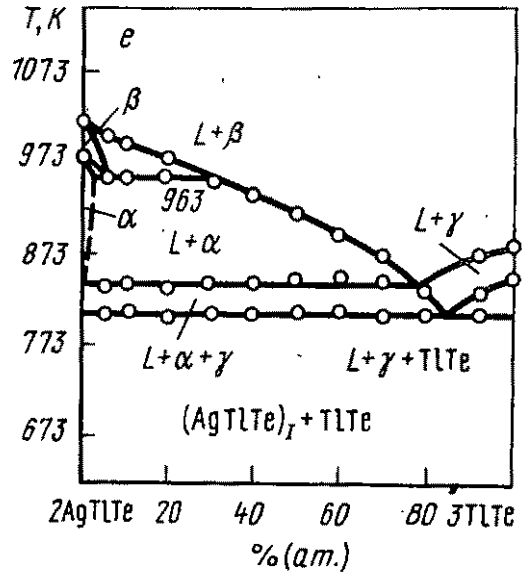
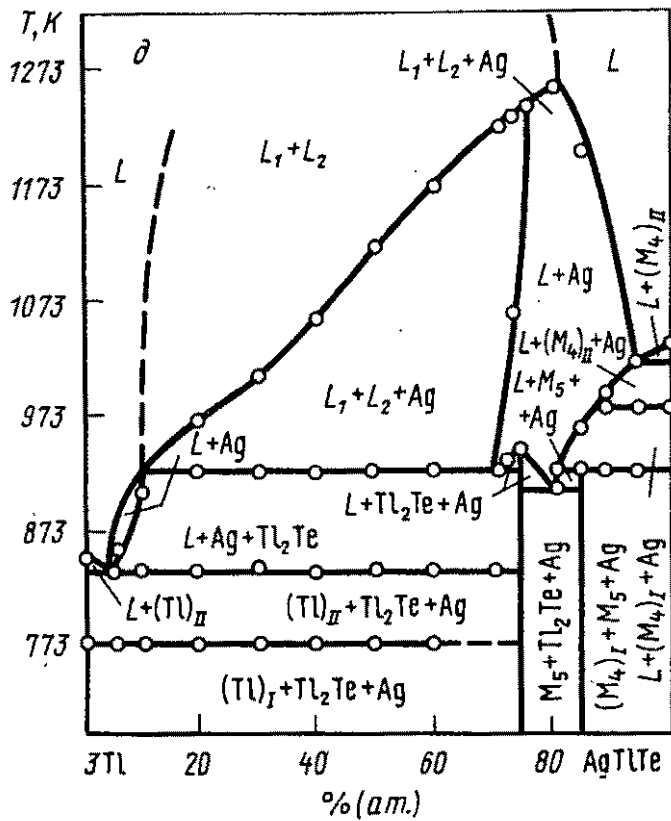
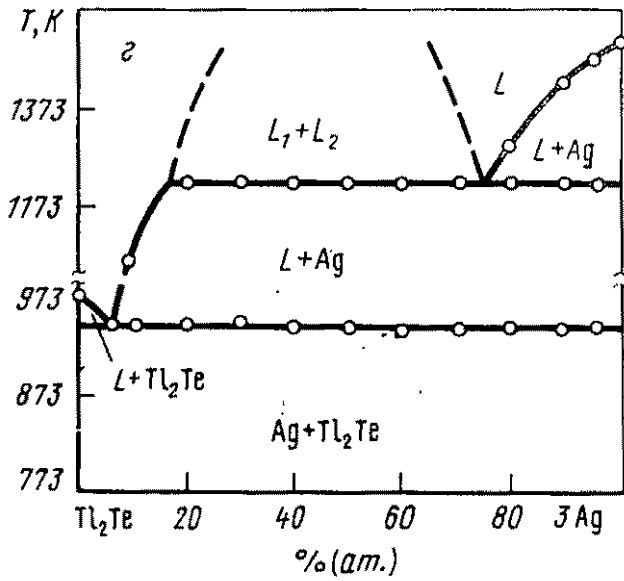
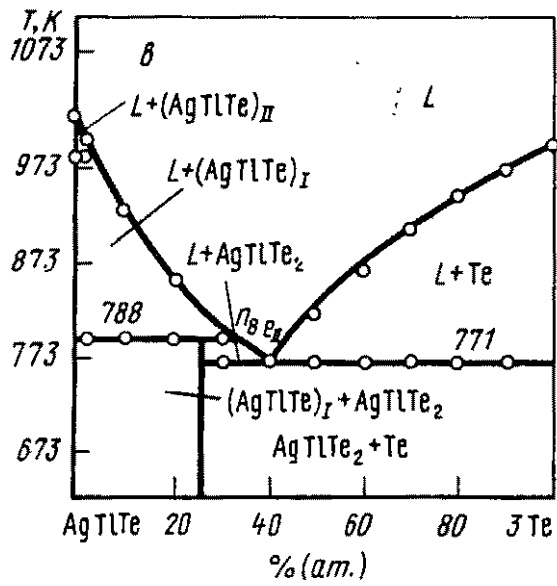
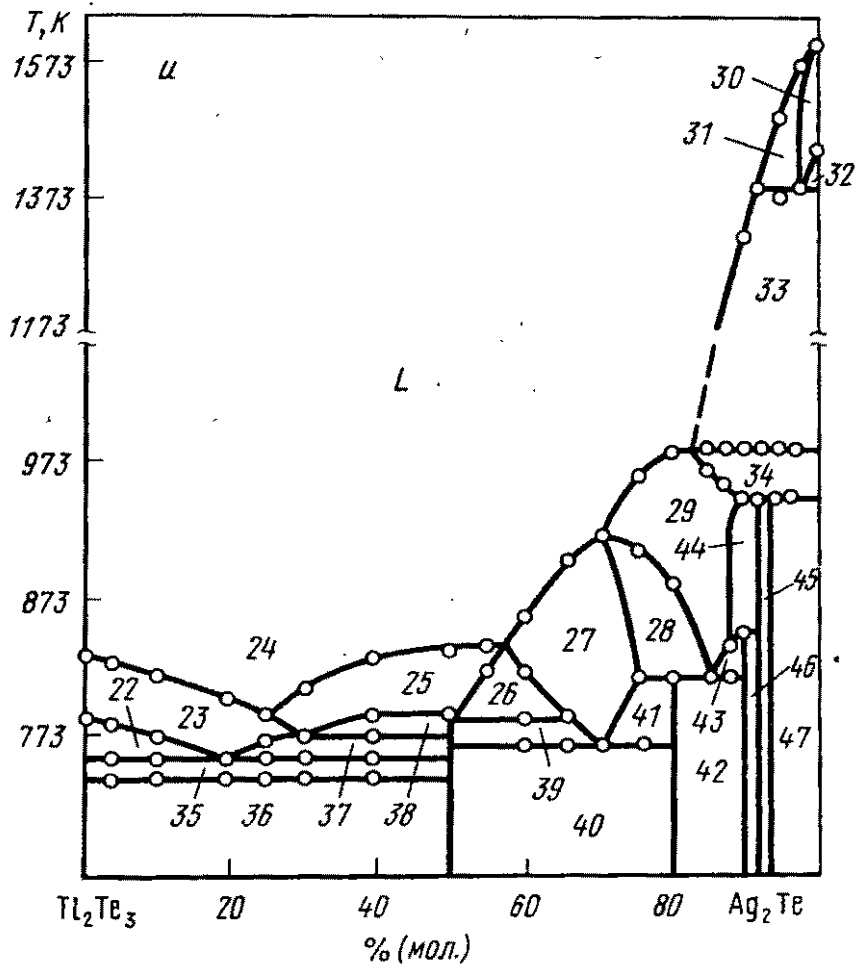
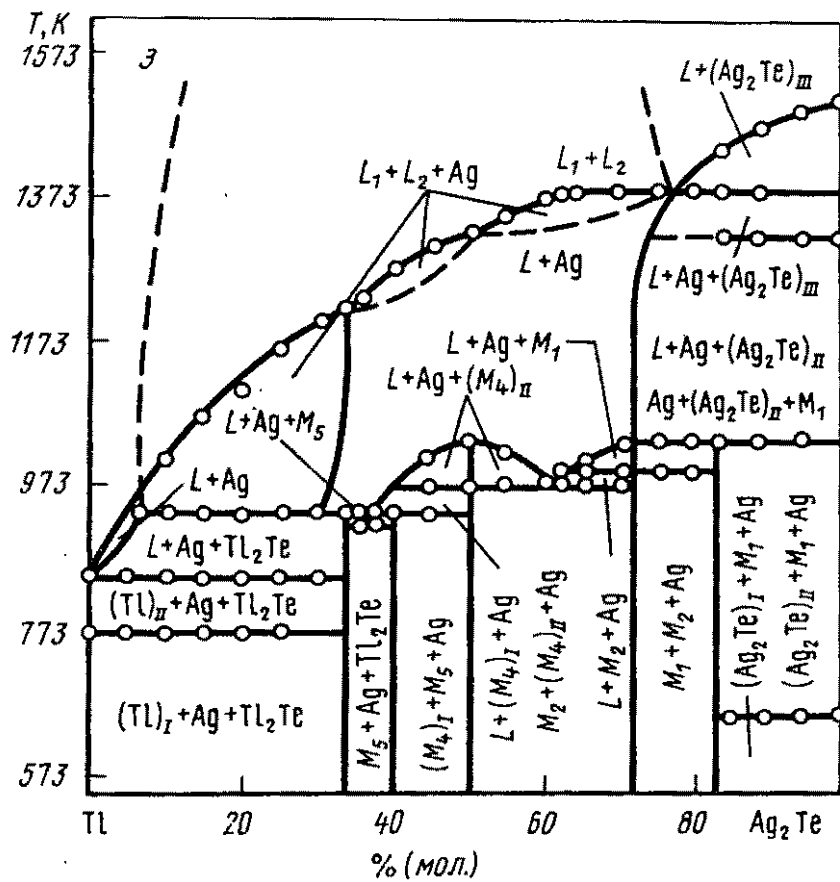


Рис. 54. Фазовые диаграммы систем $\text{AgTlTe}-\text{Ag}$ (а), $\text{AgTlTe}-\text{Tl}_5\text{Te}_3$ (б), $\text{AgTlTe}-\text{Te}$ (в), $\text{Ag}-\text{Tl}_2\text{Te}$ (г), $\text{AgTlTe}-\text{Tl}$ (д), $\text{AgTlTe}-\text{TlTe}$ (е), $\text{AgTlTe}-\text{AgTe}$ (ж), $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Tl}$ (з), ($M_1 - \text{Ag}_3\text{TlTe}_5$, $M_2 - \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5$, $M_3 - \text{AgTlTe}_2$, $M_4 - \text{AgTlTe}$, $M_5 - \text{AgTl}_3\text{Te}_2$), $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Tl}_2\text{Te}_3$ (и). Фазовые области в системах $\text{AgTlTe}-\text{AgTe}$ (L) и $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Tl}_2\text{Te}_3$:

- 1 — $L + (\text{AgTlTe})_{\text{II}}$; 2 — $L + (\text{AgTlTe})_{\text{I}}$; 3 — $L + \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5$; 4 — $L + \text{Ag}_9\text{TlTe}_5$;
- 5 — $L + (\text{Ag}_2\text{Te})_{\text{I}}$; 6 — $L + (\text{Ag}_2\text{Te})_{\text{I}} + (\text{Ag}_5\text{Te}_3)_{\text{II}}$; 7 — $L + (\text{Ag}_2\text{Te})_{\text{I}} + \text{Ag}_9\text{TlTe}_5$; 8 — $L + (\text{Ag}_5\text{Te}_3)_{\text{II}}$; 9 — $L + (\text{AgTlTe})_{\text{I}} + \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5$; 10 — $(\text{AgTlTe})_{\text{I}} + \text{AgTlTe}_2 + \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5$; 11 — $L + \text{AgTlTe}_2 + \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5$; 12 — $L + \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$; 13 — $(\text{AgTlTe}_2 + \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5 + \text{Te})$; 14 — $L + \text{Ag}_9\text{TlTe}_5 + \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5$; 15 — $L + \text{Ag}_9\text{TlTe}_5 + \text{Te}$; 16 — $L + \text{Ag}_9\text{TlTe}_5 + (\text{Ag}_5\text{Te}_3)_{\text{II}}$; 17 — $L + (\text{Ag}_5\text{Te}_3)_{\text{II}} + \text{Te}$; 18 — $\text{Ag}_9\text{TlTe}_5 + (\text{Ag}_5\text{Te}_3)_{\text{II}} + \text{Te}$; 19 — $\text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5 + \text{Ag}_9\text{TlTe}_5 + \text{Te}$; 20 — $\text{Ag}_9\text{TlTe}_5 + (\text{Ag}_5\text{Te}_3)_{\text{I}} + \text{Te}$; 21 — $\text{Ag}_9\text{TlTe}_5 + \text{AgTl} + \text{Te}$;
- 22 — $L + \text{TlTe}$; 23 — $L + \text{TlTe} + \text{Tl}_2\text{Te}_3$; 24 — $L + \text{TlTe} + (\text{AgTlTe})_{\text{I}}$; 25 — $L + (\text{AgTlTe})_{\text{I}}$; 26 — $L + (\text{AgTlTe})_{\text{I}} + \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5$; 27 — $L + \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5$; 28 — $L + (\text{AgTlTe})_{\text{I}}$; 29 — $L + \text{Ag}_8\text{TlTe}_5$; 30 — $\beta - (\text{Ag}_2\text{Te})_{\text{II}}$; 31 — $L + \beta - (\text{Ag}_2\text{Te})_{\text{II}}$; 32 — $\beta - (\text{Ag}_2\text{Te})_{\text{I}} + (\text{Ag}_2\text{Te})_{\text{I}}$; 33 — $L + (\text{Ag}_2\text{Te})_{\text{I}}$; 34 — $L + \text{Ag}_9\text{TlTe}_5 + (\text{Ag}_2\text{Te})_{\text{I}}$;
- 35 — $L + (\text{AgTlTe})_{\text{I}} + \text{AgTlTe}_2$; 36 — $\text{Tl}_2\text{Te} + \text{AgTlTe}$; 37 — $L + \text{TlTe} + \text{AgTlTe}_2$; 38 — $L + (\text{AgTlTe})_{\text{I}} + \text{AgTlTe}_2$; 39 — $L + \text{AgTlTe}_2 + \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5$; 40 — $\text{AgTlTe}_2 + \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$; 41 — $L + \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$; 42 — $\text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5 + \text{Ag}_9\text{TlTe}_5$; 43 — $L + \text{Ag}_9\text{TlTe}_5 + \text{Te}$; 44 — $L + \text{Ag}_9\text{TlTe}_5 + (\text{Ag}_5\text{Te}_3)_{\text{II}}$; 45 — $\text{AgTl} + \text{Ag}_5\text{Te}_3 + (\text{Ag}_2\text{Te})_{\text{I}} + (\text{Ag}_5\text{Te}_3)_{\text{I}} + \text{Ag}_9\text{TlTe}_5$



Продолжение рис. 54



Продолжение рис. 51

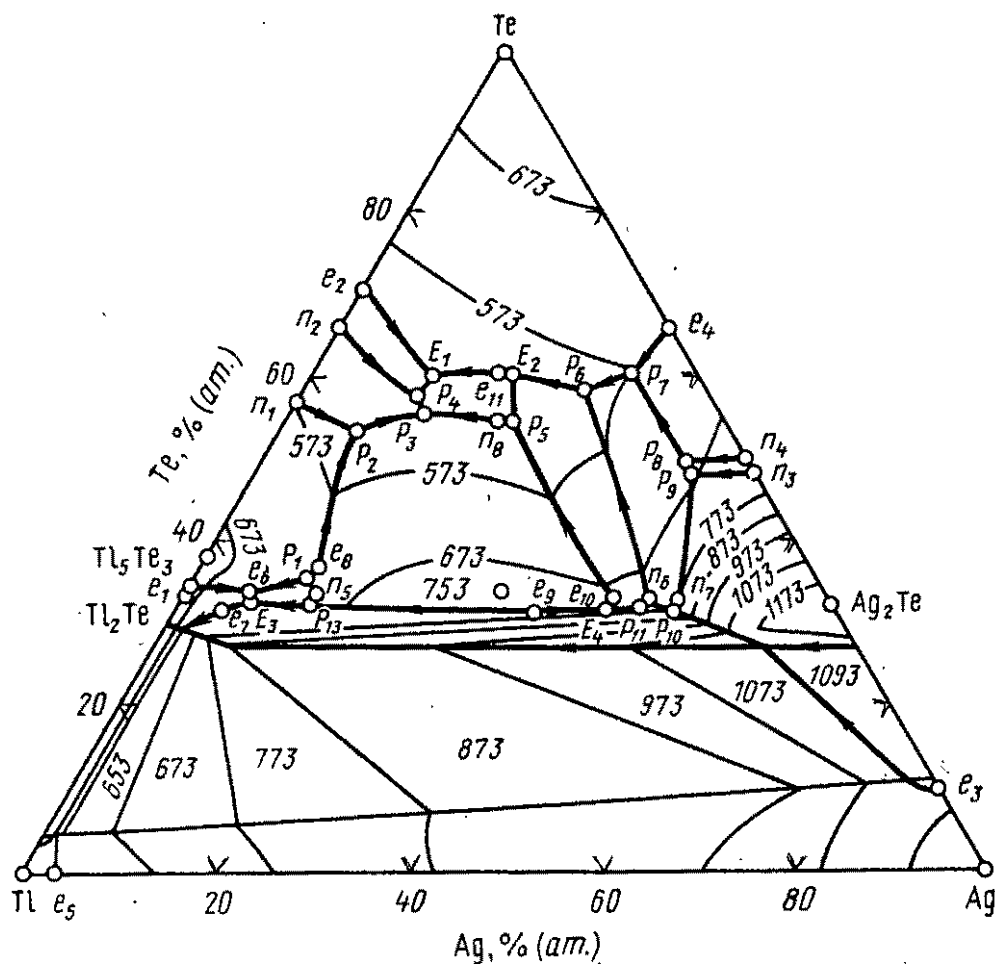


Рис. 55. Проекция поверхности ликвидуса системы Ag–Tl–Te

На рис. 55 и 56 представлены проекции поверхности ликвидуса и изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Ag–Tl–Te. В табл. 25 приведены температуры эвтектических и перитектических равновесий, а также составы, отвечающие эвтектическим и перитектическим точкам на диаграмме состояния тройной системы Ag–Tl–Te.

Из данных табл. 25 и рис. 55, 56 можно установить моно- и бивариантные (поверхности первичной кристаллизации) равновесия системы Ag–Tl–Te. Из данных рис. 54, 55 следует, что в системе Ag–Tl–Te имеется широкая область расслаивания, образованная распространением монотектических равновесий, характерных для систем Ag–Te и Tl–Te, в тройную систему. Монотектические равновесия невариантны на четырех коннодах, образующихся при пересечении области расслаивания с эвтектическими линиями e_3P_{10} (1093 К), e_7e_5 (653 К) и плоскостями разрезов Ag–Tl₂Te (943 К) и AgTlTe–Ag (1058 К) (рис. 54, 55). Реакции, протекающие при температурах 1033 К и 653 К, являются четырехфазными,

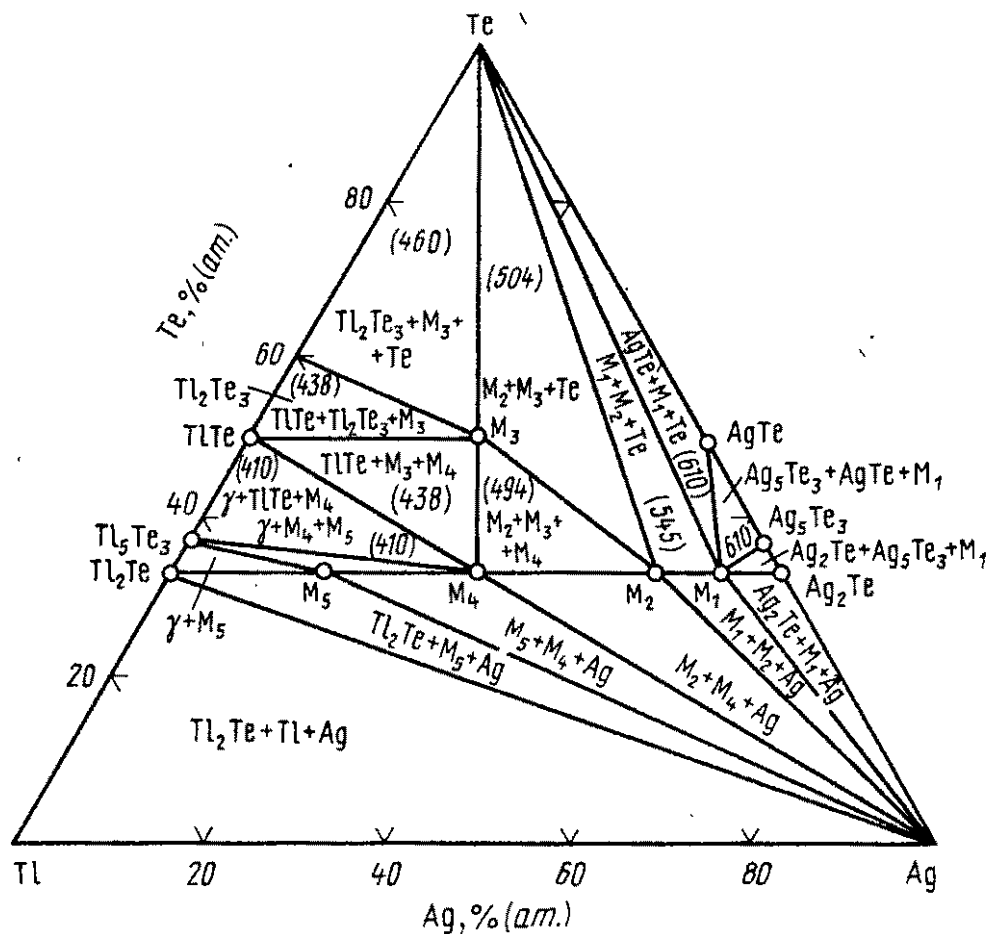


Рис. 56. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Ag—Tl—Te при 298 К; M_1 — Ag_9TlTe_5 ; M_2 — $Ag_8Tl_2Te_5$; M_3 — $AgTlTe_2$; M_4 — $AgTlTe$; M_5 — $AgTl_3Te_2$ [в трехфазных областях приведены значения э.д.с. цепей типа (7.4)]

а последние две трехфазными, поскольку относятся к квази-бинарным разрезам Ag—AgTlTe(Tl_2Te).

Индицирование порошковой рентгенограммы AgTlTe показало, что соединение кристаллизуется в ромбической сингонии [215, 328] с параметрами решетки: $a = 0,875$; $b = 0,775$ и $c = 0,486$ нм [215].

В [327] представлены результаты рентгенографических исследований монокристаллов соединения AgTlTe, выращенных методом Бриджмена. Параметры решетки $a = 0,7763$; $b = 0,4867$ и $c = 0,880$ нм; $Z = 4$, пр.гр. $R\bar{4}m$, $R = 0,098$ для 634 отражений. Атомы серебра в структуре характеризуются тетраэдрической координацией атомов теллура. Межатомные расстояния Ag—Te (0,2702...0,3051 нм) находятся в хорошем соответствии с суммой ковалентных радиусов 0,281 нм. Тетраэдры $AgTe_4$ соединяются вершинами в цепи, проходящей вдоль оси c , которые в свою очередь соединяются также вершинами тетраэдров в трехмерный каркас. В каналах этого каркаса проходящих вдоль оси a , располагаются атомы Tl,

Таблица 25. Нонвариантные эвтектические и перитектические равновесия в системе Ag–Tl–Te

Обозначение точки на рис. 55	Равновесие	Состав, %(ат.)		T, К
		Ag	Tl	
e_6	$L \rightleftharpoons \text{AgTl}_3\text{Te}_2$	6,0	12,2	638
e_7	$L \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Tl}_2\text{Te}$	4,0	64,0	663
e_8	$L \rightleftharpoons \text{Tl}_5\text{Te}_3 (\text{AgTlTe})_1$	12,0	52,5	643
e_9	$L \rightleftharpoons \text{Ag} + (\text{AgTlTe})_{11}$	37,0	31,5	745
e_{10}	$L \rightleftharpoons \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5 + (\text{AgTlTe})_{11}$	45,6	21,0	715
e_{11}	$L \rightleftharpoons \text{AgTlTe}_2 + \text{Te}$	19,5	19,5	498
E_1	$L \rightleftharpoons \text{AgTlTe}_2 + \text{Tl}_2\text{Te}_3 + \text{Te}$	12,0	27,5	476
E_2	$L \rightleftharpoons \text{AgTlTe}_2 + \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$	20,5	19,0	493
E_3	$L \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{AgTl}_3\text{Te}_2 + \text{Tl}_2\text{Te}$	7,0	61,0	633
E_4	$L \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5 + (\text{AgTlTe})_{11}$	45,0	22,0	713
n_5	$L + (\text{AgTlTe})_1 \rightleftharpoons \text{AgTl}_3\text{Te}_2$	16,5	50,2	653
n_6	$L + \text{Ag}_9\text{TlTe}_5 \rightleftharpoons \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5$	49,0	17,7	721
n_7	$L + (\text{Ag}_2\text{Te})_{11} \rightleftharpoons \text{Ag}_9\text{TlTe}_5$	51,2	15,5	773
n_8	$L + (\text{AgTlTe})_1 \rightleftharpoons \text{AgTlTe}_2$	22,5	22,5	515
P_1	$L + (\text{AgTlTe})_1 \rightleftharpoons \text{AgTl}_3\text{Te}_2 + \text{Tl}_5\text{Te}_3$	12,0	53,0	641
P_2	$L + \rightleftharpoons (\text{AgTlTe})_1 + \text{TlTe}$	8,5	38,5	538
P_3	$L + (\text{AgTlTe})_1 \rightleftharpoons \text{AgTlTe}_2 + \text{TlTe}$	15,0	31,0	499
P_4	$L + \text{TlTe} \rightleftharpoons \text{AgTlTe}_2 + \text{Tl}_2\text{Te}_3$	11,5	30,5	488
P_5	$L + (\text{AgTlTe})_1 \rightleftharpoons \text{AgTlTe}_2 + \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5$	23,0	22,0	511
P_6	$L + \text{Ag}_9\text{TlTe}_5 \rightleftharpoons \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$	28,5	12,0	535
P_7	$L + (\text{Ag}_5\text{Te}_3)_{11} \rightleftharpoons \text{Ag}_9\text{TlTe}_5 + \text{Te}$	32,5	6,0	573
P_8	$L + \text{Ag}_{1,88}\text{Te} \rightleftharpoons (\text{Ag}_5\text{Te}_3)_{11} + \text{Ag}_9\text{TlTe}_5$	41,0	6,5	663
P_9	$L + (\text{Ag}_2\text{Te})_{11} \rightleftharpoons \text{Ag}_{1,88}\text{Te} + \text{Ag}_9\text{TlTe}_5$	41,5	6,5	666
P_{10}	$L + (\text{Ag}_2\text{Te})_{11} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Ag}_9\text{TlTe}_5$	51,0	16,5	771
P_{11}	$L + \text{Ag}_9\text{TlTe}_5 \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Ag}_8\text{Tl}_2\text{Te}_5$	48,0	19,5	718
P_{12}	$L + (\text{AgTlTe})_1 \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{AgTl}_3\text{Te}_2$	13,5	54,5	651

Примечание. I и II – α - и γ -твердые растворы на основе Tl_2Te и Tl_5Te_3 соответственно.

связанные в структуре не только взаимодействием Tl–Te (0,3640 нм), но и сильным металлическим взаимодействием Tl–Tl (0,3642 нм), осуществляемым неподеленной парой электронов $6s^2(\text{Tl}^+)$.

Исследования системы твердых растворов в интервале $\text{AgTlTe} - \text{Ag}_{0,96}\text{TlTe}$ обнаружили вклад вакансий Ag в процессе фазового перехода при 673 К [336]. Сделан вывод о том, что изменения порошкограммы вблизи температуры 703 К вызываются незначительным смещением атомов Tl.

Теплопроводность AgTlTe составляет 340 мВт/(м·К) [142].

На рис. 56 для некоторых трехфазных областей представлены значения α пс цепей типа (VII.4) при 298 К, кото-

Таблица 26. Стандартные интегральные термодинамические функции промежуточных фаз в системе Ag–Tl–Te при 298 К [215]

Фаза	$-G_{298}^0$, кДж/моль	$-H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , кДж/(моль · К)	S_{298}^0 , кДж/(моль · К)
Ag_9TlTe_5 . . .	$235,56 \pm 3,35$	$201,54 \pm 5,86$	$115,23 \pm 14,23$	$809,86 \pm 16,61$
$Ag_8Tl_2Te_5$. . .	$267,90 \pm 3,31$	$234,39 \pm 6,86$	$113,39 \pm 17,07$	$829,65 \pm 19,66$
$AgTlTe_2$. . .	$69,61 \pm 0,71$	$62,13 \pm 2,34$	$26,36 \pm 6,44$	$232,07 \pm 7,20$
$AgTlTe$. . .	$69,33 \pm 0,59$	$62,72 \pm 2,01$	$22,43 \pm 5,44$	$178,66 \pm 5,98$
$AgTl_3Te_2$. . .	$153,47 \pm 0,88$	$147,28 \pm 3,05$	$21,17 \pm 8,33$	$355,26 \pm 9,50$

рые скачкообразно изменяются при переходе из одной трехфазной области в другую.

В табл. 26 приведены стандартные термодинамические функции тройных соединений.

По данным [30] $AgTlTe_2$ плавится при температуре 563 К, микротвердость равна 1370 МПа, а электропроводность при отжиге увеличивается от $4,1 \cdot 10^6$ до $1,8 \cdot 10^7$ Ом⁻¹·м⁻¹.

В работе [337] на основе рентгенографических исследований соединения Ag_3TlTe_2 установлено, что оно кристаллизуется в ромбической сингонии, имеет пр.гр. *Rtma*. Параметры решетки следующие: $a = 0,460$; $b = 0,476$ и $c = 1,545$ нм; $Z = 2$. Плотность, установленная экспериментально, составляет 8800 кг/м³.

Путем взаимодействия Tl_5Te_3 , Ag и Te в атмосфере аргона при температуре 823 К получены кристаллы $AgTl_3Te_2$ черного цвета с металлическим блеском [338].

С помощью рентгеноструктурного анализа ($R = 0,083$ для 1015 отражений) определены параметры моноклинной решетки: $a = 1,1020$; $b = 0,7427$ и $c = 0,9888$ нм; $\beta = 116,62^\circ$; $Z = 4$, пр.гр. $P2_1/c$. В структуре можно выделить бесконечные слои $[AgTe_2]$, простирающиеся вдоль (100), между которыми располагаются атомы Tl. Слои построены из тетраэдров $AgTe_4$ (расстояние Ag–Te – 0,2830...0,3041 нм, углы Te–Ag–Te составляют $94,9...120,1^\circ$), связанные друг с другом общими ребрами. Два из трех кристаллографически независимых атомов Tl заселяют квадратные пирамиды (Tl–Tl 0,3274...0,3682; 0,3253...0,3755 нм). Третий атом Tl окружен пятью атомами Te по тригональной бипирамиде, причем одно расстояние сильно увеличено (Tl–Te – 0,3248...0,3688; 0,4092 нм). В рамках упаковочной модели основной структурой является плотнейшая гексагональная упаков-

ка атомов Te, октаэдрические пустоты которой заселены 2/3 атомов Tl, а 1/3 Tl и Ag упорядоченно заселяют тетраэдрические пустоты.

Глава VIII. СИСТЕМЫ $A^I B^{III} C_2^{VI} - A^{*I} B^{III} C_2^{VI}$ $A^I B^{III} C_2^{VI} - A^I B^{*III} C_2^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI} - A^I B^{III} C_2^{*VI}$

Значительная часть работ в литературе посвящена исследованию фазовых равновесий в тройных взаимных системах, отличающихся одним компонентом (т.е. A^I , A^{*I} , B^{III} , B^{*III} , C^{VI} , C^{*VI} — разные элементы соответствующих подгрупп).

Результаты, полученные в процессе выращивания эпитаксиальных слоев состава $Cu_{1-x}Li_xInSe_2$ на подложках GaAs, Ge, CaF_2 , NaCl методами жидкофазной, молекулярно-лучевой эпитаксии и мгновенного испарения, обобщаются в работе [339]. ИК-спектры поглощения тонких пленок $Cu_{1-x}Li_xInSe_2$ толщиной 100...300 нм в области 100...600 $см^{-1}$ изучены авторами работы [340]. Обнаружены две полосы в области 200...210 и 330...355 $см^{-1}$, которые отнесены к колебаниям решетки с участием связей In—Se и Li—Se. Наблюдаемое резкое изменение максимума полосы в области 330...355 $см^{-1}$ отнесено за счет фазового перехода в области $x = 0,5...0,6$ с превращением структуры из халькопиритной в ромбическую типа $\beta-NaFeO_2$.

Сведения о системе $AgInS_2 - LiInS_2$ приведены в работе [256]. Показано, что добавление небольшого количества лития к $AgInS_2$ стабилизирует его высокотемпературную модификацию — псевдовюрцитную кристаллическую структуру, обладающую ромбической сингонией. Медленным охлаждением расплава получены кристаллы $AgInS_2$, содержащие небольшое количество лития $(Ag_{0,94}Li_{0,06})InS_2$, кристаллизующиеся в ромбической структуре с параметрами элементарной ячейки: $a = 0,6954$; $b = 0,8264$ и $c = 0,6683$ нм. Отмечено увеличение ширины запрещенной зоны полученных кристаллов по сравнению с таковой у $AgInS_2$ (1,96 эВ).

Проведено электронномикроскопическое исследование фазы $(Cu_{1-x}Ag_x)(Ga_{1-y}In_y)(Se_{1-z}Te_z)$, синтез которой осуществ-

лен взаимодействием элементарных компонентов в вакууме при 873...1073 К [341]. Для всех полученных фаз характерна тетрагональная структураа типа халькопирита с различной степенью тетрагонального искажения. Анализ смесимости проведен в рамках объемной диаграммы в виде куба с вершинами, представленными составами CuGaTe_2 , CuGaSe_2 , CuInSe_2 , CuInTe_2 , AgGaSe_2 , AgInSe_2 , AgInTe_2 и AgGaTe_2 . Для всех составов с $x = 0$; $y = 1$ и $z = 1$ имеет место полная растворимость, в то время как для составов с $x = 1$; $y = 0$ и $z = 0$ наблюдаются разрывы неограниченной растворимости, характерные для различных отношений c/a . Параметры тетрагональной решетки находятся в пределах: $a = 0,5619...0,6452$ и $c = 1,0952...1,2639$ нм. Для каждого разреза системы выведены регрессионные уравнения зависимости параметров решетки от значения x , y , z и рассмотрен характер зависимости параметров решетки от степени электроотрицательности атомов.

Методами рентгеновского анализа в работе [55] исследованы системы $\text{CuGaC}_2^{\text{VI}}-\text{AgGaC}_2^{\text{VI}}$ и $\text{CuInC}_2^{\text{VI}}-\text{AgInC}_2^{\text{VI}}$ ($\text{C}^{\text{VI}} - \text{S}, \text{Se}$). Все образцы готовились из порошкообразных элементарных компонентов прессованием таблеток, которые в откачанных и запаянных ампулах нагревали со скоростью 15 град/ч до 1073 К. После 48-часовой выдержки образцы охлаждали в течение 24 ч до комнатной температуры. Показано отсутствие растворимости между фазами $\text{CuGaC}_2^{\text{VI}}$ и $\text{AgGaC}_2^{\text{VI}}$. В системах $\text{CuInC}_2^{\text{VI}}-\text{AgInC}_2^{\text{VI}}$ обнаружена неограниченная твердофазная растворимость. Параметры решетки a являются линейной функцией от состава, а изменение параметра c проходит через максимум.

С помощью ДТА и рентгеновского методов анализа установлено, что в системе $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ существует непрерывный ряд твердых растворов [34]. В области составов $0 \leq x \leq 0,5$ на основе фазы CuInS_2 обнаружены твердофазные переходы $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$.

В системе $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ образуется непрерывный ряд твердых растворов на основе α - и β -модификаций CuGaSe_2 и CuInSe_2 [34, 342]. Все исследованные образцы обладают пространственной группой $I42d$, а параметры элементарной ячейки находятся в линейной зависимости от состава

Монокристаллы твердых растворов $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ длиной до 180 и диаметром до 22 мм получены в работе [342]. Кристаллизация из газовой фазы происходит по дислокационному механизму. При увеличении концентрации индия размеры монокристаллов уменьшаются. Ширина запрещенной зоны кристаллов системы $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ изменяется от 1 (CuInSe_2) до 1,7 эВ для CuGaSe_2 по квадратичному закону [344].

По данным ДТА построена диаграмма состояния системы $\text{AgGaS}_2\text{--AgInS}_2$ [92]. Исходные тройные соединения и сплавы твердых растворов синтезировали из элементарных компонентов в кварцевых ампулах при температуре 773...1333 К. В системе обнаружен непрерывный ряд твердых растворов без экстремума. Исследованные образцы кристаллизуются в структуре халькопирита, выявлена линейная зависимость параметров элементарной ячейки от состава [92, 345]. При исследовании спектров инфракрасного поглощения установлено, что изменение ширины запрещенной зоны от состава носит нелинейный характер [92]. Пластинчатые и игольчатые монокристаллы AgGaS_2 и $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ ($x = 0,13\text{...}0,82$) с линейными размерами до 10 мм выращены в эвакуированных кварцевых ампулах ХТР с использованием в качестве носителя иода [92]. Разность температуры в зоне реакции и кристаллизации составляла 70...200 К. Рентгенографически установлено, что грани пластинчатых монокристаллов соответствуют плоскости (112), а игольчатые монокристаллы растут в направлении [111].

В работе [117] описан прямой синтез твердых растворов системы $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$, где $0 \leq x \leq 1$. Отмечено что все исследованные образцы кристаллизуются в пространственной группе $I42d$. Параметры элементарной ячейки находятся в линейной зависимости от состава.

Система $\text{CuGaS}_2\text{--CuGaSe}_2$ изучена весьма детально. В одних работах [53, 57] во всем концентрационном интервале обнаружены непрерывные твердые растворы, изменение параметров решетки которых находится в соответствии с законом Вегарда. В работе [34] наряду с непрерывным твердым раствором α в области концентраций $0 \leq x \leq 0,5$ системы $\text{CuGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ зафиксирован твердый раствор β на основе CuGaSe_2 . Расчет линий солидуса и ликвидуса системы $\text{CuGaS}_2\text{--CuGaSe}_2$ в приближении теории идеальных и регулярных растворов осуществлен авторами работы [346]. Спектры

фотолюминесценции и отражения описаны в работах [52, 97, 126]. Проблеме выращивания монокристаллов твердых растворов данной системы посвящены работы [53, 54, 57, 346]. Цвет кристаллов меняется от светло-зеленого до черного [53]. Методом ХТР монокристаллы составов $\text{CuGaS}_{1,5}\text{Se}_{0,5}$, CuGaSSe и $\text{CuGaS}_{0,5}\text{Se}_{1,5}$ с температурами плавления 1423, 1423 и 1373 К выращены в работе [57]. Ширина запрещенной зоны кристаллов рассматриваемой системы находится в линейной зависимости от состава [53, 57].

Методами ДТА и РФА установлен непрерывный ряд твердых растворов в системе $\text{AgGaS}_2\text{--AgGaSe}_2$. По аналогии с предыдущей системой наблюдается линейная зависимость параметров решетки от состава [57, 347]. Исследование дисперсии параметров двулучепреломления и оптической активности кристаллов $\text{AgGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ осуществлено в работе [348]. Показано, что монокристаллы этой системы имеют изотропную точку, положение которой в зависимости от процентного состава селена изменяется от 0,497 до 0,804 мкм, а удельная вращательная способность от 7 до 520 град/мин. На основании этих соединений создан узкополосный поляризационный светофильтр с пропусканием в максимуме частотной характеристики 40 % и шириной полосы 1,2 нм.

Диаграмма состояния системы $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ представлена в работе [101]. Система характеризуется непрерывным рядом α - и β -твердых растворов, а также областью твердого раствора γ на основе CuInS_2 при $0,7 \leq x \leq 1$. Фаза состава CuInS_2 претерпевает полиморфные превращения при температурах 1284 и 1313 К, а CuInSe_2 при 1083 К. По данным [349] эта система принадлежит к первому типу по классификации Розебома. Структура твердых растворов подобна структуре халькопирита, равно как и исходных тройных соединений. Параметры элементарной ячейки линейно зависят от состава [57, 349]. На основе кривых ДТА дана оценка тепловых эффектов фазовых превращений, линейная концентрационная зависимость которых свидетельствует о близком к идеальному характеру межмолекулярного взаимодействия [224]. В работе [350] обращено внимание на тенденцию к химическому взаимодействию между разноименными компонентами в твердой фазе, которое ослабевает с понижением температуры. Вместе с тем, авторы работы [351] на основе исследования концентрационной зависимости электропроводнос-

ти, плотности, вязкости расплавов системы $\text{CuInS}_2\text{--CuInSe}_2$ в интервале температур 1273...1493 К сделали вывод о наличии соединений с соотношениями $\text{CuInS}_2:\text{CuInSe}_2$, близкими к 2:1, 1:1, 1:2 и 2:3.

Методом ХТР в системе $\text{CuGaS}_2\text{--CuGaSe}_2$ выращены монокристаллы составов $\text{CuGaS}_{1,5}\text{Se}_{0,5}$, CuGaSSe , $\text{CuGaS}_{0,5}\text{Se}_{1,5}$, а в системе $\text{CuInS}_2\text{--CuInSe}_2\text{--CuInSSe}$ [57]. В качестве носителя служил иод, температура в зоне реакции составляла 1273 К, а в зоне кристаллизации 1223 К. Аналогичным методом монокристаллы твердых растворов $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$ выращены также в работе [349].

Исследование микротвердости твердых растворов $\text{CuGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$, $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$, $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$, $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ и $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ на плоскости [112] проведено авторами работы [32]. Из функциональной зависимости микротвердости твердых растворов от состава найдено, что максимум микротвердости приходится на состав, определяющийся следующим соотношением мольных масс M исходных соединений: $x_{\max} = 1 - 2[(M_1 - M_2)/(M_1 + M_2)]$. В рамках модели, учитывающей заряды на связях и использующей предложенные ранее приближения, для халькопиритных кристаллов типа $\text{CuGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_2$ и $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ теоретически рассчитаны оптическая нелинейность, ширина запрещенной зоны, величина спин-орбитального взаимодействия, расщепление в кристаллическом поле и показатель преломления [352]. Результаты теоретических оценок хорошо согласуются с данными экспериментальных исследований. Предложены диаграммы зависимости значений оптической нелинейности и показателя преломления от состава x , позволяющие анализировать тенденцию изменения оптических свойств в зависимости от состава халькопиритов.

**Глава IX. СИСТЕМАТИКА, ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ
СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ $A^I-B^{III}-C^{VI}$**

**IX.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ $A^I-B^{III}-C^{VI}$**

Анализ физико-химического взаимодействия в системах $A^I-B^{III}-C^{VI}$ показывает, что тройные соединения образуются на разрезах $A_2C^{VI}-B_2C_3^{III}$, $A_2C^{VI}-B_2C_3^{VI}$ и $A^I C^{VI}-B_2C_3^{III}$ (рис. 53) [353, 354]. Типы и свойства соединений, образующихся в системах $A^I-B^{III}-C^{VI}$, приведены в табл. 27...29. В псевдобинарных системах образуются следующие соединения (в скобках указаны соотношения из бинарных составляющих): $A_9B^{III}C_9^{VI}$ (9:1), $A_5B^{III}C_4^{VI}$ (5:1), $A_8B_2^{III}C_7^{VI}$ (4:1), $A_3B^{III}C_3^{VI}$ (3:1), $A_4B_2^{III}C_5^{VI}$ (2:1), $A_5B_3^{III}C_7^{VI}$ (5:3), $A^I B^{III} C_2^{VI}$ (1:1), $A_3B_5^{III}C_9^{VI}$ (3:5), $A_2B_4^{III}C_7^{VI}$ (1:2), $A^I B_3^{III} C_5^{VI}$ (1:3), $A^I B_5^{III} C_8^{VI}$ (1:5), $A^I B_9^{III} C_{14}^{VI}$ (1:9), $A_2B_{20}^{III} C_{31}^{VI}$ (1:10), $A^I B_{11}^{III} C_{17}^{VI}$ (1:11).

Представленные данные свидетельствуют о разнообразии типов соединений, образующихся на указанных разрезах. Из них наиболее устойчивыми в термодинамическом отношении являются соединения типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$.

В работе [286] дан анализ физико-химического взаимодействия в системах $A_2C^{VI}-B_2C_3^{III}$, где $A^I - Cu, Ag$. Отсутствие при комнатной температуре взаимной растворимости соединений A_2C^{VI} и $A^I B^{III} C_2^{VI}$ и эвтектический характер диаграммы состояния между ними связываются с их существенным кристаллохимическим различием. Соединения $A^I B^{III} C_2^{VI}$ ($n = 4$ эл/атом) характеризуются тетраэдрической координацией атомов и sp^3 -гибридными ковалентными связями. В соединениях A_2C^{VI} ($n = 2,66$ эл/ат) анионы C^{VI} координированы более чем 4 соседями, в результате чего для

Т а б л и ц а 27. Кристаллографические данные для соединений систем $A^I-B^{III}-C^VI$

Соединение	Пр.гр.	Сингония, тип структуры	Параметры решетки			α , град.	β , град.	γ , град.	Число $d_3 \cdot 10^3$ форм, кг/м ³ ед.	$d_x \cdot 10^3$ кг/м ³	Библиографический источник
			a, нм	b, нм	c, нм						
LiGaS ₂	$R\bar{3}m2_1$	P.	0,651	0,786	0,622	—	—	—	2,98	—	[37, 42, 95]
NaGaS ₂	$R\bar{3}m2_1$	β -NaFeO ₂	0,651	0,786	0,623	—	—	—	2,93	2,94	[75, 77]
KGaS ₂	Aa	M.	1,479	1,043	1,042	—	—	100,16	2,86	—	[36, 94]
K ₈ Ga ₄ S ₁₀ · 16H ₂ O, RbGaS ₂	$R\bar{3}m$	P.	1,379	1,602	1,669	—	—	—	2,87	2,90	[36, 100]
	—	—	—	—	—	—	—	—	2,8	—	[100]
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[101]
	—	—	—	—	—	—	—	—	3,42	—	[36, 94]
	—	—	—	—	—	—	—	—	3,56	—	[36]
CsGaS ₂	$C2/c$	M.	0,7425	1,221	0,5907	—	113,7	—	—	—	[43]
KGaSe ₂	—	Тр.	0,766	0,766	6,040	~90	~90	—	4,05	4,19	[65]
Cs ₆ Ga ₂ Se ₆	$P2_1/c$	M.	0,848	1,3644	1,1115	—	126,22	—	—	—	[103]
Cs ₈ Ga ₄ Se ₁₀	P1	Тр.	0,787	0,9420	1,1282	103,84	93,43	80,88	—	—	[104]
Cs ₁₀ Ga ₆ Se ₁₄	$C2/m$	M.	1,8233	1,2889	0,9668	—	108,20	—	—	—	[104]
NaGaTe ₂	$I4/mcm$	Тет.	0,822	—	0,688	—	—	—	—	5,03	[65]
KGaTe ₂	—	Тр.	0,834	0,834	0,940	~90	~90	—	4,93	4,30	[65]
LiInS ₂	$P2_1nb$	P.	0,6474	0,6887	0,8050	—	—	—	3,44	3,44	[74]
NaInS ₂	$P\bar{3}m$	Г.	0,383	—	1,989	—	—	—	3,99	4,01	[40]
	$P\bar{3}m$	То же	0,380	—	1,993	—	—	—	4,06	4,02	[69, 70]
Na ₈ In ₂ S ₅	—	Тет.	0,963	—	1,582	—	—	—	—	—	[68, 115, 116]
Na ₅ InS ₄	—	Г.	1,343	—	1,069	—	—	—	—	—	[68, 115, 116]
KIn ₅ S ₈	$B2/m$	M.	1,9054	0,9213	0,3846	—	—	103,27	4,4	4,3	[123]
	$C2/m$	То же	1,9060	0,3845	0,9217	—	103,25	—	—	—	[124]
KInS ₂	—	"	1,564	1,088	1,116	—	103,0	—	3,19	3,13	[120, 121]
	—	"	—	—	—	—	—	—	3,30	—	[27, 69]
RbInS ₂	—	"	1,564	1,1110	1,109	—	100,0	—	3,55	3,71	[120]

Rb ₄ In ₂ S ₅	P $\bar{1}$	KFeS ₂	0,9317	1,0976	0,7612	111,32	94,70	103,70	2	—	—	3,50	[125,126]
Rb ₆ In ₂ S ₆	C2/m	M.	0,8953	1,3569	0,7918	—	101,53	—	2	—	—	3,27	[125,126]
RbIn ₅ S ₈	C2/m	To xe	1,8995	0,3852	0,9233	—	102,75	—	—	—	—	—	[124]
CsInS ₂	—	—	1,608	1,114	1,131	—	101,0	—	—	4,02	—	4,16	[120]
—	—	KFeS ₂	—	—	—	—	—	—	—	3,95	—	—	[35]
CsIn ₅ S ₈	C2/m	M.	1,9116	0,3864	0,9321	—	102,15	—	—	—	—	—	[124]
LiInS ₂	Pna2 ₁	P.	0,7218	0,8441	0,6772	—	—	—	—	—	—	—	[162]
NaInSe ₂	R $\bar{3}m$	Γ.	0,397	—	—	—	—	—	3	4,50	—	—	[27]
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,07	—	—	[40]
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,06	—	—	[69]
KInSe ₂	—	Tr.	0,803	0,803	6,128	~90	~90,0	~90	32	4,09	—	4,19	[65]
—	—	To xe	0,800	0,800	6,149	~90	~90,0	~90	32	4,33	—	4,21	[76]
LiInTe ₂	I42d	Tet.	0,6398	—	1,2460	—	—	—	4	—	—	3,247	[134]
—	—	To xe	—	—	—	—	—	—	—	5,35	—	—	[69, 88]
NaInTe ₂	I4/mcm	To xe	0,833	—	0,727	—	—	—	4	4,98	—	5,16	[66]
—	I4/mcm	Tet.	0,831	—	0,722	—	—	—	4	5,39	—	5,24	[27, 69]
—	I4/mcm	To xe	0,852	—	0,739	—	—	—	4	4,99	—	5,07	[66]
—	I4/mcm	"	0,857	—	0,732	—	—	—	4	4,79	—	5,06	[27, 69]
Na ₄ Tl ₂ S ₃	—	Γ.	1,572	—	0,894	—	—	—	—	—	—	—	[136]
KTlS ₂	—	M.KFeS ₂	1,586	1,116	1,112	—	102,0	—	—	4,47	—	4,25	[120]
RbTlS ₂	—	To xe	1,589	1,107	1,130	—	101,0	—	—	4,79	—	4,82	[120]
CsTlS ₂	—	"	1,599	1,132	1,138	—	100,0	—	—	5,18	—	5,25	[120]
Na _{0,47} Tl _{0,53} TlSe ₂	I4/mcm	Tet.	0,796	—	0,694	—	—	—	4	—	—	7,27	[65]
K _{0,56} Tl _{0,44} TlSe ₂	I4/mcm	To xe	0,803	—	0,704	—	—	—	4	—	—	6,93	[65]
CuGaS ₂	I42d	"	0,535	—	0,105	—	—	—	4	4,450	—	4,377	[56]
CuGa ₃ S ₅	—	Γ.	1,490	—	1,790	—	—	—	16	3,40	—	3,36	[150]
AgGaS ₂	I42d	Tet.	0,576	—	1,030	—	—	—	4	4,68	—	4,70	[159]
Ag ₉ Ga ₆ S ₆ (α)	—	P.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[170]
CuGaSe ₂	I42d	Tet.	0,559	—	1,100	—	—	—	4	5,45	—	5,56	[142]
CuGa ₃ Se ₅	—	Γ.	1,561	—	1,874	—	—	—	18	5,00	—	5,07	[150,188]
Cu ₃ Ga ₅ Se ₉	—	To xe	0,801	—	1,646	—	—	—	—	—	—	—	[189,190]
CuGa ₂ Se ₄	—	K.	0,580	—	—	—	—	—	—	5,56	—	5,62	[187]
AgGaSe ₂	I42d	Tet.	0,599	—	1,089	—	—	—	4	5,71	—	5,84	[142]
Ag ₉ GaSe ₆	—	K.	1,113	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[203]
—	F43m	To xe	1,113	—	—	—	—	—	4	—	—	7,30	[204]

соединение	Пр.гр.	Сингония, тип структуры	Параметры решетки			α , град.	β , град.	γ , град.	Число $d_3 \cdot 10^3$ форм, кг/м ³		Библиографический источник
			a, нм	b, нм	c, нм				ед.	кг/м ³	
CuGaTe ₂	—	Тет.	0,599	—	1,191	—	—	5,87	5,99	[142]	
CuGa ₃ Te ₅	—	Г.	1,665	—	2,044	—	—	—	—	[150]	
Cu ₂ Ga ₄ Te ₇	F43m	К., сф.	0,593	—	—	—	—	5,84	5,93	[142]	
AgGaTe ₂	I42d	Тет.	0,629	—	1,194	—	—	5,96	6,05	[28]	
AgGa ₅ Te ₈	—	То же	0,632	—	1,198	—	—	—	—	[217]	
Ag ₇ GaTe ₅	—	К.(ZnS)	0,597	—	—	—	—	—	—	[220]	
Ag ₉ GaTe ₆ (α)*1	P6 ₃ 22	Г.	0,826	—	1,341	—	—	7,57	—	[221]	
Ag ₉ GaTe ₆ (β)*2	P6 ₃ mc	То же	1,641	—	1,324	—	—	—	—	[223]	
или			0,824	—	1,338	—	—	—	—	[223]	
или											
	P6 ₃ mmc										
CuInS ₂	I42d	Т.	0,552	—	1,133	—	—	4,79	4,74	[56]	
CuIn ₁₁ S ₁₇	—	К., шп	1,073	—	—	—	—	—	—	[238]	
CuIn ₅ S ₈	—	То же	1,07	—	—	—	—	4,80	—	[242]	
	F43m	К.	1,069	—	—	—	—	—	—	[246]	
CuIn ₃ S ₅	—	Г.	1,563	—	1,895	—	—	5,00	4,98	[150]	
	—	То же	1,600	—	1,695	—	—	—	—	[249]	
CuInS	—	Тет.	0,551	—	1,107	—	—	—	—	[251]	
AgInS ₂	I42d	То же	0,588	—	1,120	—	—	4,97	—	[142, 253]	
AgIn ₅ S ₈	F43m	К.	1,082	—	—	—	—	—	—	[242]	
CuInSe ₂	I42d	Тет.	0,578	—	1,162	—	—	5,73	5,75	[267]	
CuIn ₃ Se ₅	—	Г.	1,735	—	2,099	—	—	—	—	[150, 249]	
CuIn ₂ Se _{3,5}	—	К.(ZnS)	1,152	—	—	—	—	5,28	5,65	[79]	
Cu ₃ In ₅ Se ₉	—	Г.	0,847	—	1,741	—	—	—	—	[189, 190]	
AgInSe ₂	I42d	Тет.	0,610	—	1,171	—	—	—	—	[295]	
	I42d	То же	0,609	—	1,167	—	—	—	—	[28]	
AgIn ₅ Se ₈	I42m	Тет.	0,580	—	1,159	—	—	5,80	5,81	[300]	
	или I4							5,41	—		

Т а б л и ц а 28. Межатомные расстояния в соединенных систем $A^I-B^{III}-C^{VI}$

Соединение	Расстояние A^I-C^{VI} , нм		Координатное число		Расстояние $B^{III}-C^{VI}$, нм		Координатное число		Библиографический список
	экспериментальное	сумма радиусов ионных [97]	экспериментальное	число	экспериментальное	число	сумма радиусов ионных [97]	число	
LiGaS ₂	—	0,250	—	4	—	—	0,244	4	[77]
KGaS ₂	0,314...0,343	0,315	0,222...0,231	6	0,222...0,231	—	0,244	4	[100]
K ₈ Ga ₄ S ₁₀ · 16H ₂ O	—	0,315	0,224...0,298	—	0,224...0,298	—	0,244	4	[101]
CsGaS ₂	0,364...0,372	0,347	0,227...0,228	8	0,227...0,228	—	0,244	4	[43]
CaGaSe ₂	—	0,358	—	—	—	—	0,255	4	[102]
Cs ₆ Ga ₂ Se ₆	0,345...0,429	0,358	0,238...0,250	6...7	0,238...0,250	—	0,255	4	[103]
NaGaTe ₂	0,349	0,309	0,265	8	0,265	—	0,273	4	[65]
LiInS ₂	0,237...0,250	0,250	0,244...0,246	4	0,244...0,246	—	0,274	4	[74]
NaInS ₂	0,287	0,280	0,263	6	0,263	—	0,274	6	[40]
KIn ₅ S ₈	0,327...0,378	0,315	0,261...0,263	6	0,261...0,263	—	0,274	4	[123]
	0,326...0,414	0,315	0,243...0,268	8	0,243...0,268	—	0,274	6	[124]
	0,326...0,381	0,331	0,239...0,252	5...7	0,239...0,252	—	0,274	4	[126]
Rb ₄ In ₂ S ₅	0,315...0,383	0,331	0,253	5...7	0,253	—	0,274	4	[126]
Rb ₆ In ₂ S ₆	0,337...0,405	0,331	—	8	—	—	0,274	6	[125]
RbIn ₅ S ₈	0,350...0,399	0,347	—	8	—	—	0,274	6	[124]
CsIn ₅ S ₈	0,300	0,291	0,276	6	0,276	—	0,285	6	[40]
NaInSe ₂									

LiInTe_2	0,2723	0,279	0,260	4	0,277	0,303	0,281	4	[134]
NaInTe_2	0,356	0,309	0,294	8	0,279	0,303	0,281	4	[66]
KInTe_2	0,364	0,344	0,340	8	0,282	0,303	0,281	4	[66]
$\text{Na}_{0,47}\text{Ti}_{0,53}\text{TlSe}_2$	0,339	0,291	0,274	8	0,269	0,298	0,263	4	[65]
$\text{K}_{0,56}\text{Ti}_{0,44}\text{TlSe}_2$	0,344	0,326	0,320	8	0,269	0,298	0,263	4	[65]
CuGaS_2	0,231	0,280	0,239	4	0,229	0,244	0,231	4	[56]
AgGaS_2	0,256	0,295	0,257	4	0,228	0,244	0,231	4	[159]
Ag_9GaSe_6	0,243...0,285	0,306	0,270	8	0,237	0,244	0,231	4	[204]
	0,268...0,293	0,306	0,270	4	—	—	—	—	[204]
CuInS_2	0,233	0,280	0,239	4	0,246	0,274	0,248	4	[56]
AgInSe_2	0,264	0,306	0,270	4	0,258	0,285	0,261	4	[277]
AgIn_5Se_8	0,264	0,306	0,270	4	0,258...0,261	0,285	0,261	4	[301]
AgTlSe	0,272	0,306	0,270	4	0,335	0,329	0,271	6	[327]
AgTlTe	0,270...0,305	0,324	0,290	4	0,364	0,347	0,291	6	[327]
AgTi_3Te_2	0,283...0,304	0,324	0,290	4	0,325...0,409	0,347	0,291	5	[338]

Таблица 29. Физико-химические свойства соединений систем $A^I-B^{III}C^{VI}$

Соединение	Сумма порядковых номеров элементов	Тип фазовых превращений	Температура фазовых превращений, К	Микро-твердость, ГПа	Удельное сопротивление, Ом·м	Ширина запрещенной зоны, эВ	Библиографический источник
LiGaS ₂	66	К	1316	5,28	10 ¹¹	3,76	[75,93, 94]
NaGaS ₂	74	К	1293	—	—	—	[36]
		К	1225	—	—	—	[42]
KGaS ₂	82	К	1219	—	—	—	[94]
		К	1228	—	—	—	[42]
		К	1307	—	—	—	[94]
KGa ₃ S ₅	192	П	882	—	—	—	[94]
		Т	983	—	—	—	[94]
RbGaS ₂	100	К	1223	—	—	—	[42]
		К	1263	—	—	—	[94]
RbGa ₃ S ₅	210	Т	—	—	—	—	[94]
CsGaS ₂	118	К	1252	—	—	—	[42]
		К	1192	—	—	—	[94]
CsGa ₃ S ₅	228	Т	—	—	—	—	[94]
KGaSe ₂	118	—	—	—	—	—	[125]
CsGaSe ₂	154	К	1275	—	—	~3,5	[102]
		П	908	—	—	—	[102]
Cs ₆ Ga ₂ Se ₆	596	И	958	—	—	~3,0	[102]
Cs ₈ Ga ₄ Se ₁₀	904	—	—	—	—	—	[104]
Cs ₁₀ Ga ₆ Se ₁₄	1212	И	1000	—	—	~3,0...3,5	[102]
NaGaTe ₂	146	—	—	—	—	—	[65]
KGaTe ₂	154	—	—	—	—	—	[65]
LiInS ₂	84	К	1308	2,471	5·10 ⁸ ...5·10 ¹⁰	3,0	[60,70]
NaInS ₂	92	К	1193	1,099	3·10 ⁹	1,9	[68... ...70, 73,108]
							[35,69, 108]
NaIn ₃ S ₅	238	Т	1068	0,942	—	—	[68, 115, 116]
Na ₈ In ₂ S ₇	298	И	963	—	—	—	[68, 115, 116]
Na ₅ InS ₄	168	И	973	—	—	—	[68, 115, 116]
KInS ₂	100	К	1073	0,771	~10 ⁷	3,0	[27,69]
		К	1297	—	—	—	[35]
KIn ₅ S ₈	392	—	—	—	—	—	[123]
RbInS ₂	118	К	1313	—	—	—	[31]
		К	1373	0,441	—	—	[35]
RbIn ₅ S ₈	410	—	—	—	—	—	[124]
Rb ₄ In ₂ S ₅	326	—	—	—	—	—	[125, 126]

Соединение	Сумма порядковых номеров элементов	Тип фазовых превращений	Температура фазовых превращений, К	Микро-твердость, ГПа	Удельное сопротивление, Ом·м	элект-запрещенной зоны, эВ	Ширина запрещенной зоны, эВ	Библиографический источник
Rb ₆ In ₂ S ₆	416	—	—	—	—	—	—	[125, 126]
CsInS ₂	136	К	1299	—	—	—	—	[31]
		К	1331	0,589	—	—	—	[35]
CsIn ₅ S ₈	428	—	—	—	—	~2,5 ^{*3}	—	[124]
LiInSe ₂	120	К	1177	—	10 ^{9*1}	1,39 ^{*3}	—	[64]
	—	—	—	—	10 ^{3*2}	1,91 ^{*4}	—	[127]
	—	К	1091	1,930	5 · 10 ⁷	1,836	2,0	[128]
NaInSe ₂	128	К	1041	0,372	10 ³	—	2,8	[27,69, 88]
	—	К	1153	—	—	—	—	[27,69, 108]
NaIn ₃ Se ₅	328	С	1008	—	—	—	—	[39]
								[69, 108]
KInSe ₂	136	К	1211	0,958	3 · 10 ⁹	—	2,68	[76]
K ₄ In ₂ Se ₅	344	К	>1123	—	—	—	—	[76]
KIn ₃ Se ₅	336	И	—	—	—	—	—	[76]
LiInTe ₂	156	К	935	2,231	3 · 10 ⁸	—	1,46	[27,69, 88]
NaInTe ₂	164	К	893	1,933	10 ⁴	—	1,6	[27,69, 108]
NaIn ₃ Te ₅	418	С	961	—	—	—	—	[69, 108]
KInTe ₂	172	К	965	1,177	30	—	—	[27,69]
Na ₄ Tl ₂ S ₃	254	И	888	—	—	—	—	[117, 136]
NaTlS	108	И	673	—	—	—	—	[117, 136]
KTlS ₂	132	—	—	—	—	—	—	[120]
RbTlS ₂	150	—	—	—	—	—	—	[120]
CsTlS ₂	168	—	—	—	—	—	—	[120]
CuGaS ₂	92	К	1523±2	4,22	>10 ⁴	—	2,44	[32,58, 61,143, 147]
CuGa ₃ S ₅	202	—	—	4,13	—	—	—	[150]
AgGaS ₂	110	К	1268	3,14	10 ^{9*2}	—	2,75	[32,33, 61]
	—	К	1300	—	—	—	—	[26]
Ag ₉ GaS ₆	550	К	1040	—	—	—	—	[168]
	—	П	308	—	—	—	—	[168]
	—	П	303	—	36,5(473 К)	—	—	[162, 170]
								[168]

Соединение	Сумма порядковых номеров элементов	Тип фазовых превращений	Температура фазовых превращений, К	Микро-твердость, ГПа	Удельное сопротивление, Ом·м	элект-Ширина запрещенной зоны, эВ	Библиографический источник
	—	И	1038	0,226	—	—	[172]
Ag ₂ Ga ₂₀ S ₃₁	1210	И	1260	—	—	—	[168]
	—	П	298	—	—	—	[168]
Ag ₄ Ga ₂ S ₅	330	—	—	—	—	—	[167, 171]
AgGa ₅ S ₈	330	—	—	—	—	—	[164]
CuGaSe ₂	128	К	1313	4,267	5·10 ⁻⁴ ...10 ³	1,63	[30, 142]
	—	К	1361	—	—	—	[33]
	—	И	1323	—	—	—	[186]
CuGa ₅ Se ₈	456	И	1341	—	—	—	[186]
CuGa ₃ Se ₅	292	—	—	2,943	—	—	[150, 188]
Cu ₃ Ga ₅ Se ₉	548	—	—	—	—	—	[189, 190]
CuGa ₂ Se ₄	227	К	1343	—	2000 ^{*2}	0,63	[187]
AgGaSe ₂	146	К	1123	3,04... 4,41	0,0011...0,83	1,66	[30,33]
	—	П	1058	—	—	—	[184]
	—	К	1137	2,26	—	1,80	[32, 142, 195]
	—	П	1003	—	—	—	[196]
Ag ₉ GaSe ₆	658	К	1032	—	—	—	[203]
	—	П	281	—	—	—	[204]
Ag ₃ Ga ₅ Se ₉	540	—	—	—	—	—	[190]
CuGaTe ₂	164	К	1145	3,404	0,0009...0,0017	1,18	[30,33, 142]
	—	К	1140	—	—	—	[143]
	—	П	1074	2,11	—	—	[32, 196]
CuGa ₃ Te ₅	382	—	—	2,521	—	—	[150]
Cu ₂ Ga ₄ Te ₇	546	К	1147	3,041	0,00042	1,18	[100]
Cu ₃ Ga ₅ Te ₉	710	—	—	—	—	—	[190]
AgGaTe ₂	182	И	1000	2,81	100	1,1	[143, 216, 220]
	—	К	967	—	—	—	[195]
	—	К	993	—	—	—	[142]
	—	П	624	—	—	—	[142]
AgGa ₅ Te ₈	618	И	1033	—	—	—	[220]
	—	П	998	—	—	—	[220]
Ag ₇ GaTe ₅	620	К	978	—	—	—	[221]
	—	П	275...	—	—	—	[221]

Соединение	Сумма порядковых номеров элементов	Тип фазовых превращений	Температура фазовых превращений, К	Микро-твердость, ГПа	Удельное сопротивление, Ом·м	Ширина запрещенной зоны, эВ	Библиографический источник
			303				
Ag ₉ GaTe ₆	766	И	958	—	3,3 · 10 ⁻⁴	0,18	[223]
	—	П	302	—		—	
CuInS ₂	110	К	1363	—	50 ^{*2}	1,50	[58, 231, 232, 239]
	—	П ₁	1253	—	0,01 ^{*1}	1,54	[239, 249]
	—	П ₂	1318	—	—	—	[239]
CuIn ₁₁ S ₁₇	840	—	—	—	—	—	[238]
CuIn ₅ S ₈	402	К	1358	2,75	0,1...0,001	1,34	[239, 242, 248]
CuIn ₃ S ₅	256	—	—	1,819	—	1,2	[150]
Cu ₃ In ₅ S ₉	476	—	—	—	—	—	[250]
CuInS	94	—	—	2,227... 2,472	—	—	[251]
AgInS ₂	128	К	1153	1,96	0,25	1,88	[32, 252, 253]
	—	К	1145	—	—	—	[33]
	—	П	893	—	—	—	[253]
	—	И	1038	1,47	—	—	[260]
AgIn ₅ S ₈	420	К	1353	2,650	—	1,76	[142, 242, 260]
CuInSe ₂	146	К	1259... 1263	2,55	5 · 10 ^{-3*} 2	0,96	[32,33, 142, 276]
	—	П ₁	1083	—	5 · 10 ^{-5*} 1	0,952	[142, 196, 277]
	—	П ₂	1086	—	—	—	[196]
CuIn ₅ Se ₈	546	—	—	—	—	—	[286]
CuIn ₃ Se ₅	346	К	1263	—	—	—	[289]
Cu ₅ In ₅ Se ₄	330	Т	1053	—	—	—	[289]
Cu ₂ In ₄ Se ₇	492	—	—	—	—	—	[292]
CuIn ₂ Se _{3,5}	246	—	—	—	—	—	[79]
Cu ₃ In ₅ Se ₉	638	—	—	—	—	—	[189]
CuInTe ₂	182	К	1062	2,138	213 ^{*2}	1,06	[142, 213, 270, 308]

Соединение	Сумма порядковых номеров элементов	Тип фазовых преобразований	Температура фазовых превращений, К	Микро-твердость, ГПа	Удельное сопротивление, Ом·м	Ширина запрещенной зоны, эВ	Библиографический источник
	—	К	1058	1,674	—	—	[32,33]
	—	П ₁	930	—	—	—	[196]
	—	П ₂	936	—	—	—	[196]
CuIn ₅ Te ₈	690	—	—	—	—	—	[286, 313, 314]
CuIn ₃ Te ₅	436	К	1033	2,154	3·10 ¹³	0,4	[142, 150, 249]
	—	К	1045	2,162	—	1,2	[142]
Cu ₂ In ₄ Te ₇	618	К	1068	2,162	3·10 ⁻²	1,1	[315]
Cu ₃ In ₅ Te ₉	800	—	—	—	—	—	[189, 190]
CuIn ₁₁ Te ₁₇	1452	—	—	—	—	—	[316]
AgInTe ₂	200	К	968	1,864	10 ⁻⁴ ...10 ⁻³	0,96	[30, 195]
	—	П	915	—	—	—	[195]
	—	И	1025	—	—	—	[286, 313]
	—	П	810	—	—	—	[286, 313]
AgIn ₅ Te ₈	708	К	974	—	—	—	[321]
AgIn ₉ Te ₁₄	1216	К	969	—	—	—	[320]
AgIn ₃ Te ₅	454	К	972	—	—	—	[322]
CuTlS ₂	142	—	—	—	—	—	[28, 323]
CuTlS	126	К	689	—	—	—	[261, 324]
Cu ₃ TlS ₂	200	И	693	—	—	—	[261]
Cu ₉ TlS ₅	422	И	706	—	—	—	[261]
AgTlS ₂	160	К	538	—	—	—	[142]
AgTlS	144	К	573	—	—	—	[142]
Ag ₃ TlS ₂	254	К	618	—	—	—	[142]
	—	П	573	—	—	—	[142]
CuTlS ₂	178	К	953	0,882	10 ⁵	—	[30, 329]
	—	К	678	—	—	—	[30]
	—	П	523	—	—	—	[329]
CuTlSe	144	К	693	—	—	—	[218, 331]
Cu ₇ Tl ₃ Se ₅	616	И	803	—	—	—	[218]
	—	П ₁	655	—	—	—	[218]
	—	П ₂	668	—	—	—	[218]
Cu ₂ TlSe	236	Т	771	—	—	—	[218]

Соединение	Сумма порядковых номеров элементарных звеньев	Тип фазовых превращений	Температура фазовых превращений, К	Микро-твердость, ГПа	Удельное сопротивление, Ом·м	Ширина запрещенной зоны, эВ	Библиографический источник
Cu ₈ Tl ₂ Se ₅	564	Т	776	—	—	—	[218]
—	—	П	715	—	—	—	[218]
Cu ₉ TlSe ₅	512	Т	768	—	—	—	[218]
AgTlSe ₂	196	К	873	—	—	—	[329]
—	—	К	601	3,220	10 ^{3*2}	0,72	[30]
AgTlSe	162	К	688	—	—	—	[332]
Ag ₃ TlSe ₂	290	И	663	—	—	—	[332]
Ag ₇ TlSe ₄	546	И	669	—	—	—	[332]
CuTlTe ₂	214	И	573	1,715	28	—	[30, 334]
—	—	К	648	0,98	3·10 ⁻⁴	—	[30, 334]
Cu ₃ TlTe ₃	324	И	673	539... 735	—	—	[334]
AgTlTe ₂	232	К	563	1,370	6·10 ⁻⁶ ...2·10 ⁻⁸	—	[30]
AgTlTe	180	—	—	—	—	—	[215]
AgTl ₃ Te ₂	394	—	—	—	—	—	[215]
Ag ₈ Tl ₂ Te ₅	798	—	—	—	—	—	[215]
Ag ₉ TlTe ₅	764	—	—	—	—	—	[215]

Примечание. К и И — конгруэнтное и incongruentное плавление соответственно; Т — разложение по твердофазной реакции; С — синтетический процесс; П — полиморфное превращение; П₁ и П₂ — два разных полиморфных превращения.

*1 *n*-тип проводимости; *2 *p*-тип проводимости; *3 термическая; *4 оптическая.

образования насыщенных гомеополярных *sp*³-связей проявляется дефицит электронов.

В дефектных соединениях $B_2^{III}C_3^{VI}$ число электронов, приходящихся на структурный элемент (включая вакансии), $n = 4$ эл/ат. Присутствие вакансий, являющихся своеобразным стоком для лишних электронов, необходимо для выполнения правила нормальной валентности и сохранения тетраэдрической структуры. Таким образом, на концентрационных участках $AB^{I}C_2^{III} - B_2^{III}C_3^{VI}$ линия, отвечающая четырехэлектронному условию, совпадает с линией максимальной валентности, в результате чего принципиально могут образоваться тетра-

эдрические фазы переменного состава во всем интервале концентраций. С увеличением концентрации дефектного бинарного компонента в катионной подрешетке сплавов осуществляется замещение $3A^I \rightarrow 2D + B^{III}$, где D — вакансия.

Авторы работы [168] показали, что протяженности областей гомогенности фаз на основе $AB^III C_2^{VI}$ увеличиваются при уменьшении величины $|2-c/a|$ (c/a — степень тетрагональности соединений $AB^III C_2^{VI}$) и относительной разности ковалентных радиусов $\Delta r_{\text{КОВ}}/r_{\text{КОВ.СР}}$ замещающих элементов ($3A^I \rightarrow 2D + B^{III}$). Вместо $\Delta r_{\text{КОВ}}/r_{\text{КОВ.СР}}$ можно рассматривать относительную разность объемов $V/V_{\text{СР}}$ элементарных ячеек $AB^III C_2^{VI}$ и $B_2^{III} C_3^{VI}$. Вследствие жесткости и пространственной направленности ковалентных связей искажение последних (даже при хорошем размерном и структурном соответствии компонентов) значительно ограничивает или даже исключает растворимость.

Из качественных соображений следует, что значительные различия электрохимической природы катионов и вакансий, упорядоченное распределение их относительно друг друга должны осуществляться сравнительно легко при оптимальных составах упорядочения. По мнению авторов работы [168] эта возможность реализуется в рассмотренных системах при 83,3% (мол.) $B_2^{III} C_3^{VI}$, а также сплавах, близких к этому составу. Обращается внимание на возможность образования фаз не только состава $AB_5^{III} C_8^{VI}$, но и $AB_3^{III} C_5^{VI}$ (где составы $AB^III C_2^{VI}$ и $B_2^{III} C_3^{VI}$ находятся в отношении 1:1), что подтверждает литературные данные (см. табл. 27, 29). В большей мере это проявляется у соединений, в которых A^I — щелочные металлы.

По данным [168] тетрагональное искажение в результате катион-вакансионного упорядочения в фазах на основе $AB_5^{III} C_8^{VI}$ с участием меди практически отсутствует, а с серебром очень мало. Наблюдается морфотропный переход структур при изменении анионного состава в направлении $Te \rightarrow Se \rightarrow S$. В сплавах с Te имеет место упорядочение твердого раствора по типу тиогаллата, в системе

$\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ образуются инконгруэнтно плавящиеся соединения CuIn_5S_8 и AgIn_5S_8 с кристаллической решеткой шпинели.

При повышенных температурах катионы и вакансии распределены статистически в катионной подрешетке, в результате чего искажение ковалентной связи в значительной степени снимается и области гомогенности расширяются. Однако в серебросодержащих системах, вследствие большого искажения ковалентной связи, даже при высоких температурах имеется двухфазная область.

Анализ приведенных экспериментальных данных, проведенный авторами работы [286], показывает, что кристаллохимический фактор (координация атомов, доля ионной составляющей связи, степень искажения гомеопольярной связи и т.д.) определяет общий характер диаграмм состояния $A_2C^{I,VI}-B_2C_3^{III,VI}$. Эти выводы в определенной мере распространяются и на соответствующие диаграммы состояния с участием щелочных металлов.

Помимо общих условий изоморфизма существует еще дополнительный фактор, ограничивающий область гомогенности тройных фаз $AB^{I,III}C_2^{VI}$ в системах $A_2C^{I,VI}-B_2C_3^{III,VI}$. Этим фактором оказывается упорядочение [186]. Тройные полупроводниковые фазы $AB^{I,III}C_2^{VI}$ принципиально отличаются от бинарных аналогов $A^{II}C^{VI}$ наличием двух сортов атомов в катионной подрешетке. Упорядочение катионов приводит к искажению элементарных тетраэдров кристаллической решетки. Следствием указанного является искажение sp^3 -гибридных связей. Исходя из факта существования упорядоченных фаз $AB^{I,III}C_2^{VI}$, по мнению авторов работы [186], упорядоченное расположение искаженных тетраэдров, а отсюда и строго периодическое искажение связей энергетически выгодно при достаточно низких температурах.

При отклонении стехиометрического соотношения компонентов в соединениях $AB^{I,III}C_2^{VI}$ в сторону увеличения содержания в сплаве $B_2C_3^{III,VI}$ позиции атомов A^I в кристаллической решетке β -фазы занимаются атомами B^{III} и стехиометрическими вакансиями, в результате чего наблюдается концентрационное разупорядочение в кристаллической решетке.

ке β -фазы. Периодичность искажения связей нарушается и при некотором отклонении состава сплава от стехиометрического соотношения — существование упорядоченной фазы с тетрагональной деформацией кристаллической решетки оказывается энергетически менее выгодным. Этот концентрационный предел достигается тем быстрее, чем больше тетрагональное искажение кристаллической решетки β -фазы при стехиометрическом соотношении компонентов. Примером может быть увеличение тетрагональности в ряду $\text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuGaSe}_2 \rightarrow \text{CuGaS}_2$, приводящее к уменьшению интервала концентрации существования β -фазы при комнатной температуре. Сделан вывод о том, что тетрагональность халькогенидов $A^I B^{\text{III}} C_2^{\text{VI}}$ увеличивается в ряду теллурид — селенид — сульфид, а также при замене меди на серебро [186].

Присутствие катионных вакансий в кристаллической решетке бинарного компонента (системы типа $A^I B^{\text{III}} C_2^{\text{VI}} - B_2^{\text{III}} C_3^{\text{VI}}$) также оказывает влияние на взаимодействие фаз. При отклонении от стехиометрии тройная фаза становится дефектной. Это приводит к дополнительному искажению химической фазы и, по мнению авторов [186], ограничивает пределы области гомогенности.

Халькопиритное упорядочение в системах $A_2^I C^{\text{VI}} - B_2^{\text{III}} C_3^{\text{VI}}$ связано с фазовым переходом первого рода [186]. Концентрационный переход от упорядоченного соотношения (β -фаза) к упорядоченному твердому раствору на основе $B_2^{\text{III}} C_3^{\text{VI}}$ или к упорядоченной фазе $A^I B_5^{\text{III}} C_8^{\text{VI}}$ по типу тиогаллата происходит через двухфазную область. Например, в системе $\text{Cu}_2\text{Te} - \text{Ga}_2\text{Te}_3$ между Ga_2Te_3 и составом CuGaTe_2 при $T > T_{\text{уп}}$ существует область твердых растворов γ . Фаза CuGaTe_2 образуется при упорядочении твердого раствора. При отклонении состава CuGaTe_2 от стехиометрического [52% (мол.) Ga_2Te_3] из-за концентрационного разупорядочения в кристаллической решетке β -фазы температура фазового перехода понижается, а температурный интервал расширяется. На границе области гомогенности β -фазы возникает двухфазная область, в которой сосуществуют фазы с упорядоченной и неупорядоченной кристаллической решетками ($\beta + \gamma$).

В системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ β -фаза упорядочена вплоть до температуры разложения по перитектической реакции. При отклонении состава сплавов от CuGaSe_2 температура разупорядочения понижается. В результате образуется двухфазная область $\beta + \gamma$, а при понижении температуры — $\beta + \delta$. Таким образом, сделан вывод о том, что при взаимодействии тройных фаз (в которых упорядочение является фазовым переходом первого рода) с бинарными соединениями даже при выполнении условий изоморфизма возникают значительные области сосуществования двух фаз с упорядоченной и неупорядоченной кристаллической решетками [186].

Как уже отмечалось во всех исследованных системах имеются области гомогенности фаз с кристаллической решеткой на основе $B_2^{\text{III}}C_3^{\text{VI}}$. В связи с этим можно предположить, что на разрезе $A_2C^{\text{I}}-B_2^{\text{III}}C_3^{\text{VI}}$ соединения типа $AB_9C_{14}^{\text{I,III,VI}}$ (1:9), $A_2B_{20}C_{31}^{\text{I,III,VI}}$ (1:10) и $AB_{11}C_{17}^{\text{I,III,VI}}$ (1:11) в действительности являются твердыми растворами на основе $B_2^{\text{III}}C_3^{\text{VI}}$.

Из данных табл. 27...29 следует, что соединения с участием меди и серебра образуются в основном в частных системах $AB^{\text{I,III,VI}}-B_2^{\text{III,VI}}$, а некоторые известные соединения меди и серебра на участке $A_2C^{\text{I,VI}}-AB^{\text{I,III,VI}}$ проявляются ближе по составу к $A_2C^{\text{I,VI}}$, за исключением $\text{Ag}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ (2:1). Вместе с тем соединения, содержащие щелочные металлы, преимущественно проявляются в частных системах $A_2C^{\text{I,VI}}-AB^{\text{I,III,VI}}$, а на участке $AB^{\text{I,III,VI}}-B_2^{\text{III,VI}}$ выявлен только один тип соединений — $AB_3C_5^{\text{I,III,VI}}$. С увеличением порядкового номера атомов щелочного металла характер взаимодействия усложняется.

При замене Ga и In на Tl физико-химическое взаимодействие заметно уменьшается. Значительно уменьшается в направлении $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ и термодинамическая стабильность соединений.

В системах $A_2C^{\text{I,VI}}-B_2^{\text{III,VI}}$ образуются следующие соединения: $A_9B^{\text{I,III,VI}}C_5^{\text{VI}}$ (9:1), $A_7B^{\text{I,III,VI}}C_4^{\text{VI}}$ (7:1), $A_8B_2C_5^{\text{I,III,VI}}$ (4:1), $AB^{\text{I,III,VI}}C_2^{\text{VI}}$ (3:1), $AB_3C_5^{\text{I,III,VI}}$ (7:3), $A_4B_2C_3^{\text{I,III,VI}}$ (2:1),

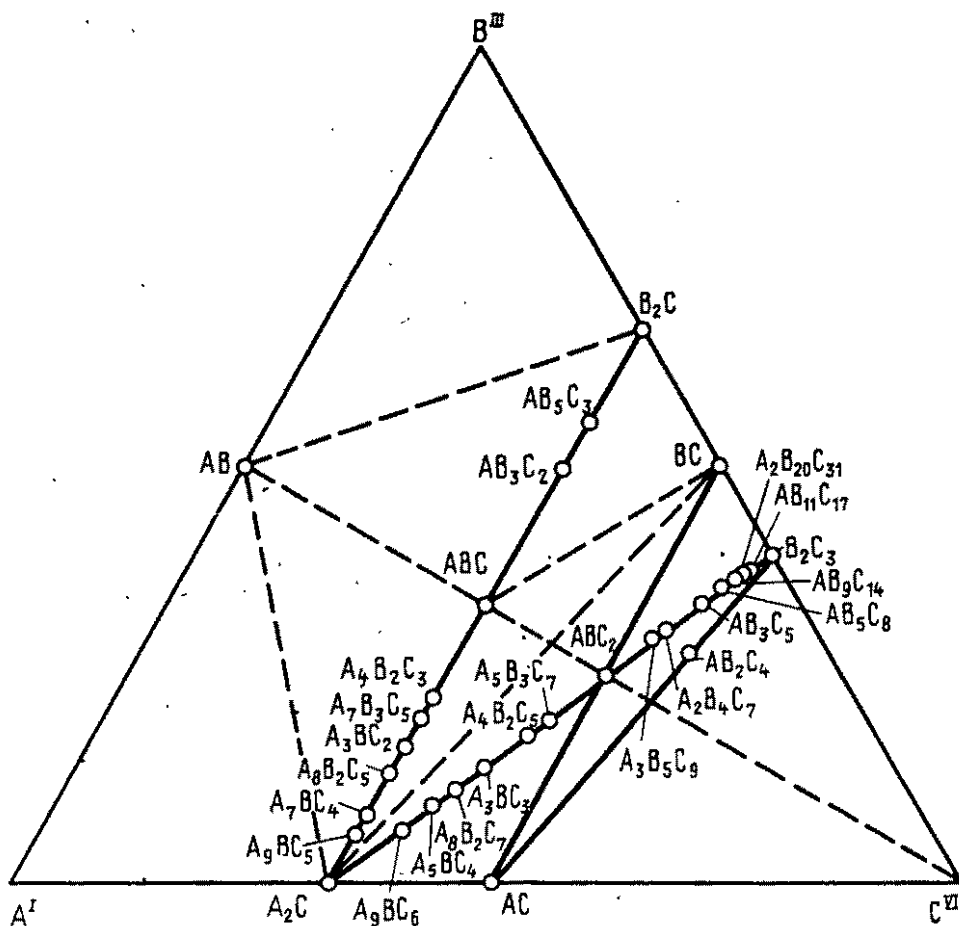


Рис. 57. Образование тройных соединений в системах $A^I-B^III-C^VI$ (пунктир — еще не исследованные псевдобинарные системы)

$A^I B^III C^VI$ (1:1), $A^I B_3 C_2^VI$ (1:3), $A^I B_5 C_3^VI$ (1:5) (рис. 57). В основном это таллийсодержащие соединения. Среди индийсодержащих соединений известны только два: $CuInS$ и $CuIn_5Te_3$. Столько же соединений обнаружено и в том случае, когда в роли A^I выступает щелочной металл: $Na_4Tl_2S_3$ и $NaTlS$. По-видимому, такая ситуация вызвана не изученностью этих систем, ввиду технологических трудностей синтеза соединений с участием щелочных металлов. Следует также отметить, что и свойства соединений в системах $A_2^I C^VI - B_2^III C^VI$ очень мало изучены. В общем эти соединения термодинамически менее стабильны и преимущественно плавятся инконгруэнтно, причем стабильность уменьшается с увеличением суммы порядковых номеров элементов, входящих в состав соединений.

К настоящему времени в системах $A^I C^VI - B_2^III C_3^VI$ обнаружено одно соединение состава $CuGa_2Se_4$ (см. рис. 57).

Различие физико-химического взаимодействия в рассмат-

риваемых системах обуславливается особенностями строения атомов данных систем, что влечет за собой образование разной природы химических связей между атомами в соединениях. Сравнение экспериментальных значений межатомных расстояний с рассчитанными величинами сумм ковалентных [161] и ионных радиусов [97], а также значения разностей электроотрицательностей соответствующих элементов [355] показывает, что связи $B^{III}-C^{VI}$ и $Cu(Ag)-C^{VI}$ имеют преимущественно ковалентный, а A^I-C^{VI} (A^I — щелочные металлы) — ионный характер (см. табл. 28). При этом следует отметить, что связи $Tl-C^{VI}$ преимущественно ионные, если степень окисления Tl равна +1. В отдельных случаях это приводит к разному пространственному расположению атомов, т.е. к разной кристаллической структуре соединений (например, содержащих медь или серебро с одной стороны, и щелочные металлы — с другой). Поэтому в отдельных случаях отличаются и кристаллические структуры соединений, содержащих галлий или индий, с одной стороны, и таллий — с другой. Вместе с тем, необходимо учитывать и тот факт, что с переходом $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ увеличивается металлическая составляющая химической связи рассматриваемых соединений, уменьшается энергия химической связи и термодинамическая стабильность. В целом химическая связь между атомами в соединениях систем $A^I B^{III} C_2^{VI}$ носит металлически-ковалентно-ионный характер.

Уменьшение физико-химического взаимодействия в системах $A_2 C^{VI} - B_2 C_3^{VI}$ при замене Ga, In на Tl, образование таллиевых соединений в системах $A_2 C^{VI} - B_2 C_3^{VI}$, где таллий проявляет формальную степень окисления, равную +1, можно объяснить особенностью электронного строения атомов элементов подгруппы галлия. В частности, в рассматриваемых соединениях, где B^{III} — Ga, In, металлы III группы проявляют максимальную степень окисления, равную 3^+ , за счет участия $s^2 p^1$ -внешних электронов в образовании химической связи. Аномальное поведение таллиевых соединений объясняется тем, что структура внешних электронов таллия отличается от таковой галлия и индия наличием $5d$ - и особенно

4f-электронных уровней, значение энергий которых выше энергии уровней 6s. Это приводит к экранизации 6s² валентных электронов атома таллия и химическая связь реализуется в основном за счет 6p¹-электронов. Примечательно, что с возрастанием величины отношения ионных радиусов щелочного металла к халькогену увеличивается значение координационного числа щелочного металла, что влечет за собой понижение симметрии соответствующих соединений (см. табл. 27). Эта закономерность позволяет в определенной мере прогнозировать кристаллическую структуру соединений в системах A^I-B^{III}-C^{VI}. Для однотипных соединений с родственной структурой установлена функциональная зависимость между значениями некоторых параметров свойств и суммой порядковых номеров элементов ΣZ , входящих в состав соответствующих соединений.

IX.2. АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ A^I-B^{III}-C^{VI} С ПОЗИЦИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО КРИТЕРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

При исследовании фазовых равновесий в тройных системах значительный интерес представляет анализ характера взаимодействия бинарных систем, составляющих тройные, с позиций физико-химического критерия образования тройных соединений [30, 356]. Применение этого критерия, однако, не раскрывает конкретных причин его проявления по отношению, например, к фазовой устойчивости новообразованных сложных соединений, их физико-химическим, физическим и другим свойствам.

С целью оптимизации возможности прогноза образования новых фаз, предсказания их термической стабильности и некоторых других свойств рассмотрена взаимосвязь физико-химического критерия с химической связью между частицами. Под частицами вещества подразумеваются атомы, ионы или молекулы соответственно для атомных, ионных или молекулярных кристаллических решеток.

Физико-химический критерий заключается в том, что сначала проводится анализ характера физико-химического взаимодействия в двойных системах (обычно их называют основными) входящих в соответствующие тройные, затем рассмат-

ривается возможность образования тройных соединений [30, 356]. При этом образование тройных соединений наиболее вероятно, если в основных системах наблюдается химическое взаимодействие. Маловероятно образование тройных соединений, если в одной из основных систем химическое взаимодействие отсутствует или образуется неустойчивое соединение. Под химическим взаимодействием подразумевается образование в системах химических соединений. Наличие эвтектических диаграмм состояния или твердых растворов на основе исходных двойных соединений принимается как отсутствие химического взаимодействия.

В первом приближении физико-химический критерий как один из основных факторов, определяющих химическое взаимодействие в тройных системах, можно рассматривать как основанный на сохранении в основном типа и энергии химической связи между частицами в бинарных соединениях, составляющих тройную систему, при их взаимном сочетании в более сложных тройных фазах, образующихся в соответствующих псевдобинарных системах. Отметим также, что термодинамическая устойчивость соединений преимущественно обусловлена величиной энергии химической связи между частицами. Поэтому, если исходные бинарные соединения термодинамически устойчивы, то энергия между частицами достаточно большая и их взаимное сочетание может привести к химическому взаимодействию, т.е. к образованию более сложного соединения. Если же энергия связи между атомами в бинарных соединениях незначительна, они термодинамически неустойчивы и вероятность образования более сложных промежуточных фаз уменьшается.

В работе [357] форма фазового состояния вещества показана во взаимосвязи величины соотношения сил $|F|/|P|$, где F — сумма сил, уменьшающих, а P — увеличивающих взаимосвязь между частицами вещества. При достижении соответствующей критической величины соотношения этих сил меняется форма фазового состояния вещества. Если соединение находится в твердом состоянии, то силы, связывающие частицы при обычных условиях, определяются величиной энергии химической связи $E_{св}$ между ними. В то же время с повышением температуры увеличивается значение сил, уменьшающих взаимосвязь между частицами, что определяется энергией разрушения связи F . При достижении критической величины соот-

ношения этих сил, соединение претерпевает фазовое превращение.

Возможны следующие варианты соотношений значений $E_{св}$ и E_p при плавлении соединения:

1) значение энергии связи между частицами в соединении достаточно велико и в процессе плавления последнего химические связи преимущественно остаются без изменения. Нарушается только дальний порядок расположения частиц, а ближний — сохраняется неизменным ($E_{св} > E_p$), характер плавления вещества конгруэнтный; 2) в случае $E_{св} = E_p$ процесс плавления имеет инконгруэнтный характер, поскольку он сопровождается нарушением исходной природы химической связи; 3) если же $E_{св} < E_p$, то химическая связь в соединении нарушается еще до плавления (в твердом состоянии) и такая ситуация характеризуется или полиморфным превращением, или разложением соединений по твердофазной реакции с образованием новых фаз.

Таким образом, при определенной температуре и значениях $E_{св} < E_p$ происходит нарушение не только дальнего, но и ближнего порядка расположения частиц. Прежние связи разрушаются, меняется их соотношение, что сопровождается образованием новых фаз. Если и для новообразованных связей $E_{св} \leq E_p$, вещество сублимирует. В газообразном состоянии очевидно будут отдельные атомы, ионы или молекулы соответственно для атомных, ионных или молекулярных кристаллических структур. Если же для новообразованных связей $E_{св} \geq E_p$ и они незначительно отличаются по величине, то в газообразном состоянии возможно присутствие отдельных сочетаний атомов в виде молекул, ионов, радикалов не только для молекулярных, но и для атомных и ионных структур. Отметим также, что при определенном соотношении химических связей между атомами элементов, взаимодействующих в тройных системах, возможно как повышение, так и понижение энергии связи между ними. В первом случае образовавшееся тройное соединение плавится конгруэнтно при температуре, превышающей таковую в исходных фазах основных систем. Во втором случае оно менее устойчиво по сравнению с исходным бинарным соединением, в связи с чем его температура плавления меньше таковой одного или обоих исходных бинарных соединений. В рассмотренном гипотетическом тройном соединении уменьшение его термической устойчивости сопровож-

дается изменением типа фазового перехода при определенной температуре в следующей последовательности: конгруэнтное, инконгруэнтное плавление, полиморфное превращение или твердофазное разложение. Следует учесть и то обстоятельство, что при сочетании химической связи исходных бинарных фаз возможно такое понижение их энергии, которое не способствует образованию устойчивой фазы. В этом случае химическое взаимодействие в псевдобинарной системе отсутствует. Маловероятно химическое взаимодействие в тройной системе и тогда, когда исходные бинарные соединения неустойчивы в термодинамическом отношении. Поэтому энергия связи между частицами недостаточна для их благоприятного сочетания и образования новой фазы. Даже в том случае, когда тройное соединение образуется в рассматриваемой ситуации, оно неустойчиво — при определенной температуре разлагается по перитектической или твердофазной реакциям.

Сохранение типа химической связи исходных бинарных соединений с учетом видоизменения их энергии в новообразованном тройном соединении позволяет прогнозировать кристаллическую структуру и некоторые физико-химические свойства новых фаз на основании аналогичных свойств исходных бинарных соединений. Кроме того, сравнение термической устойчивости исходных бинарных соединений псевдобинарной системы и образованного тройного соединения в этой системе, а также знание типа, энергии химической связи и межатомных расстояний в бинарных соединениях, позволяет высказать суждение по поводу их изменения в тройных фазах.

Таким образом, сочетание физико-химического критерия с анализом химической связи позволяет не только прогнозировать образование твердых фаз, но и в определенной мере предвидеть их термическую устойчивость, а также тип фазового превращения в процессе нагревания и некоторые другие свойства. Поэтому представляет определенный интерес анализ физико-химического взаимодействия в системах $A^I-B^{III}-C^{VI}$ с позиций физико-химического критерия в сочетании с химической связью между частицами в исходных бинарных и образующихся тройных соединениях, что дает возможность прогнозировать не только новые сложные фазы, но и предсказывать их свойства

Тот факт, что галлий- и индийсодержащие соединения в тройных системах $A^I-B^{III}-C^{VI}$ найдены в основном на разрезах $A_2^I C^{VI}-B_2^{III} C_3^{VI}$, а таллийсодержащие в системах $A_2^I C^{VI}-B_2^{III} C^{VI}$ полностью согласуется с представлением физико-химического подхода.

Анализ реально существующих двойных соединений в бинарных системах, окаймляющих тройные $A^I-B^{III}-C^{VI}$, проведен по данным [109, 142, 358...362]. В системах A^I-C^{VI} обнаружены только конгруэнтно плавящиеся соединения $A_2^I-C^{VI}$. Для систем $B^{III}-C^{VI}$ характерными являются соединения $B_2^{III} C_3^{VI}$, $B_2^{III} C^{VI}$ и $B^{III} C^{VI}$. Соединения типа $B_2^{III} C_3^{VI}$ образуются во всех системах за исключением Tl-S. Из них Tl_2Se_3 и Tl_2Te_3 плавятся инконгруэнтно, а остальные — конгруэнтно. Соединения типа $B_2^{III} C^{VI}$ проявляются (за исключением системы In-S) во всех системах, однако конгруэнтно плавятся только халькогениды таллия. Среди соединений $B^{III} C^{VI}$, которые выявлены во всех системах $B^{III}-C^{VI}$, только InS, TlS и TlTe имеют инконгруэнтный характер плавления, а в остальных случаях этот тип соединений плавится конгруэнтно. В отдельных случаях соединения $B^{III} C^{VI}$ более устойчивы, чем соединения типа $B_2^{III} C_3^{VI}$. По этой причине следует ожидать проявления химического взаимодействия и в системах $A_2^I C^{VI}-B^{III} C^{VI}$. Однако до настоящего времени нет сведений об образовании тройных соединений в этих бинарных системах. В простейших случаях это могут быть соединения, например, типа $A_2^I B^{III} C^{VI}$ (1:1), $A_4^I B^{III} C_3^{VI}$ (2:1) и $A_2^I B_2^{III} C_3^{VI}$ (1:2). Отметим также, что перечисленные тройные соединения с участием галлия и индия должны существенно отличаться по свойствам от остальных типов соединений, поскольку в соответствующих бинарных соединениях кроме связей A^I-C^{VI} и $B^{III}-C^{VI}$ проявляются и связи $B^{III}-B^{III}$, что отображается и на тройных соединениях. В тройных таллийсодержащих соединениях, образующих-

ся в системах $A_2C^I-VI-B^III-C^VI$, равно как и в бинарных, вероятно, будут проявляться степени окисления +1 и +3. Поэтому их кристаллическая структура и свойства должны существенно отличаться от аналогичных галлий- и индийсодержащих соединений.

В системах $A^I-C^VI-B_2^III-C_3^VI$ химическое взаимодействие менее вероятно, поскольку соединения типа A^I-C^VI не устойчивы и разлагаются в твердой фазе. Видимо, этим объясняется тот факт, что в рассматриваемых системах выявлено только одно соединение — $CuGa_2Se_4$.

Учитывая положение химических элементов в Периодической системе, строение и электроотрицательность их атомов, более вероятным представляется образование в тройных системах $A^I-B^III-C^VI$ двухкатионных соединений. При этом основными являются системы A^I-C^VI и B^III-C^VI . Однако не исключена возможность образования других типов тройных соединений на базе бинарных фаз систем A^I-B^III и A^I-C^VI или B^III-C^VI . В системах A^I-B^III наиболее устойчивы фазы типа A^I-B^III , где A^I — щелочные металлы. Исходя из этого, а также учитывая уже известные псевдобинарные системы в тройных системах $A^I-B^III-C^VI$, можно ожидать химическое взаимодействие в системах $A^I-B^III-A_2C^VI$ и $A^I-B^III-B_2^III-C^VI$ (см. рис. 57).

В последней из них ввиду особенностей электронного строения атома таллия более вероятно образование именно таллийсодержащих тройных соединений. Принимая во внимание электронное строение атомов A^I и B^III , а также их электроотрицательности, можно ожидать, что химическая связь A^I-B^III будет иметь преимущественно металлический характер. Повышение доли металлической составляющей химической связи следует ожидать и в соответствующих тройных соединениях, образующихся в этих системах. В связи с этим предполагаемые тройные соединения должны быть узкозонными и низкоомными материалами.

В тройных системах $A^I-B^{III}-C^{VI}$ (см. рис. 57) определенный интерес представляют также системы $A^I B^{III} - C^{VI}$, $A^I B^{III} C^{VI} - B^{III} C^{VI}$, в которых вполне вероятно образование новых тройных соединений.

IX.3. СИСТЕМАТИКА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ

СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A^I B^{III} C_2^{VI}$

Соединения типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ являются наиболее изученными из всех фаз, образующихся в системах $A^I - B^{III} - C^{VI}$. Средняя валентная концентрация электронов на атом у них равна 4. С этой точки зрения они являются аналогами бинарных тетраэдрических алмазоподобных соединений типа $A^{II} B^{VI}$, $A^{III} B^V$ и др. Большинство полупроводниковых соединений типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ и $A^{II} B^{III} C_2^{VI}$ характеризуется структурой типа халькопирита с пр.гр. $I42d$, кубической плотнейшей упаковкой атомов C^{VI} с упорядоченным распределением атомов A^I (A^{II}) и B^{III} по половине одинаково ориентированных тетраэдрических пустот [363] (рис. 58).

Авторами работы [363] выведено уравнение, связывающее параметры тетрагональной решетки a и c , межатомные расстояния d_{AC} и d_{BC} и независимый структурный параметр — координату x атома C : $(1/4)(c/a)^2 = -\sigma^2 + 2\alpha\sigma - 2$, где $\sigma = 4x - 1$, $\alpha = (d_{AC}^2 + d_{BC}^2)/(d_{AC}^2 - d_{BC}^2)$. Анализ общих кристаллохимических и геометрических факторов показал, что

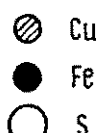
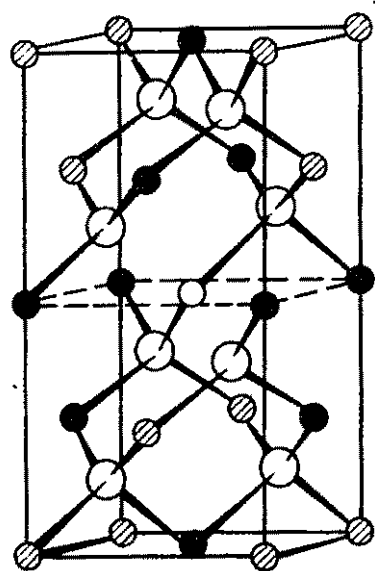


Рис. 58. Кристаллическая структура халькопирита ($CuFeS_2$)

при значениях d_{BC} и d_{AC} , отвечающих соотношению $2,236 > (d_{BC}/d_{AC}) > 0,447$ структура типа халькопирита не реализуется. При $0,447 < (d_{BC}/d_{AC}) < 0,557$ или $1,732 < (d_{BC}/d_{AC}) < 2,236$ имеет место тетрагональное сжатие решетки, т.е. $(c/a) < 2$, а при $(d_{BC}/d_{AC}) = 0,557$ или $1,732$, $(c/a) \approx 2$. При заданном отношении d_{BC}/d_{AC} значение c/a лежит в пределах между 0 и $2(2|\alpha| - 3)^{1/2}$, где $|\alpha| > 0,5$.

Для соединений Ag и Cu обнаружена параболическая зависимость тетрагонального искажения от разности электроотрицательностей, что, по мнению авторов [53], связано с малой ролью f -орбиталей в образовании химической связи. В согласии с экспериментальными данными в работе [53] высказаны соображения о том, что для соединений В и Al отношение параметров элементарной ячейки $c/a > 2$, а для соединений Ga и In $c/a < 2$. Рассчитано тетрагональное искажение для гипотетических кристаллов соединений Au со структурой халькопирита. В этом случае, по мнению авторов, тетрагональное искажение должно быть максимальным, поскольку соединения золота в структуре халькопирита не реализуются.

Используя представления о полярности связей A^I-B^{III} и A^I-C^{VI} в соединениях типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ со структурой халькопирита, в работе [364] изучены переходы порядок – беспорядок и степень тетрагонального искажения в зависимости от состава. Отмечена корреляция свойств соединений с разностью электроотрицательности между связями A^I-C^{VI} и $B^{III}-C^{VI}$.

В рамках диэлектрической теории электроотрицательности Филлипса-Ван-Вехтена и модели связывающих орбиталей изучено электронное строение халькопиритов состава $A^I B^{III} C_2^{VI}$, где $A^I - Cu, Ag$; $B^{III} - Al, Ga, In$; $C^{VI} - S, Se, Te$ [365]. Величины гомо- и гетерополярной щелей рассчитаны с использованием экспериментальных значений частот плазмонов. При анализе связей A^I-C^{VI} учтено также влияние d -орбиталей переходного металла. Установлено, что ионность связей A^I-C^{VI} варьируется в интервале 0,770 – 0,852, а ионность связей $B^{III}-C^{VI}$ в диапазоне

0,559...0,578. В хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными рассчитаны диэлектрическая проницаемость и электронная поляризуемость соединений.

В работе [366] показано, что верхняя часть валентной зоны соединений $AB^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ и $AB^{\text{V}}C_2^{\text{VI}}$ ($A^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$) сформирована широкой полосой, отвечающей p -АО-аниона взаимодействующих с d -состояниями Cu и Ag . Нижняя часть валентной зоны образована чистыми s -состояниями анионов. Измерение структуры рентгеновских спектров интерпретированы с учетом гибридизации электронных состояний, а также d - и p -резонанса. Влияние d - p -резонанса на зонную структуру увеличивается с уменьшением энергии связи d -состояний при замещении атомов Ag атомами Cu . Гибридизация d - p -резонанса приводит также к расщеплению p -состояний аниона и d -зоны Cu или Ag .

Рентгеновское спектроскопическое исследование тройных соединений типа $\text{Cu}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ проведено в работах [250, 367, 368]. Обнаружена линейная зависимость между химическим сдвигом K -поглощения, шириной запрещенной зоны, эффективным зарядом на атомах меди и ионностью кристаллов. Между химическим сдвигом и искажением подрешеток отмечена квадратичная зависимость [368].

В рамках диэлектрической теории химической связи Филлипса-Ван-Вехтена изучено электронное строение соединений $AB^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ ($A^{\text{I}} - \text{Cu}$; $B^{\text{III}} - \text{Al, Ga}$ и In ; $C^{\text{VI}} - \text{S, Se, Te}$) [369]. Основным отличием от аналогичных работ, выполненных ранее, является иной подход в методе оценки параметров ионности связи. Ионность связи оценивается двумя независимыми способами: на основании данных о длинноволновых электронных поляризуемостях и исходя из спектроскопических данных о плотности состояний валентной зоны. Установлено, что средние значения ионности, найденные с использованием независимых экспериментальных данных, хорошо согласуются между собой. Для всех кристаллов $AB^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ средние значения ионности ниже критического значения $f = 0,785$, достижение которого по теории Филлипса-Ван-Вехтена должно сопровождаться переходом от тетраэдрически к октаэдрически координированной структуре кристаллов. Полученные параметры ионности для всех систем несколько

выше таковых, вычисленных путем усреднения ионностей отдельных связей. Значения ширины запрещенной зоны в соединениях $A^I C^{VI}$ и $B^{III} C^{VI}$ совпадают с экспериментальными данными для соединений $A^I B^{III} C_2^{VI}$ с точностью до 2 %.

Роль катионов в специфике кристаллических структур соединений типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ и $A^{II} B^{III} C_2^{VI}$ установлена в работе [370].

Тройные халькогениды, содержащие одно-, двух- и трехвалентные катионы, кристаллизуются в зависимости от природы этих катионов в разных кристаллических структурах. Авторами работы [370] проведен теоретический анализ энергетических характеристик в электростатическом приближении, который показал, что соединения типа $A B^{III} C_2^{VI}$ должны кристаллизоваться в кристаллических структурах халькопирита, если $A - Cu$ или Ag , или в структуре шпинели, если $A - Cd$ или Mg . Выведены пределы устойчивости структур халькопирита и шпинели в зависимости от соотношения радиусов катионов и анионов.

С целью изучения ближнего порядка в интервале температур 773...1473 К исследована температурная зависимость вязкости расплавов некоторых соединений типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ и $A^I B^V C_2^{VI}$. Для этой цели использован метод измерения затухания колебаний цилиндра [212]. Показано, что ближний порядок расплавов соединений $AgSbSe_2$, $AgSbTe_2$, $CuGaTe_2$, $CuInTe_2$ не претерпевает заметных изменений при нагреве.

В работе [32] исследована микротвердость полупроводниковых соединений типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$, где $A^I - Cu, Ag$; $B^{III} - Al, Ga, In$; $C^{VI} - S, Se, Te$ на плоскости (112). Для этих соединений найдены функциональные зависимости микротвердости H от мольной массы M и температуры их плавления $T_{пл}$: $H = 640 - 1,18 M$; $H = 3,08 (T_{пл}/V)$, где V — объем одного грамм-атома.

По соотношениям Маделунга—Эйнштейна и Линдемана дана оценка температуры Дебая соединений $A^I B^{III} C_2^{VI}$, исходя соответственно из их микротвердости и температуры плавления. Отмечена следующая закономерность: с ростом металлической составляющей соединений уменьшаются их механические

кая прочность и термическая стабильность. Приведенные литературные сведения представляют анализ изменения свойств соединений типа $A^I B^III C_2^{VI}$, осуществленный в основном для соединений, у которых A^I — Cu, Ag. Аналогичный анализ рассматриваемого типа соединений с участием в качестве A^I щелочных металлов до недавнего времени в литературе отсутствовал. Восполняя этот пробел, в работе [27] проведена систематика и рассмотрены закономерности изменения свойств соединений типа $A^I B^III C_2^{VI}$, где A^I — щелочные металлы, а также Ag, Cu. В [35, 354] свойства соединений, образующихся в системах $A^I - B^III - C^{VI}$, обобщены в табл. 27...29.

Несмотря на один и тот же тип, эти соединения обладают различной структурой (см. табл. 27), что вызвано разным строением атомов, разной природой химической связи между ними и соответственно координацией атомов.

Для анализа типа химической связи в соединениях $A^I B^III C_2^{VI}$ сравнивали экспериментальные значения межатомных расстояний $A^I - C^{VI}$ и $B^III - C^{VI}$ с суммой их ковалентных [98] и ионных [97] радиусов. Экспериментальные данные о межатомных расстояниях $A^I - C^{VI}$ и $B^III - C^{VI}$, полученные в результате рентгеноструктурных исследований и суммы соответствующих ионных и ковалентных радиусов приведены в табл. 28, откуда видно, что доля ионной и ковалентной составляющих химической связи между атомами зависит от состава соединений. Связи $B^III - C^{VI}$ и $Cu(Ag) - C^{VI}$ преимущественно ковалентны. Для B^III , Cu и Ag реализуется тетраэдрическая координация халькогенов. Как следствие этого, в кристаллической структуре соединений типа $A^I B^III C_2^{VI}$ образуются тетраэдрические структурные единицы $B^III C_4^{VI}$, $Cu C_4^{VI}$, $Ag C_4^{VI}$. Соединения $NaInS_2$, $NaInSe_2$ представляют исключение, поскольку их структура является производной от NaCl, связи $B^III - C^{VI}$ имеют преимущественно ионный ха-

ракти, образуются октаэдры $B^{III}-C_6^{VI}$. Координационное число (к.ч.) B^{III} равно 6. Связи A^I-C^{VI} для соединений, где A^I — щелочные металлы, имеют преимущественно ионный характер. Рентгеноструктурные данные о связях A^I-C^{VI} и $B^{III}-C^{VI}$ согласуются со значениями разностей электроотрицательностей соответствующих компонентов [355].

Учитывая, что возрастание суммы атомных номеров компонентов соединений ΣZ увеличивает металлическую составляющую химической связи, в целом для соединений типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ характерна смешанная металлически-ковалентно-ионная связь.

Исходя из приведенных структурных данных, соединения типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ классифицированы на три структурных типа: производные от структур ZnS, NaCl и TlSe (рис. 59). Кристаллические структуры соединений приведены на рис. 60...62.

Анализ соотношения ионных радиусов и структурных типов соединений показал, что изменение кристаллической структуры соединений $A^I B^{III} C_2^{VI}$ находится в непосредственной зависимости от величины соотношения ионных радиусов $A^I(R_{A^+})$ и $C^{VI}(R_{C^{2-}})$, если A^I — щелочные металлы. С увеличением отношения $R_{A^+}/R_{C^{2-}}$ (обозначим его через D) увеличивается к.ч. A^I и соответственно изменяется структура соединений [27].

Кристаллическая структура соединений $A^I B^{III} C_2^{VI}$, в которых A^I — Cu, Ag, Li, производна от ZnS; для атомов характерна тетраэдрическая координация (к.ч. A^I и B^{III} равно 4) [353, 354]. Основными структурными единицами являются тетраэдры $A^I C_4^{VI}$ и $B^{III} C_4^{VI}$. В кристаллической структуре половина тетраэдрических пустот упорядоченно заполнена атомами металлов в плотной упаковке на основе атомов халькогена или наоборот (см. рис. 60). Рассмотренные соединения относятся к структурному типу I (см. рис.

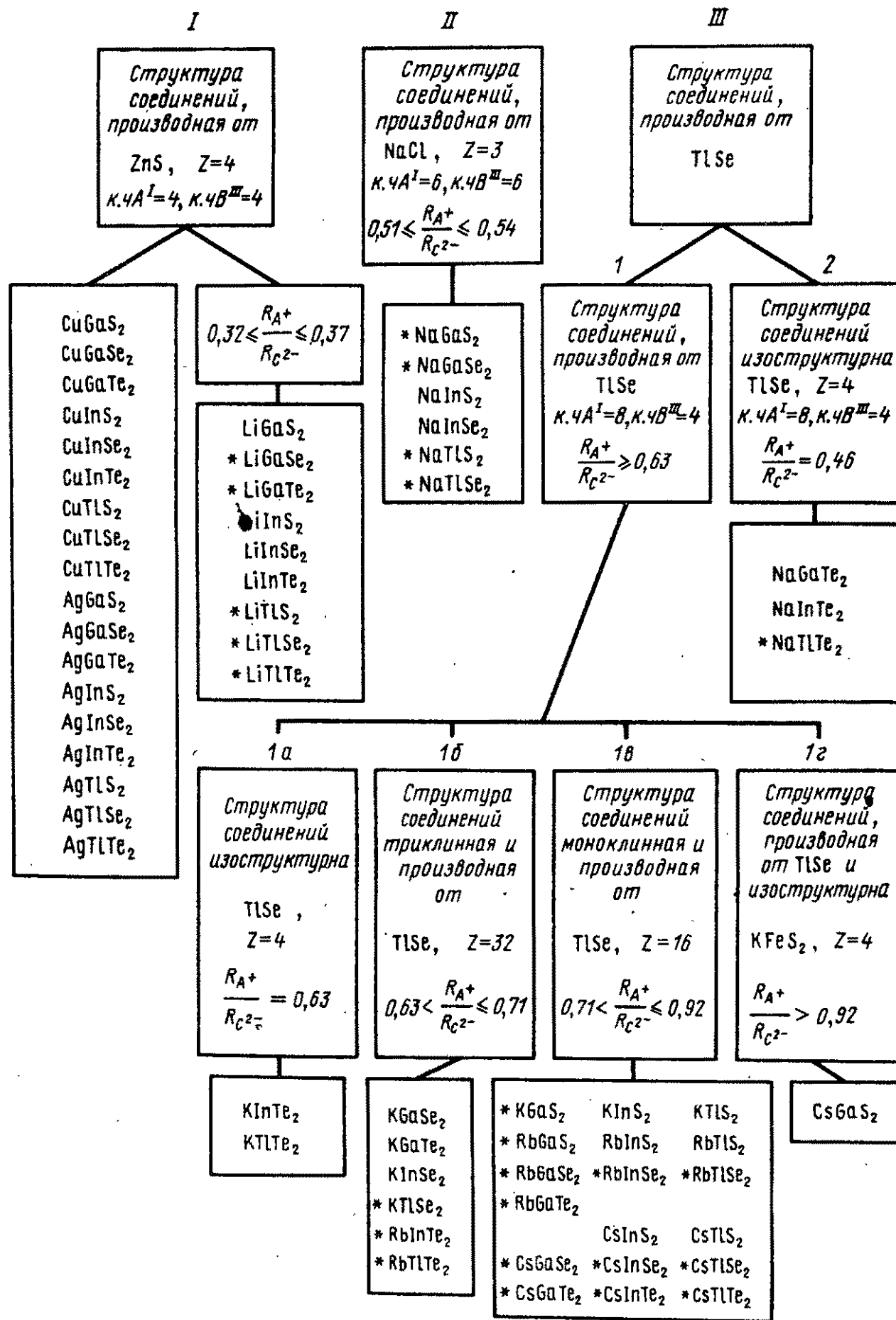


Рис. 59. Кристаллохимическая систематизация соединений типа AB_2C_2 (* — неисследованные соединения)

$\overset{I}{A} \overset{III}{B} \overset{VI}{C}_2$

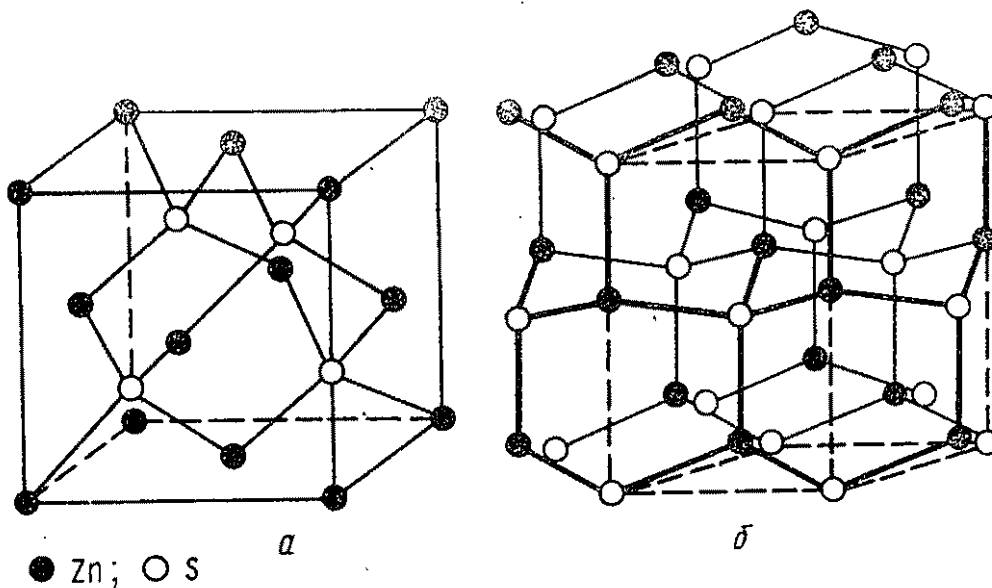


Рис. 60. Кристаллические структуры ZnS:
a — сфалерит; *б* — вюрцит

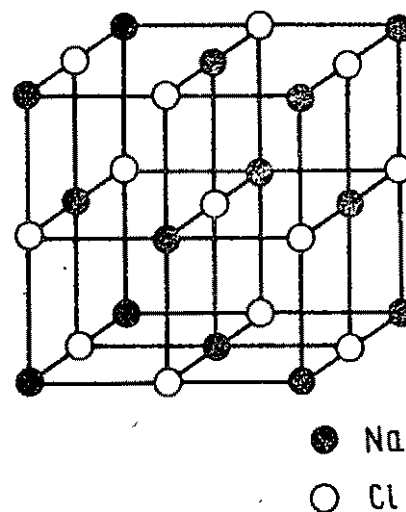


Рис. 61. Кристаллическая структура NaCl

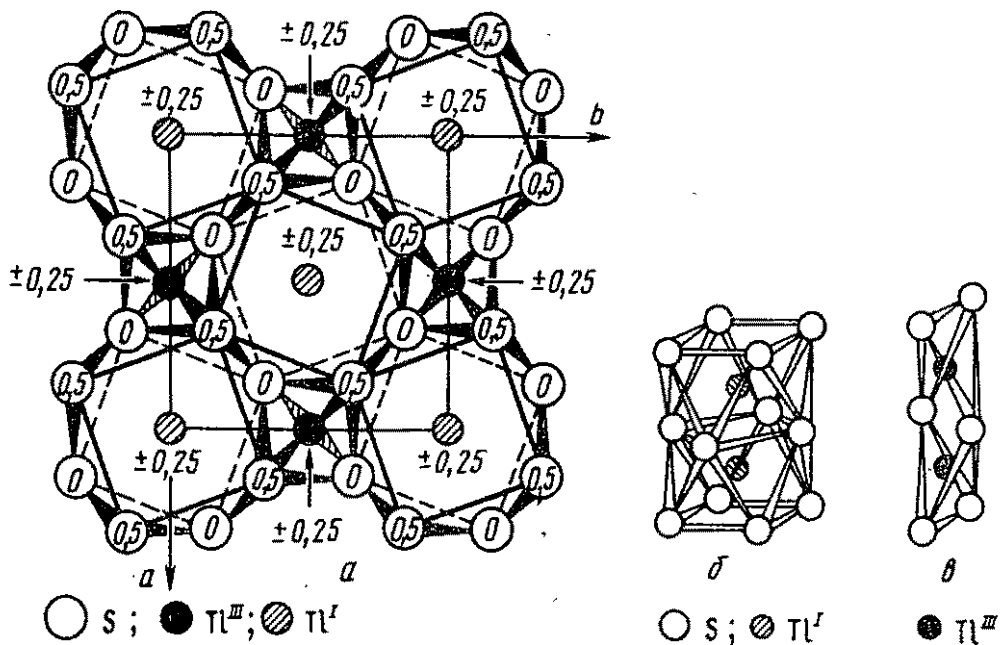


Рис. 62. Кристаллическая структура TiSe:

a — проекция вдоль [001]; *б*, *в* — координационные полиэдры Ti^I и Ti^{III}

59). Для исследованных соединений LiGaS_2 , LiInS_2 , LiInSe_2 , LiInTe_2 величины D находятся в пределах 0,32...0,37. Значения D для NaInS_2 , NaInSe_2 находятся в интервале 0,51...0,54. Они обладают структурой, производной от NaCl (см. рис. 60) и изоструктурны $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Слои атомов A^I и B^{III} поочередно разделяют слои C^{VI} таким образом, что оба вида катионов октаэдрически окружены халькогенидными ионами с упорядоченным распределением (к.ч. A^I и B^{III} равно 6). Эти соединения относятся к структурному типу II (см. рис. 59).

Согласно кристаллографическим данным соединения NaGaTe_2 , NaInTe_2 , KGaSe_2 , KGaTe_2 , KInS_2 , KInSe_2 , KInTe_2 , KTlS_2 , RbInS_2 , CsGaS_2 , CsInS_2 , RbTlS_2 , CsTlS_2 кристаллизуются в структуре, производной от TlSe (см. рис. 62). Они относятся к структурному типу III (см. рис. 59).

Соединение TlSe , согласно [109], следует рассматривать как $\text{Tl}^I\text{Tl}^{III}\text{Se}_2$, поскольку в кристаллической структуре атомы таллия занимают две различные правильные системы точек. Атомы Tl^I располагаются в центрах слегка деформированных и скрученных на незначительный угол кубов с атомами селена в вершинах (к.ч. Tl^I равна 8) (см. рис. 62, б), атомы же Tl^{III} размещены в центрах тетраэдров (к.ч. Tl^{III} равно 4) (см. рис. 62, в). Последние образуют с окружающими их атомами селена цепочки. Соответственно в структуре перечисленных соединений $A^I B^{III} C_2^{VI}$ в позициях Tl^I располагаются атомы A^I , а в позициях $\text{Tl}^{III} - B^{III}$, в результате чего к.ч. A^I равно 8, а $B^{III} - 4$.

Соединения со структурой, производной от TlSe (структурный тип III), можно разделить на две группы. В первую входят соединения KGaSe_2 , KGaTe_2 , KInS_2 , KInSe_2 , KInTe_2 , RbInS_2 , CsInS_2 , KTlS_2 , RbTlS_2 , CsTlS_2 , для которых диапазон D находится в пределах 0,63...0,09, и CsGaS_2 , для которого D несколько больше 0,92. Это объясняется тем, что для соединений $A^I\text{GaC}_2^{VI}$ величину D следует считать несколько большей, чем вычисленная в действительности, поскольку ионные радиусы халькогенов в этих соединениях

уменьшаются вследствие большой поляризующей способности ионов Ga^{3+} . Он обладает малым радиусом (0,062 нм) и относительно большим зарядом. В результате часть электронной плотности смещается к Ga^{3+} и ионный радиус халькогенидов в этих соединениях несколько уменьшается. Поэтому, например, для соединений KGaTe_2 , $D > 0,63$ и для CsGaS_2 , $D > 0,92$.

Анализ кристаллической структуры соединений этой группы и значений D показал, что искажение структуры типа $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{Se}_2$ закономерно связано с величинами D . Поэтому первую группу соединений со структурой, производной от TlSe , и значениями $D \geq 0,63$ в зависимости от величины D и их структур условно можно разделить на четыре подгруппы: 1а, 1б, 1в, 1г (см. рис. 59).

В подгруппу 1а входит соединение KInTe_2 ($D = 0,63$). Оно изоструктурно TlSe , поэтому $Z = 4$.

Подгруппу 1б составляют соединения KGaSe_2 , KGaTe_2 , KInSe_2 ($0,63 < D \leq 0,71$). Структуры этих соединений относятся к триклинной сингонии, которую условно можно считать псевдотетрагональной, поскольку $\alpha = \beta = \gamma \approx 90^\circ$ [65]. Элементарная ячейка образуется в результате суммирования восьми ячеек TlSe , в связи с чем $Z = 32$.

К подгруппе 1в относятся соединения KInS_2 , RbInS_2 , CsInS_2 , KTlS_2 , RbTlS_2 и CsTlS_2 , для которых $0,71 < D \leq 0,92$. Они кристаллизуются в моноклинной сингонии со структурой, близкой к KFeS_2 [120]. Элементарная ячейка образуется в результате суммирования четырех ячеек TlSe и $Z = 16$.

Для соединения CsGaS_2 значение $D > 0,92$, поэтому оно выделено в подгруппу 1г. Это соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии и изоструктурно KFeS_2 , $Z = 4$.

Во вторую группу соединений, производных от TlSe , входят NaGaTe_2 и NaInTe_2 , для которых $D = 0,46$ (см. рис. 58). Эти соединения изоструктурны TlSe , $Z = 4$. Для них наблюдаются аномалии по отношению к общей закономерности. Исходя из значения $D = 0,46$, к.ч. A^{I} должно составлять 4 или 6, однако в действительности оно равно 8 [65, 66]. Это объясняется увеличением доли металлической составляющей химической связи между атомами, поскольку в роли C^{VI} выступает теллур. Их структуры более рыхлые по сравнению

со структурой, например, KInTe_2 . Разница межатомных расстояний между значениями, полученными экспериментально и определенными по сумме ионных радиусов, составляет для NaGaTe_2 0,040 нм, для NaInTe_2 0,047 нм, а для KInTe_2 0,020 нм. Как следствие этого и температура плавления соединений типа $\text{NaB}^{\text{III}}\text{Te}_2$ меньше таковой у соединений $\text{KB}^{\text{III}}\text{Te}_2$ (см. табл. 29).

Таким образом, прослеживается зависимость в изменении структуры соединений $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ от соотношения ионных радиусов $R_{A^+}/R_{C_2^{2-}}$ (D), что в определенной степени можно использовать для прогнозирования структуры еще не изученных соединений этого типа. В частности, по значению D определяется принадлежность соединений $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ к соответствующему структурному типу. На рис. 59 приведены структуры всех возможных соединений типа $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$, включая изученные и еще не исследованные к настоящему времени.

Не изученные соединения выделены в соответствующую группу или подгруппу в зависимости от величины значений D , причем для соединений $A^{\text{I}}\text{GaC}_2^{\text{VI}}$ необходимо учитывать, что значения D могут быть несколько больше рассчитанных (в силу поляризующего эффекта). При рассмотрении структур не исследованных соединений таллия необходимо также принимать во внимание особенности их образования.

Имеются положительные примеры, подтверждающие прогнозируемые структуры соединений. Например, в работе [27] кристаллическая структура LiInTe_2 прогнозировалась как производная от ZnS и была отнесена к структурному типу I (см. рис. 59). Такое предположение полностью подтвердилось в работе [134]. Кристаллическая структура KGaS_2 была отнесена к структурному типу III, т.е. производной от TlSe (к.ч. K равно 8, к.ч. Ga равно 4). Авторы работы [100] приводят данные о том, что к.ч. K равно 6, а к.ч. Ga равно 4. Это несколько расходится с прогнозом. Однако исследование системы $\text{K}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ [94] показало, что KGaS_2 при температуре 882 К претерпевает фазовое превращение. В связи с этим не исключено, что структура высокотемпературной модификации KGaS_2 производна от структуры TlSe .

Таблица 30. Зависимость коэффициентов уравнения $Y = [a + b(\Sigma Z)]^n$ где $Y = d, T_{пл}, \Delta E$ от состава и кристаллохимические характеристики соединений типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$

Элементарный состав соединений		Кристаллическая структура, производная от структур	Диапазон отношения $RA^+/RC^{2-}(D)$	Y	a	b	n
I	B ^{III} C ^{VI}						
Ag	Ga, In	ZnS	-	d	2,57	$2,04 \cdot 10^{-2}$	1
Ag	Ga, In	ZnS	-	d	4,92	$5,83 \cdot 10^{-3}$	1
Ag	Ga, In	ZnS	-	$T_{пл}$	$3,91 \cdot 10^{-4}$	$2,93 \cdot 10^{-6}$	-1
Ag	S, Se, Te	ZnS	-	ΔE	-0,21	$7,21 \cdot 10^{-3}$	-1
Ag	S, Se, Te	ZnS	-	$T_{пл}$	$4,73 \cdot 10^{-4}$	$2,86 \cdot 10^{-6}$	-1
Ag	S, Se, Te	ZnS	-	ΔE	-0,45	$7,47 \cdot 10^{-3}$	-1
Li	Ga, In	ZnS	$0,32 \leq D \leq 0,37$	d	1,17	$2,71 \cdot 10^{-2}$	1
Li	Ga, In	ZnS	$0,32 \leq D \leq 0,37$	$T_{пл}$	$4,91 \cdot 10^{-4}$	$3,63 \cdot 10^{-6}$	-1
Li	Ga, In	ZnS	$0,32 \leq D \leq 0,37$	ΔE	-0,16	$4,52 \cdot 10^{-3}$	-1
Na	Ga, In	NaCl	$0,51 \leq D \leq 0,54$	d	0,14	$3,92 \cdot 10^{-2}$	1
Na	Ga, In	NaCl	$0,51 \leq D \leq 0,54$	$T_{пл}$	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$9,25 \cdot 10^{-7}$	-1
K, Rb	Ga, In	TlSe	$0,63 < D \leq 0,71$	d	3,58	$3,89 \cdot 10^{-3}$	1
K, Rb, Cs	Ga, In	TlSe	$0,71 < D \leq 0,92$	d	1,35	$1,91 \cdot 10^{-2}$	1
K, Rb, Cs	Tl	TlSe	$0,71 < D \leq 0,92$	d	1,86	$1,97 \cdot 10^{-2}$	1

Тем более, что и структура низкотемпературной модификации KGaS_2 близка к TlSe (рис. 59) [100].

Анализ данных, представленных в табл. 27...29 показал, что для соединений $A^I B^{III} C_2^{VI}$ определенного структурного типа с соответствующими значениями D плотность d , температура плавления $T_{\text{пл}}$ и ширина запрещенной зоны ΔE находятся в функциональной зависимости от суммы порядковых номеров элементов соединений ΣZ , выражающейся уравнением вида $Y = [a + b(\Sigma Z)]^n$, где $n = 1$, если $Y = d$ и $n = -1$, если $Y = T_{\text{пл}}$ или ΔE [354]. Значения коэффициентов a и b приведены в табл. 30. Эти значения меняются в зависимости от структурного типа соединений, состава и величины D , и находятся в пределах $3,91 \cdot 10^{-4} \leq a \leq 4,92$; $9,25 \cdot 10^{-7} \leq b \leq 3,92 \cdot 10^{-2}$.

Отсюда следует, что плотность линейно изменяется в зависимости от ΣZ для группы соединений с одним и тем же типом кристаллической структуры (рис. 63).

На основании установленной функциональной зависимости

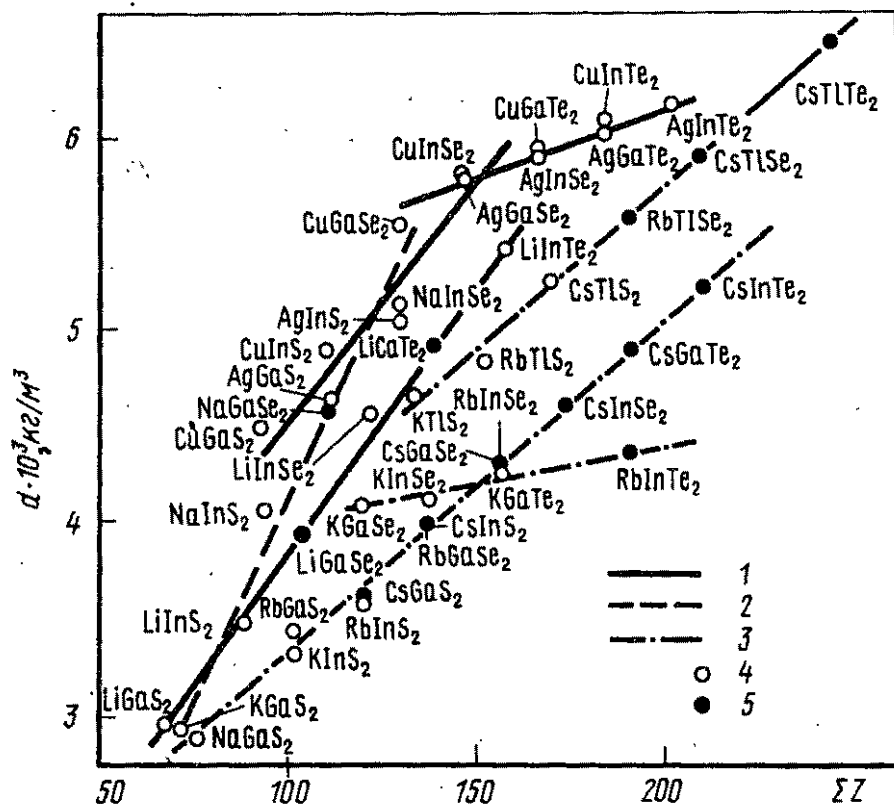


Рис. 63. Зависимость плотности соединений типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ от суммы порядковых номеров элементов соединений:

1...3 — соединения, кристаллическая структура которых производна от ZnS , NaCl и TlSe соответственно; 4, 5 — экспериментальные и прогнозируемые данные соответственно.

дана оценка плотности еще неизученных соединений, кг/м³: LiGaSe₂ – 3930; LiGaTe₂ – 4910; NaGaSe₂ – 4450; RbGaSe₂ – 3950; RbGaTe₂ – 4630; RbInSe₂ – 4290; RbInTe₂ – 4320; CsGaSe₂ – 4290; CsGaTe₂ – 4980; CsInSe₂ – 4630; CsInTe₂ – 5320; RbTlSe₂ – 5520; CsTlSe₂ – 5880; CsTlTe₂ – 6590. При этом максимальная погрешность определения плотности достигает ~7%.

Уменьшение роста d с увеличением ΣZ для медь- и серебро-содержащих соединений при переходах S → Se → Te, видимо, объясняется увеличением доли металлической составляющей химической связи. Несмотря на изоструктурность соединений K^ITlS₂, Rb^ITlS₂, Cs^ITlS₂ и K^IInS₂, Rb^IInS₂, Cs^IInS₂, их функциональные зависимости $d = f(\Sigma Z)$ отличаются (см. табл. 30), что объясняется особенностями электронного строения атомов таллия, по сравнению с галлием и индием. Эти особенности, видимо, необходимо учитывать и при рассмотрении других свойств таллийсодержащих соединений типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$.

Анализ значений температуры плавления соединений $A^I B^{III} C_2^{VI}$, представленных в табл. 29, показывает, что они закономерно понижаются с увеличением ΣZ для соединений

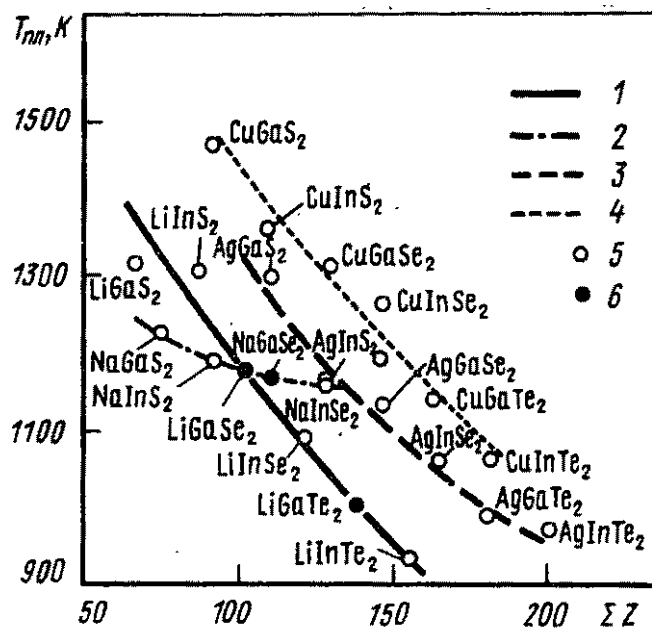


Рис. 64. Зависимость температуры плавления соединений типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ от суммы порядковых номеров элементов соединений:

1...4 – литиевые соединения, натриевые соединения, серебро-содержащие соединения, медьсодержащие соединения, кристаллическая структура которых производна от ZnS (1, 3, 4), NaCl (2); 5, 6 – экспериментальные и прогнозируемые данные соответственно.

одного и того же структурного типа (рис. 64). Уменьшение температуры плавления соединений с увеличением ΣZ указывает на ослабление их термической стабильности по мере увеличения металлизации химической связи. Подтверждением этому является и уменьшение ширины запрещенной зоны ΔE с увеличением ΣZ (рис. 65).

С учетом закономерностей изменения $T_{пл}$ и ΔE от ΣZ дана оценка значения $T_{пл}$ и ΔE для некоторых не исследованных соединений $A^I B^{III} C_2^{VI}$: $LiGaSe_2$ — 1161 К и 2,42 эВ; $LiGaTe_2$ — 1008 К и 1,72 эВ; $NaGaSe_2$ — 1174 К. Максимальная погрешность определения $T_{пл}$ достигает 4%, ΔE — ~ 1%.

Таким образом, для соединений $A^I B^{III} C_2^{VI}$ одного структурного типа установлено, что плотность, температура плавления, ширина запрещенной зоны находятся в функциональной зависимости от ΣZ , причем характер этой зависимости резко меняется с изменением структурного типа соединений. Установленные закономерности позволяют прогнозировать значения d , $T_{пл}$ и ΔE для некоторых неизученных соединений.

Следует ожидать функциональной зависимости и других

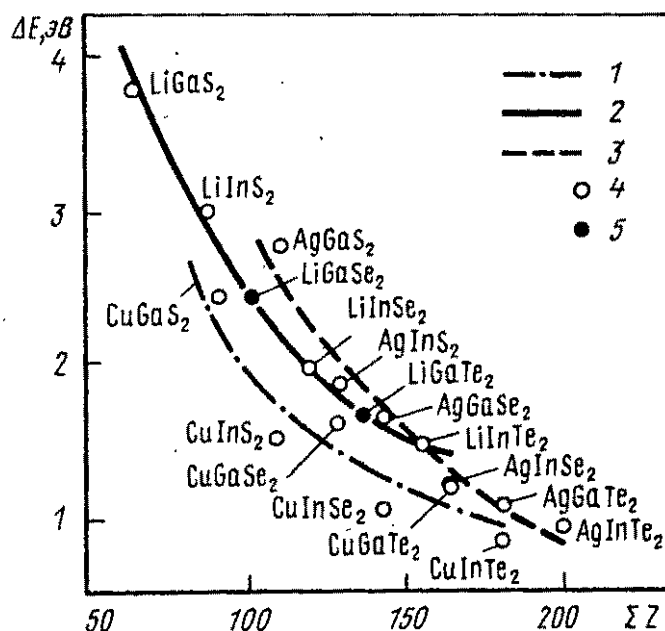


Рис. 65. Зависимость ширины запрещенной зоны соединений типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ от суммы порядковых номеров элементов соединений:

1...3 — медьсодержащие, литиевые и серебрсодержащие соединения соответственно; 4, 5 — экспериментальные и прогнозируемые данные соответственно

параметров свойств соединений $A^I B^III C_2^{VI}$ от ΣE . Однако ряд параметров обусловлен и иными условиями. Так, например, удельная электропроводность зависит от условий получения соединения; микротвердость (в силу анизотропии) — от кристаллографической плоскости, на которой она измеряется. Поэтому для выявления функциональных зависимостей этих свойств от ΣZ необходимо учитывать и ряд других факторов. В Приложениях 1...6 для сравнения приведены физико-химические свойства некоторых соединений $A^I B^V C^{VI}$ [18].

* * *

Соединения, образующиеся в системах $A^I B^III C^{VI}$, представляют собой интересный класс полупроводников как с теоретической, так и с практической точки зрения. Предложенный прогноз физико-химического взаимодействия в еще неисследованных системах, свойств неизученных соединений и тщательный химико-технологический подход к этой группе полупроводников значительно расширяет ее границы: в описанных тройных системах будут синтезированы и исследованы многие неизвестные в настоящее время соединения. Рассмотренные в настоящей работе свойства соединений систем $A^I B^III C^{VI}$ уже позволяют наметить возможные пути их практического применения.

Как отмечалось ранее ряд соединений указанного типа обладает двулучепреломлением и нелинейными оптическими свойствами, в связи с чем они перспективны для применения в прикладной нелинейной оптике в качестве преобразователей частот ИК-диапазона оптического спектра, электрооптических модуляторов. Нелинейная восприимчивость $LiInS_2$ сравнима с таковой у $Ag(Cu)GaS_2$, $CuInS_2$. При этом $LiInS_2$ не имеет тех структурных дефектов, которые наблюдаются, например, в $AgGaS_2$, и обладает более высокой степенью оптического пропускания [62]. Значительные показатели нелинейной восприимчивости ожидаются и в других соединениях, где в качестве A^I выступают щелочные металлы. С практической точки зрения обращает на себя внимание и тот факт, что у тройных соединений на основе щелочных металлов ширина запрещенной зоны больше, чем у аналогичных соедине-

Имеются сведения о том, что соединения NaGaS_2 и KGaS_2 обладают люминесцентными свойствами¹. В роли активаторов выступают Eu , Pb , Ce или In . Приводится состав люминесцентных материалов: $A_{2-2n}^I \text{Ga}_2\text{S}_4:Mn$, где A^I — Na , K , а M — Eu , Pb , Ce , In при $0,01 \leq n \leq 0,12$. Для этих же целей используют иногда смесь или твердый раствор тиогаллатов щелочноземельного и щелочного металлов. При облучении, например, ультрафиолетовыми или электронными лучами эти материалы обладают люминесцентными свойствами в широком диапазоне видимой части оптического спектра. По данным [107], LiInS_2 является новым фотолюминесцентным материалом.

Авторы работы [149] обнаружили при исследовании соединений LiInS_2 и LiInSe_2 ферроэлектрические явления, которые могут найти применение в пироэлектрических устройствах.

Некоторые соединения (AgGaS_2 , AgGaSe_2 , CuGaSe_2 и др.), а также твердые растворы на их основе перспективны с точки зрения изготовления из них узкополосных фильтров. Тройные полупроводники с участием в качестве компонента A^I меди представляют интерес и как материалы для фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии [371]. Коэффициент полезного действия фотоэлементов, изготовленных из CuInS_2 , CuInSe_2 и CuInTe_2 с гетеропереходами на основе CdS и Cd(Zn)S достигает 10 %.

Химические связи A^I-C^{VI} в соединениях с участием щелочных металлов в основном имеют ионный характер, что обуславливает большую подвижность щелочных металлов по сравнению с аналогичными соединениями меди и серебра. В отдельных случаях это позволяет рекомендовать некоторые соединения рассмотренных систем на основе щелочных металлов в качестве ионных проводников.

В литературе практически не освещена проблема легирования полупроводников типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$. Целенаправленное решение этой проблемы определило бы возможность получения

¹ Пат. 2620254 США 1972

в полупроводнике заданного знака носителей тока и использование его в целом ряде областей электроники.

Очень скудны сведения об электрофизических свойствах, в частности о подвижности, концентрации носителей тока, типе проводимости и других. Мало работ посвящено вопросам, связанным с изучением областей гомогенности большинства соединений систем $A^I-B^{III}-C^{VI}$ как основы получения их однородных монокристаллов с практически воспроизводимыми свойствами. Несомненно, что в значительной степени это связано с технологическими трудностями, встречающимися на пути синтеза соединений и сплавов, содержащих щелочные металлы.

Значительный научный и практический интерес представляет получение и исследование твердых растворов на базе соединений $A^I B^{III} C_2^{VI}$ и др., в которых можно бы рассматривать взаимозамещаемость компонентов A^I (Cu, Ag, Li, Na, K, Rb, Cs); B^{III} (Ga, In, Tl) и C^{VI} (S, Se, Te), а также некоторые другие неисследованные системы: $A_2^I C^{VI} - B_2^{III} C_3^{VI}$, $A_2^I C^{VI} - B_2^{III} C^{VI}$, $A_2^I C^{VI} - B^{III} C^{VI}$, $A B^{III} - A_2^I C^{VI}$, $A B^{III} - B_2^{III} C^{VI}$, $A B^{III} - C^{VI}$, $A B^{III} C^{VI} - B^{III} C^{VI}$, $A B^{III} C_2^{VI} - A^{III} B^V$, $A B^{III} C_2^{VI} - A^{II} B^{VI}$ и т.п.

С развитием научно-технического прогресса соединения и твердые растворы рассмотренных в монографии систем возможно найдут более широкое практическое применение в приборах новой техники. Не исключено также, что на этих материалах будут найдены неизвестные технические решения, открыты новые эффекты и физические явления.

Библиографический список

1. Горюнова Н.А.//Новые полупроводниковые приборы. — М.: Знание, 1971. С.3—12.
2. Хилсум К., Роуз-Инс А. Полупроводники типа $A^{III}B^V$: Пер. с англ. — М.: ИЛ., 1963. — 323 с.
3. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. — М.: Высшая школа, 1975. — 302 с.
4. Конакова Р.В., Филатов И.Ю.//Полупроводниковая техника и микроэлектроника: Республиканский межведомственный сб., 1981. Вып. 34. С. 21—40.
5. Исмаилов Т.К., Шехтеев А.М., Баджиев Н.Д. и др.//Изв. Азерб. Серия физико-технических и математических наук. 1982. Т. 3. № 2. С. 143—146.
6. Барюмин Ю.Ф., Вуль С.П., Вуль А.Я. и др.//Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. Вып. 20. С. 1220—1223.
7. Баранов А.Н., Дмуртанов Б.Е., Именков А.Н. и др.//Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. Вып. 11. С. 664—668.
8. Головняк Н.Н.//Физика и техника полупроводников. 1985. Т. 19. С. 1529—1557.
9. Алферов Ж.И., Джапаридзе Р.О., Иванов С.В. и др.//Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. Вып. 9. С. 562—565.
10. Алферов Ж.И., Ефанов В.М., Задираков Ю.М. и др.//Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. Вып. 21. С. 1281—1285.
11. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$. — М.: Наука, 1978. — 255 с.
12. Лосев В.В., Орлов Б.М., Худавердян С.Х.//Физика и техника полупроводников. 1980. Т. 14. Вып. 9. С. 1814—1816.
13. Бовина Я.А., Иванов-Омский В.И., Миронов К.Е.//Физика и техника полупроводников. 1984. Т. 18. Вып. 2. С. 327—329.
14. Георгобиани А.Н., Шмохина З.П., Леонович Б.Н., Сердюк Н.В.//Физика и техника полупроводников. 1984. Т. 18. Вып. 3. С. 408—411.
15. Smith R.C.//J. Phys. 1975. V. 36. № 9. P. 89—99.
16. Cardona M., Jerphagnon J.//J. Phys. 1975. V. 36. № 9. P. 189—191.
17. Радауцан С.И.//Вестник АН СССР. 1978. № 3. С. 14—26.
18. Лазарев В.Б., Беруль С.И., Салов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системах $A^I-B^V-C^{VI}$. — М.: Наука, 1982. — 147 с.
19. Chemla D.S., Kupceck P.J., Robertson D.S., Smith R.C.//Opt. Commun. 1971. V. 3. № 1. P. 29—31.
20. Matthes H., Vichmann R., Marschall M., Karczak P.//J. Phys. (France). 1975. V. 36. № 9. P. 29—31.
21. Matthes H., Vichmann R., Marschall M.//Appl. Phys. Lett. 1975. V. 26. № 5. P. 237—239.
22. Route R.K., Feigelson R.S., Raymakers R.J., Choy M.M.//J. Cryst. Growth. 1976. V. 33. № 3. P. 239—245.
23. Route R.K., Raymakers R.J., Feigelson R.S.//J. Cryst. Growth. 1975. V. 29. № 1. P. 125—126.
24. Бадиков В.В., Пивоваров О.Н., Скоков Ю.В. и др.//Квантовая электроника. 1975. Т. 2. С. 618—621.
25. Бадиков В.В., Овчинникова Г.А., Пивоваров О.Н. и др.//Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок: Сб. научн. тр./СО АН СССР. — Новосибирск: Наука. 1977. Ч. 1. С. 193—196.
26. Головей М.И., Переш Е.Ю., Семрад Е.Е.//Квантовая электроника:

Республиканский межведомственный сб. — Киев: Ин-т полупроводников АН УССР. 1981. Вып. 20. С. 93—103.

27. *Киш З.З., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Семрад Е.Е.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т. 23. № 5. С. 777—784.

28. *Von Harry Hahn, Klinger W., Meyer A.-D., Störger G.*//Z. anorg. allg. Chem. 1953. V. 271. S. 153—170.

29. *Федоров П.И., Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П.* Химия галлия, индия и таллия. — Новосибирск: Наука, 1977. — 222 с.

30. *Бергер Л.И., Прокухан В.Д.* Тройные алмазоподобные полупроводники. — М.: Металлургия, 1968. — 256 с.

31. *Иванов-Эмин Б.Н., Остроумов Э.А.*//ЖОХ. 1947. Т. 17. № 9. С. 1601—1607.

32. *Bodnar I.V., Korzun B.V., Chernyakova A.P.*//Phys. stat. solid. 1987. A101. № 2. P. 409—419.

33. *Mechkovski L.A., Alfer S.A., Bodnar I.V., Bologa A.P.*//Thermochim. Acta. 1983. V. 93. P. 729—732.

34. *Bodnar I.V., Bologa A.P., Korzun B.V., Makovetskaya L.A.*//Thermochim. Acta. 1985. V. 93. P. 685—688.

35. *Ковач С.К., Семрад Е.Е., Ворошилов Ю.В. и др.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 12. С. 2172—2176.

36. *Иванов-Эмин Б.Н., Рябовник Я.И.*//ЖОХ. 1947. Т. 17. С. 1061—1064.

37. *Norpe R.*//Bull. Soc. Chim. France. 1965. Bd. 4—5. S. 1115—1121.

38. *Norpe R.*//Angew. Chemie. 1959. Bd. 71. № 14. S. 457.

39. *Семрад Е.Е., Ворошилов Ю.В.* К вопросу о получении селеноидатов щелочных металлов. — Ужгород, 1980. — 5 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ. 28.08.1980. № 255.

40. *Norpe R., Lidecke W., Frorath F.*//Z. anorg. allg. Chem. 1961. Bd. 309. S. 49—54.

41. *Семрад Е.Е., Ворошилов Ю.В., Лазарев В.Б. и др.*//Материалы для оптоэлектроники: Тезисы докладов Всесоюзной конференции. Ужгород: УжГУ. 1980. С. 33—34.

42. *Иванова Р.В.* Химия и технология галлия. — М.: Металлургия, 1973. — 392 с.

43. *Schmitz D., Bronger W.*//Z. Naturforsch. B. 1975. Bd. 30. № 7—8. S. 491—493.

44. *Höbner H.J., Kühn G., Tempel A.*//J. Cryst. Growth. 1981. V. 53. № 3. P. 451—457.

45. *Paorici C., Zanotti L.*//Krist. Techn. 1979. Bd. 14. № 6. P. 653—656.

46. *Zielinger J.P., Naguet C., Tapiero M.*//Ternary Compounds Inv. Contrib. Pap. 3-rd Int. Conf. Edinburgh. 1977. Bristol—London. 1977. P. 145—157.

47. *Plovnick R.H.*//Mater. Res. Bull. 1975. V. 10. № 6. P. 555—558.

48. *Shah J.S.*//Progr. Cryst. Growth charact. 1980. V. 3. № 4. P. 333—389.

49. *Бондарь И.В., Лукомский А.И.*//Синтез и рост совершенных кристаллов и пленок полупроводников. — Новосибирск: СО АН СССР, 1981. С. 110—113.

50. *Головей М.И., Гурзан М.И., Олексюк И.Д. и др.*//Химия и физика халькогенидов/ИПМ АН УССР. — Киев: Наукова думка, 1977. С. 6—11.

51. *Pamlin B.R., Ohachi T., Macda S. a.o.*//Inv. Contrib. Pap. 3-rd Int. Conf., Edinburgh, 1977. Bristol—London. 1977. P. 35—42.

52. *Tanaka S., Kawami S., Kolayashi H., Sasakura H.*//J. Phys. Chem. Sol. 1977. V. 38. № 6. P. 680—681.

53. *Бондарь И.В., Ворошилов Ю.В., Лукомский А.И.*//Изв. АН СССР. 1977. Т. 17. № 5. С. 912—922.

54. Бондарь И.В.//Вестн АН БССР. Серия химических наук. 1976. № 2. С. 124–126.
55. Robbins M., Phillips J.C., Lambrecht V.G.//J. Phys. Chem. Sol. 1973. V. 43. № 7. P. 1205–1209.
56. Abrahams S.C., Bernstein J.L.//J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 10. P. 5415–5422.
57. Robbins M., Lambrecht V.G.//Matter. Res. Bull. 1973. V. 8. № 6. P. 703–709.
58. Tell B., Shay J.L., Kasper H.M.//Phys. Rev. B. 1971. V. 4. № 8. P. 2463–2471.
59. Honeyman W.N., Wilkinson K.H.//J. Phys. D.: Appl. Phys. 1971. V. 4. № 8. P. 1182–1185.
60. Белова Е.К., Кошкин В.М., Палатник А.С.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. № 4. С. 617–623.
61. Boyd G.D., Kasper H., McFee J.H.//IEEE J. Quantum Electronics. 1971. № 12. P. 563–573.
62. Levine B.F.//Phys. Rev. B: Solid State. 1973. V. 7. № 6. P. 2600–2626.
63. Kamijoh T., Kuriyama K.//J. Cryst. Growth. 1979. V. 46. № 6. P. 801–803.
64. Kamijoh T., Kuriyama K.//J. Cryst. Growth. 1981. V. 51. № 1. P. 6–10.
65. Weis J., Schäfer H., Schön G.//Z. Naturforsch. 1976. Bd. 31. № 10. S. 1336–1340.
66. Franke Erich R., Schäfer H.//Z. Naturforsch. 1972. Bd. 27. № 11. S. 1308–1315.
67. Scheel H.J.//J. Cryst. Growth. 1974. V. 24/25. P. 669–673.
68. Полювянный И.Р., Лата В.А., Антонюк В.И.//ЖНХ. 1978. Т. 23. Вып. 1. С. 164–166.
69. Киш З.З., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю. и др.//Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоматериалов. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции. – М.: ИФ АН СССР. 1984. С. 313.
70. Киш З.З., Лазарев В.Б., Семрад Е.Е. и др.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. № 5. С. 750–752.
71. Киш З.З., Лазарев В.Б., Семрад Е.Е., Шаплыгин И.С.//Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. – Новосибирск: СО АН СССР. 1982. С. 308.
72. Лазарев В.Б., Киш З.З., Шаплыгин И.С., Ришко И.Е.//Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. – Караганда: Казахский государственный университет. 1982. С. 55.
73. Лазарев В.Б., Киш З.З., Шаплыгин И.С., Семрад Е.Е.//Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по термическому анализу. – Москва–Куйбышев: ИОНХ АН СССР. 1982. С. 87–88.
74. Киш З.З., Канищева А.С., Михайлов Ю.Н. и др.//ДАН СССР. 1985. Т. 280. № 2. С. 398–401.
75. Киш З.З., Лощак В.В., Переш Е.Ю., Семрад Е.Е.//Тройные полупроводники и их применение: Тезисы докладов V Всесоюзной конференции. – Кишинев: Ин-т прикладной физики АН УССР. 1987. Т. 1. С. 95.
76. Киш З.З., Лазарев В.В., Переш Е.Ю., Семрад Е.Е.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. Т. 24. № 10. С. 1602–1605.
77. Киш З.З., Лощак В.В., Переш Е.Ю., Семрад Е.Е.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1989. Т. 25. № 12. С. 1959–1962.
78. Прохоров В.А., Холина Е.Н., Клышкин Л.В., Ворошин В.А.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 11. С. 1923–1925.

79. *Lesuer R., Djegamiadasson C., Charpin P., Albany J.H.*//Ternary Compounds Inv. Contrib. Pap. 3-rd Int. Conf. Edinburgh. 1977. Bristol—London. 1977. P. 15—20.
80. *Parkes J., Tomlinson R.D., Harupshire M.J.*//J. Cryst. Growth. 1973. V. 20. № 4. P. 315—318.
81. *LiP W., Anderson R.A., Plovick R.H.*//J. Phys. Chem. Sol. 1979. V. 40. № 4. P. 333—334.
82. *Берча Д.М., Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю., Туряница И.Д.*//Сложные халькогениды и халькогалогениды. — Львов: Вища школа, 1983. — 182 с.
83. *Головей М.И., Переш Е.Ю., Семрад Е.Е.*//Рост из расплавов и высокотемпературных растворов. Методы, материалы: Тезисы Международной конференции по росту кристаллов. — М.: Ин-т кристаллографии АН СССР. 1980. С. 177—178.
84. *Okamoto K.*//Repts. Univ. Electro—Communs. 1973. V. 24. № 1. P. 113—117.
85. *Iseler G.W.*//J. Cryst. Growth. 1977. V. 41. № 1. P. 146—150.
86. *Airddi G., Beucherie P., Rinaldi C.*//J. Cryst. Growth. 1977. V. 38. № 2. P. 239—244.
87. *Joshi N.V., Martinez L., Echeverria R.*//J. Phys. Chem. Sol. 1981. V. 42. № 4. P. 281—285.
88. *Киш З.З., Лазарев В.Б., Кикнешу А.А. и др.*//Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по химии и технологии редких щелочных элементов. — Ашхабад: Государственный университет. 1983. С. 82.
89. *Korczak P., Staff C.B.*//J. Cryst. Growth. 1974. V. 24—25. P. 386—389.
90. *Боднарь И.В., Лукомский А.И.*//5 симпозиум по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. — Новосибирск: СО АН СССР. 1978. С. 55.
91. *Wiedemeir H., Chandra D., Koniowka W.J.*//Тезисы 6 Международной конференции по росту кристаллов. — М., 180. Т. 1. С. 404—405.
92. *Боднарь И.В.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 12. С. 2109—2111.
93. *Лошак В.В., Киш З.З., Семрад Е.Е., Переш Е.Ю.*//Тезисы докладов VII Всесоюзного совещания по физико-химическому анализу. — Фрунзе: Киргизский государственный университет. 1988. С. 428—429.
94. *Лошак В.В., Семрад Е.Е., Киш З.З., Переш Е.Ю.*//Химия, физика и техническое применение халькогенидов. Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции. — Ужгород — Киев: Наукова думка. 1988. Ч. 1. С. 102.
95. *O'Keeffe M., Hyde B.G.*//Acta Cryst. 1978. B. 34. P. 3519—3528.
96. *Киш З.З.*//Научные разработки и достижения молодых ученых — народному хозяйству: Тезисы докладов научно-практической конференции. — Ужгород: УжГУ, 1981. С. 2.
97. *Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Индембом В.Л.* Современная кристаллография. Т. 2. — М.: Наука, 1979. — 360 с.
98. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Т. 1: Пер. с англ. — М.: Мир, 1977. — 419 с.
99. *Palazzi M.*//Comptes Rendus des seances de Academie des Sciences. 1984. Sér. 2. V. 299. № 9. P. 529—532.
100. *Lemoine P., Carré D., Guittard M.*//Acta cryst. 1984. V. 40. № 6. S. 910—912.
101. *Krebs B., Voelker D., Stiller K.-O.*//Anorg. chim. acta. 1982. Bd 68. № 3. S. L101—L102.
102. *Deiseroth H.J., Han Fu-Son*//Sol. State Chem. 1982. Proc. 2. Europe Conf. Vol. 7. 9 June 1982. Amsterdam. 1983. P. 655—658.

103. *Deiseroth H.J., Han Fu-Son.*//Z. Naturforsch. 1983. Bd. 83. № 2. S. 181–182.
104. *Deisenroth H.J.*//Z. Kristallogr. 1984. Bd. 166. № 3–4. S. 283–285.
105. *Boyd G.D., Kasper H.M., McFee J.H.*//J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 6. P. 2809–2812.
106. *Negran F.J., Kasper H.M., Glass A.M.*//Mater. Res. Bull. 1973. V. 8. P. 743–748.
107. *Kamijoh T., Kuriyama K.*//J. Appl. Phys. 1980. V. 51. № 3. P. 1827–1828.
108. *Киш Э.Э., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю. и др.*//ЖНХ. 1985. Т. 30. № 6. С. 1499–1501.
109. *Абрикосов Н.Х., Батина В.Ф., Порецкая Л.В. и др.* Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. — М.: Наука, 1975. — 220 с.
110. *Киш Э.Э., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Семрад Е.Е.*//Тезисы докладов IX Всесоюзного совещания по термическому анализу. — Ужгород. — М.: ИОНХ АН СССР, 1985. С. 175–176.
111. *Kuhn G., Pirl E., Neumann H., Nowak E.*//Cryst. Res. Technol. 1987. V. 22. № 2. P. 265–269.
112. *Пирл Н., Новак Е., Кюхи Г. и др.*//Тезисы II Всесоюзной конференции по калориметрии и химической термодинамике. — Новосибирск: СО АН СССР, 1986. С. 121–122.
113. *Дьордяй В.С., Стефанович В.А., Панько Е.И. и др.*//Изв. АН СССР Неорганические материалы. 1988. Т. 24. № 4. С. 555–559.
114. *Kuriyama K., Saltan J.*//J. Thin Solid Films. 1984. V. III. S. 331–337.
115. *Польвянный И.Р., Лата В.А., Антонюк В.И.* Взаимодействие в системе $\text{Na}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ — Алма-Ата, 1976. — 8 с. Деп. в ВИНТИ, 1976. 06.07.76. № 4225.
116. *Антонюк В.И., Ключников Ю.Ф., Лата В.А.*//ЖНХ. 1980. Т. 25. № 5. С. 1404–1406.
117. *Polyvjanny I.R., Lata V.A.*//Therm. Anal. Proc. 8 Int. Conf. Bratislava, 19–23 Aug., 1985. PtA. P. 747–749.
118. *Соколовская Л.В., Польвянный И.Р.* Изотермы растворимости в системе $\text{NaInS}_2-\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$. — Алма-Ата, 1981. — 7 с. Деп. в ВИНТИ, 1981. 05.09.81. № 922.
119. *Великанов А.А., Шевчук П.П., Малиновский В.В., Григоренко Н.Ф.*//Тр. института металлургии Уральского научного центра АН СССР. — Новосибирск: ИСО АН СССР, 1971. Т. 25. С. 90–96.
120. *Schubert H., Hoppe R.*//Z. Naturforsch. B. 1970. Bd 25. № 8. S. 886–887.
121. *Range K.J., Malberg G.*//Z. Naturforsch. B. 1975. Bd 30. № 1. S. 81–87.
122. *Range K.J., Engert G., Weiss A.*//Sol. State Communs. 1969. V. 7. P. 1749–1753.
123. *Carré D., Pardo M.P.*//Acta Crystallogr. 1983. Bd 39. № 7. S. 822–824.
124. *Deiseroth H.J.*//Z. Kristallogr. 1986. Bd 177. № 3–4. S. 307–314.
125. *Deiseroth H.J.*//Z. Naturforsch. B. 1980. Bd 35. № 8. S. 953–958.
126. *Deiseroth H.J.*//2 Vortragtag: Ges. Dtsh. Chem. Fachgruppe Festkörperchem. Stuttgart. — 1980. Kurzfref. s. j. s. a. P. 146–149.
127. *Kamijoh T., Kurijama K.*//J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 2. P. 1102–1103.
128. *Hörig W., Neumann H., Kühn G.*//Phys. Status Solidi. B. 1984. V. 121. № 1. P. K55–K58.
129. *Kamijoh T., Nazaki T., Kuriyama K.* A photoluminescence study on

Lithium ternary compounds//Nuovo cim. — 1983. — D 2, № 6: 5 Int. Conf. Ternary and Miltinary Compounds, Cagliari. Sept. 14–16. — 1982. — P. 2029–2033.

130. *Hönle W., Kühn G.*//J. Therm. Anal. 1986. V. 31. № 3. P. 589–595.

131. *Великанов А.А., Шевчук П.П., Малиновский В.В., Григоренко Н.Ф.*//Укр. Хім.Ж. 1971. Т. 37. № 12. С. 1197–1200.

132. *Kühn G., Schumann P., Oppermann D.*//Strukt und Eigensch kristalliner partillkristalliner und nichtkristalliners Stoffe. 19. Jahrestag. VFK, Rostock. 23–26. Apr. 1985. Kurzfref. Berlin. 1985. — S. 57.

133. *Kühn G., Schumann P., Oppermann D. u.a.*//Z. anorg. allg. Chem. 1985. Bd 531. № 12. S. 61–66.

134. *Hönle W., Kühn G., Neumann H.*//Z. anorg. allg. Chem. 1986. Bd 532. № 1. S. 150–156.

135. *Великанов А.А., Зинченко В.Ф., Мельник Н.И., Лысин В.И.*//Укр. хим.ж. 1982. Т. 48. № 7. С. 742–745.

136. *Полывянный И.Р., Лага В.А., Иванина Л.П., Антонюк В.И.*//ЖНХ. 1986. Т. 31. № 2. С. 457–461.

137. *Чаус И.С., Компанченко Н.М., Андейченко В.Т., Горников Ю.И.*//Укр. хим.ж. 1987. Т. 53. № 5. С. 465–468.

138. *Binsma J.J.M., Van Enckevort W.J.P., Starink G.W.M.*//J. Cryst. Growth. 1983. C. 1. № 1. P. 138–156.

139. *Кюхи Г., Хювлер Х.-Дж., Темпел А.*//Рост из расплавов и высокотемпературных растворов. Методы, материалы/6 Международная конференция по росту кристаллов. М.: Ин-т кристаллографии АН СССР, 1980. С. 314–315.

140. *Binsma J.J.M., Giling L.J., Bloem J.*//Phys. Stat. Sol. 1981. V. A63. № 2. P. 595–603.

141. *Shankat A., Singh R.D.*//J. Phys. Chem. Sol. 1978. V. 39. № 12. P. 1269–1272.

142. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник/Под ред. Новоселовой А.В., Лазарева В.Б. — М.: Наука, 1979. — 340 с.

143. *Kühn G., Möller W.*//Proc., 2 nd Eur. Symp. Therm. Anal., Aberdeen, 1–4 Sept. 1981. London e.a., 1981. P. 169–172.

144. *Vander Zwang S.*//J. Mater. Sci. 1981. V. 16. № 10. P. 2911–2915.

145. *Bodnar I.V., Orlova N.S.*//Phys. Stat. Sol. 1983. V. 78. № 1. P. K59–K63.

146. *Орлова Н.С., Боднар И.В.*//Термодинамика и материаловедение полупроводников: Тезисы докладов III Всесоюзной конференции. Т. 2. — Минск: Ин-т полупроводников и физической химии БССР, 1986. С. 68.

147. *Turner E.H., Buchler E., Kasper H.*//Phys. Rev. B. Sol. State. 1974. V. 9. № 2. P. 558–561.

148. *Rochon P., Fortin E., Zielinger J.P., Schwab C.*//J. Phys. (France). 1975. V. 36. № 9. P. 67–71.

149. *Цернике Ф., Мидвингер Дж.* Прикладная нелинейная оптика: Пер. с англ. — М.: Мир, 1976. — 201 с.

150. *Гусейнов Г.Г., Гамбаров Д.М.* Исследования в области неорганической и физической химии. — Баку: ЭЛМ, 1971. — 346 с.

151. *Brand G., Krämer V.*//Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 11. P. 1381–1388.

152. *Feigelson R.S.*//J. Phys. (France). 1975. V. 36. № 9. P. 57–66.

153. *Belevich N.N., Makovetskaya L.A.*//Phys. Stat. Sol. 1986. B. 133. № 1. P. K53–K56.

154. *Chedzey H.A., Marschall D.J., Parfitt H.T., Robertson D.S.*//J.

155. *Brandt G., Koidl P., Moritz R.*//Z. Kristallogr. 1982. Bd. 159. № 1–4. S. 25–26.
156. *Shah J.S.*//Phogr. Cryst. Growth and charact. 1980. V. 3. № 4. P. 333–389.
157. *Боднарь И.В., Лукомский А.И.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 10. С. 1718–1721.
158. *Бадиков В.В., Скребиева О.В.* Выращивание тиогаллата серебра и исследование его оптических свойств. Оптические свойства и условия роста тиогаллатов серебра и ртути. – Краснодар, 1982. – 40 с. Деп. в ВИНТИ. 22.12.1982. № 6319.
159. *Abrahams S.E., Bernstein J.L.*//J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 4. P. 1625–1629.
160. *Орлова Н.С., Боднарь И.В.*//Тройные полупроводники и их применение: Тезисы докладов V Всесоюзной конференции. Т. 1. – Кишинев, 1987. С. 98.
161. *Головей М.И., Шпырко Г.Н., Славинец В.М.*//Укр. хим.ж. 1982. Т. 48. № 4. С. 355–356.
162. *Hellstrom E.E., Huggins R.A.*//J. Sol. State Chem. 1980. V. 35. № 2. P. 207–214.
163. *Yu Phil Won, Anderson W.J., Park J.S.*//Sol. State Comm. 1973. V. 13. № 11. P. 1873–1887.
164. *Tell B., Wagner S., Kasper H.M.*//J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. № 4. P. 536–537.
165. *Никогосян Д.Н.*//Квантовая электроника. 1977. Т. 4. № 1. С. 5–26.
166. *Krämer V., Emmerich W.-P.*//J. Calorim. et anal Therm. Torino. 1978. V. 9A. P. 14–109.
167. *Руднев Н.А., Мелихов И.В., Тузова А.М.*//ЖАХ. 1973. Т. 38. № 4. С. 635–639.
168. *Ненашева С.Н., Синякова Е.Ф.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. № 10. С. 1622–1625.
169. *Krämer V.*//J. Therm. Anal. 1979. V. 16. № 2. P. 295–306.
170. *Guittard M., Carcaly C., Kabre T.S. u.a.*//Ann. Chim. 1983. V. 8. № 3. S. 215–225.
171. *Мелихов И.В., Тузова А.М., Руднев Н.А.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 7. С. 1247–1252.
172. *Ненашева С.Н., Синякова Е.Ф., Синяков И.В., Богданова В.И.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 5. С. 846–848.
173. *Ненашева С.Н., Синякова Е.Ф.*//Исследования по экспериментальному материаловедению. – Новосибирск: СО АН СССР, 1978. С. 22–27.
174. *Carpe H.V.*//Thin Sol. Films. 1984. V. 111. № 1. P. 203–209.
175. *Sashital S.R.*//J. Cryst. Growth. 1986. V. 74. № 1. P. 203–209.
176. *Боднарь И.В.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 7. С. 1104–1107.
177. *Палатник А.С., Белова Е.Н.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. С. 967–969.
178. *Попова С.В., Хвостанцев Л.Т., Бергер Л.И.*//ДАН СССР. 1971. Т. 201. № 2. С. 411–414.
179. *Neumann H.*//Cryst. Res. Techn. 1983. V. 18. № 12. P. 1567–1574.
180. *Bohmhammel K., Dens P., Kühn G., Möller W.*//Phys. Stat. Sol. 1982. V. A71. № 2. P. 505–510.
181. *Brühl H.G., Neumann H., Kühn G.*//Sol. Stat. Commun. 1980. V. 34. № 4. P. 225–227.
182. *Kräfte A., Kühn G., Müller W.*//Z. anorg. allg. Chem. 1983. Bd 504. № 9. S. 155–162.
183. *Коркин В.М.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1964. Т. 1. № 9. С. 1038–1040.

184. Палатник Л.С., Манюкова Л.Г., Кошкин В.М.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. № 6. С. 1031–1037.
185. Палатник Л.С., Белова Е.К., Атрощенко Л.В., Кошкин Ю.Ф.//Кристаллография. 1965. Т. 10. № 4. С. 474–479.
186. Палатник Л.С., Белова Е.К.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т. 3. № 12. С. 2194–2202.
187. Панах-Заде С.А., Рустамов П.Г.//Азерб. кимја ж. 1976. № 5. С. 109–112.
188. Гусейнов Г.Г., Гамбаров Д.М.//Исследование в области неорганической и физической химии. — Баку: Ин-т физической химии и полупроводников АН УзССР. 1971. С. 346–349.
189. Тагиров В.И., Гахраманов Н.Ф., Гусейнов А.Г. и др.//Кристаллография. 1980. Т. 25. С. 411–413.
190. Тагиров В.И., Гахримов Н.Ф., Гусейнов А.Г.//Физические свойства сложных полупроводников. Баку: Ин-т физической химии и полупроводников АН УзССР. 1982. С. 178–184.
191. Annapurna I.L., Redoly K.V.//Indian J. Pure Appl. Phys. 1986. V. 24. № 6. P. 283–288.
192. Neumann H., Kühn G., Schumann B.//Progr. Cryst. Growth Charact. 1980. V. 3. № 2–3. P. 157–158.
193. Боднарь И.В.//Тезисы докладов Всесоюзной конференции тройных полупроводников и их применение. — Кишинев: Ин-т прикладной физики. 1979. С. 99–100.
194. Romand M., Roubin M., Deloume J.P.//J. Sol. State Chem. 1978. V. 25. № 1. P. 59–64.
195. Kanellis G., Kambas C., Spyridelis J.//Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 4. P. 429–435.
196. Möller W., Kühn G., Engel W.//J. Therm. Anal. 1985. V. 30. S. 383–389.
197. Гусейнов Д.Т., Касумов Т.К.//Некоторые вопросы экспериментальной и теоретической физики. — Баку: Ин-т физической химии и полупроводников АН УзССР. 1977. С. 77–80.
198. Фишер Р., Кулевский Л.А.//Квантовая электроника. 1977. Т. 4. № 2. С. 245–289.
199. Bhar G.C., Samanta L.K.//Phys. Stat. Sol. 1980. V. A57. № 2. P. 735–740.
200. Chou M.M., Byer R.L.//Phys. Rev. Sol. State. 1976. V. 14. № 4. P. 1693–1706.
201. Iseler G.W., Kildal H., Menyuk I.//Ternary compounds: Invited and contributed papers from the Third Intern. Conf, ternary compounds. Edinburgh etv. 1977. Ser. № 35. P. 73–88.
202. Mooradian A.//Laser und ihre Anwend: 3 Int. tag. Dresden: S. I., 1977. S. 13, 14.
203. Mikkelson J.C.//Mater. Res. Bull. 1977. V. 12. № 5. P. 497–502.
204. Deloume J.P., Faure R.//J. Sol. State. Chem. 1981. V. 36. № 1. P. 112–117.
205. Kühn G., Schumann B., Tempel A.//Eur. Meet. Cryst. Growth 82: Mater. Electron. Prague. Aug. 23–28, 1982 Posters. Usti nad Labem s.a., P. 103–104.
206. Tempel A., Schumann B.//Cryst. Res. Techn. 1986. V. 21. № 3. P. 311–318.
207. Tempel A., Schumann B., Kühn K.//Cryst. Res. Techn. 1985. V. 20. № 12. P. 1571–1576.
208. Patel S.M., Kapal V.G.//Thin Solid Films. 1987. V. 148. № 2. P.

209. Wasim S.M., Marcano G., Sánchez Rêrez G.//Phys. Stat. Sol. 1983. V. A78. № 2. P. 423–430.
210. Gambia E., Leccabue F., Pelosi C., Seurer D.//J. Cryst. Growth. 1983. V. 65. № 1–3; Cryst. Growth. 1983. Proc. 7 Int. Conf. Stuttgart. 12–16 sept. 1983. P. 391–396.
211. Доанар И.В., Утиова Н.С.//Cryst. Res. Techn. 1986. V. 21. № 8. P. 1091–1096.
212. Глазов В.М., Мальсагов А.У.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1977. Т. 13. № 8. С. 1383–1386.
213. Thwaites M.J., Tomlinson R.D., Hampshire H.J.//Ternary Compounds. Inv. Contrib. Pap. 3-rd Int. Conf. Edinburgh. 1977. — Bristol — London, 1977. P. 237–248.
214. Палатник Л.С., Белова Е.К.//Кристаллография. 1965. Т. 10. № 6. С. 858–861.
215. Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.//ЖНХ. 1982. Т. 27. № 6. С. 1538–1546.
216. Гусейнов Д.Т., Кагумов Т.К.//Некоторые вопросы экспериментальной и теоретической физики. — Баку: Ин-т физической химии и полупроводников АН УзССР. 1977. С. 98–101.
217. Kistaiah P., Venudhas Y.C., Murthy K.//J. Appl. Crystallogr. 1981. V. 14. № 5. P. 281–284.
218. Абишов В.Т., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 11. С. 1926–1928.
219. Гадышев Г.Г., Исаев З.А.//Теплофизика высоких температур. 1983. Т. 21. № 5. С. 1024–1027.
220. Палатник Л.С., Белова Е.К.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. № 6. С. 1025–1030.
221. Krämer V., Hirth H., Hofherr W., Trah H.-P.//Thermochim. acta. 1987. V. 112. № 1. P. 89–94.
222. Hwang H.L., Sun C.Y., Fang C.S. a.o.//J. Cryst. Growth. 1981. V. 55. № 1. P. 116–124.
223. Guittard M., Carcaly Ch., Barthelemy E. a.o.//Comp. Rend. Acad. Sci. 1983. Ser. 2. V. 296. № 13. P. 973–976.
224. Тягунова Т.В., Харахорин Ф.Ф., Холина Е.Н.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1977. Т. 13. № 1. С. 46–48.
225. Look D.C., Manthuruthil J.E.//J. Phys. Chem. Solids. 1976. V. 37. № 2. P. 173–180.
226. Jagadeesh M.S., Seehra M.S.//Sol. State Commun. 1980. V. 34. № 4. P. 257–260.
227. Прохоров В.А., Холина Е.Н., Клымкив А.В., Вороник В.А.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 11. С. 1923–1925.
228. Parici C., Zanotti L., Curti M.//Cryst. Res. Technol. 1982. V. 17. № 8. P. 917–924.
229. Range K.J., Engert G., Weiss A.//Sol. State Commun. 1969. V. 7. P. 1749–1752.
230. Mittleman S.D., Singh R.//Sol. State Commun. 1977. V. 22. № 10. P. 659–662.
231. Gonzáles J., Alberto Torres J., Sanchez Rêrez G.//Phys. Stat. Sol. 1982. V. A69. № 1. P. K37–K41.
232. Кагумов Т.К., Мамедов Ф.И., Рагимов И.Ф., Гусейналиев М.Г. Фотопроводимость в монокристаллах CuInS_2 . — Нахичивань, 1983. — 13 с. Деп. в ВИНТИ. 30.11.83. № 6420.
233. Поплавной А.С., Полыгаев Ю.И.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 10. С. 1711–1714.
234. Chang L.W., Gong I., Sun C.Y., Hwang H.L.//Thin Sol. Films. 1986. V. 144. № 2. P. 220–220.

235. Hwang H.L., Cheng C.L., Liu L.M. a.o.//Thin Sol. Films. 1980. V. 67. № 1. P. 83–93.
236. Binsma J.J.M., Van der Linden H.A.//Thin Sol. Films. 1982. V. 97. № 3. P. 237–243.
237. Sun C.Y., Hwang H.L., Fang C.S. a.o.//Nuovo Cim. 1983. V. D2. № 6: 5 Int. Conf. Ternary and Multinary Compounds Cagliari. Sept. 14–16, 1982. P. 1658–1663.
238. Pamplin B.R.//J. Cryst. Growth. 1977. V. 42. № 3. P. 598–601.
239. Binsma J.J.M., Giling L.J., Bloem J.//J. Cryst. Growth. 1980. V. 50. № 2. P. 429–436.
240. Thiel F.A.//J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. № 7. P. 1570–1571.
241. Wiedemeier H., Santandrea R.//Z. anorg. allg. Chem. 1983. V. 497. № 2. P. 105–118.
242. Боднаръ И.В., Кароза А.Г., Корзун Б.В., Смирнова Г.Ф.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17. № 2. С. 224–227.
243. Радауцан С.И., Вальковская М.Н., Щербак К.Ф., Тэзлэван В.Е.//Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Ч. 3./СО АН СССР. Новосибирск: Наука, 1975. С. 50–55.
244. Flahaut J., Domange L., Guittard M.//Bull. Soc. Chim. France. 1961. № 7. P. 2381–2387.
245. Monolikas C., de Ridder R., van Landuyt J., Ameijnekoc S.//Phys. Stat. Sol. 1980. V. A59. № 2. P. 621–632.
246. Gastaldi L., Scaramurza L.//Acta Crystallogr. 1979. V. B35. № 9. P. 2283–2284.
247. Tahenehi S., Endo S., Irie T.//J. Phys. Chem. Sol. 1985. V. 46. № 8. P. 887–893.
248. Kitamura S., Endo S., Yrie T.//J. Phys. Chem. Sol. 1985. V. 8. № 8. P. 881–885.
249. Гамбаров Д.М., Гусейнов Г.Г., Караев З.Ш.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1972. Т. 8. № 12. С. 2211–2212.
250. Vinogradov E.A., Gasanly N.M., Gasanova L.G. a.o.//Phys. Stat. Sol. 1987. V. B144. № 1. P. K73–K76.
251. Качаловская В.М., Кунаев В.А., Козлова Е.В., Басова Г.В. Исследование в области рудных минералов. – М.: Наука, 1973. – 209 с.
252. Okamoto R., Kinoshita K.//Sol. State Electron. 1979. V. 19. № 1. P. 31–35.
253. Roth R.S., Parker H.S., Brower W.S.//Mater. Res. Bull. 1973. V. 8. № 3. P. 333–338.
254. Vodnar I.V., Korzun B.V.//Cryst. Res. Technol. 1983. V. 18. № 9. P. K104–K106.
255. Боднаръ И.В., Орлова Н.С.//Термодинамика и материаловедение полупроводников: Тезисы докладов 3 Всесоюзной конференции. Май, 1986. Т. 2. – М.: ЦНИИ "Электроника". 1986. С. 67.
256. Shay J.L., Tell B., Schianone L.M. a.o.//Res. Rev. B: Sol. State. 1974. V. 9. № 4. P. 1719–1723.
257. Möller W., Kühn G., Neumann H.//Thermochim. acta. 1985. V. 93. P. 669–672.
258. Vodnar I.V., Orlova N.S.//Phys. Stat. Sol. 1985. V. A91. № 2. P. 503–507.
259. Абдурхимов А.А., Вайполин А.А., Паримбонов З.А. и др.//Журнал прикладной спектроскопии. 1983. Т. 38. № 5. С. 814–818.
260. Маркус М.М., Щербан К.Р.//Сложные полупроводники и их физические свойства. – Кишинев: Штиинца, 1971. С. 143–148.
261. Абишов В.Т., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системе

262. Радауцан С.И., Сырбу Н.Н., Щербан К.Ф., Тэзлэван В.Е. Физические свойства сложных полупроводников. — Кишинев: Штиинца. 1973. — 114 с.
263. Jaraman A., Dermer P.D., Kasper H.M., Meines R.G.//High Temp. — High Pressure. 1977. V. 9. № 1. P. 97—102.
264. Neumann H., Van Nam Ngajen, Hobler H.-J., Kuhn G.//Sol. State Commun. 1978. V. 25. № 11. P. 899—902.
265. Haupt H., Hess K.//Ternary Compounds. Inv. Contrib. Pap. 3-rd Int. Conf. Edinburgh. 1977. — Bristol — London, 1977. P. 5—12.
266. Miglioroto P., Shay J.L., Kasper H.M.//J. Electron. Mater. 1975. V. 4. № 2. P. 209—222.
267. Parkes J., Tomlinson R.D., Hampshire M.J.//J. Appl. Crystallogr. 1973. V. 6. № 5. P. 414—416.
268. Kühn G., Boehnke U.//J. Cryst. Growth. 1983. V. 61. № 2. P. 415—416.
269. Neumann H., Tomlinson R.D., Avgerinos N., Nowak E.//Phys. Stat. Sol. 1983. V. A75. № 2. P. K199—K203.
270. Глазов В.М., Мальсагов А.В., Крестовников А.Н.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. № 1. С. 143—146.
271. Trie T., Endo S., Rinnero S.//Jap. J. Appl. Phys. 1979. V. 18. № 7. P. 1303—1310.
272. Von Bardeleben H.J., Tomlinson R.D.//J. Phys. C: Sol. State Phys. 1980. V. 13. № 36. P. L1097—L1100.
273. Belevich N.N., Makovetskaya L.A.//Phys. Stat. Sol. 1986. V. B133. № 1. P. K53—K56.
274. Бергер Л.И., Вереславский Л.Я., Баланевская А.Э.//Труды ВНИИХим реактивов и особо чистых химических веществ. — М.: ВНИИХим, 1970. Вып. 32. С. 326—331.
275. Sancher Parraş G.H., Wasim S.M.//Phys. Stat. Sol. 1980. V. A59. № 2. P. K175—K178.
276. Shay J.L., Tell B., Kasper H.M., Schiavone L.M.//Phys. Rev. B: Sol. Stat. 1973. V. 7. № 10. Part. 1. P. 4485—4490.
277. Rincon C., Conzalez J., Sanchez Rerez G.//Phys. Stat. Sol. B. — 1981. V. 108. № 1. P. K19—K22.
278. Shay J.L., Kasper H.M.//Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. № 17. P. 1162—1164.
279. Loscke K., Neumann H., Tomlinson R.D. a.o.//Phys. Stat. Sol. 1980. V. A61. № 1. P. K39—K41.
280. Niat J.-M.T., Goltzené A., Schwab C. a.o.//Ternary Compounds. Inv. Contrib. Pap. 3-rd. Int. Conf. Edinburgh, 1977. — Bristol—London, 1977. P. 13.
281. Menezes S., Lewereuz H.J., Bachmann K.J.//J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. № 11. P. 442.
282. Tomlinson R.D., Omezi D., Parkes J., Hampshire M.J.//Thin Solid Films. 1980. V. 65. № 2. P. L3—L6.
283. Fray A.F., Lloyd P.//Thin Solid Films. 1979. V. 58. № 1. P. 29—34.
284. Tempel A., Shumann B., Kolf K., Kühn G.//J. Cryst. Growth. 1981. V. 54. № 3. P. 534—540.
285. Somaan A.N.Y., Vaidhyathan R., Noufi R., Tomlinson R.D.//Solar Cells. 1986. V. 16. P. 181—198.
286. Палатник Л.С., Рогачева Е.И.//ДАН СССР. 1967. Т. 174. № 1. С. 80—83.
287. Палатник Л.С., Комник Ю.Ф., Рогачева О.И.//Укр. фіз.ж. 1964. Т. 9. № 8. С. 862—865.
288. Конешова Т.И., Бобицина А.А., Калининков В.Т.//Изв. АН СССР. 1983. Т. 174. № 1. С. 1483—1486.

289. *Fearbeiley M.L.* The phase relations in the Cu, In, Se system and the growth of CuInSe_2 single crystals//Solar Cells. 1986. V. 16 P. 91–100.
290. *Палатник Л.С., Кимнік Ю.Ф., Кошкін В.М. и др.*//Укр. фіз.ж. 1964. Т. 9. № 9. С. 962–972.
291. *Lange P., Neff H., Fearheiley M., Bachmann K.J.*//J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. № 9. P. 2280–2283.
292. *Robbins M., Lambrecht V.G.*//J. Sol. State Chem. 1975. V. 15. № 2. P. 167–170.
293. *Mikkelsen J.C.*//Rev. Sci. Instrum. 1980. V. 51. № 11. P. 1564–1566.
294. *Range K.J., Engels J., Weiss A.*//Z. Naturforsch. B. 1969. Bd. 23. S. 1262–1266.
295. *Benoit P., Charpin P., Lesueur R., Djega-Mariadasson C.*//Jap. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. P. 85–88.
296. *Шанов В., Ренже К.Дж.*//Докл. Болг. АН. 1982. Т. 35. № 8. С. 1105–1108.
297. *Kistaiah P.*//Cryst. Res. Technol. 1986. V. 21. № 3. P. K43–K46.
298. *Tell B., Kasper H.M.*//J. Appl. Phys. 1974. V. 45. № 12. P. 5367–5370.
299. *Rife J.C., Dexter R.N., Rrinenbaugh R.U., Veal B.W.*//Phys. Rev. 1977. V. B16. № 10. P. 4491–4500.
300. *Палабина Л.С., Рогачева Е.И.*//Кристаллография. 1966. Т. 11. № 2. С. 191–195.
301. *Benoit P., Charpin P., Djega-Mariadasson C.*//Mater. Res. Bull. 1983. V. 18. № 9. P. 1047–1057.
302. *Frangis N., Van Tendeloo G., Manolikas C. a.o.*//J. Sol. State Chem. 1985. V. 58. № 3. P. 301–311.
303. *Patel S.M., Patel A.D.*//Thin Solid Films. 1984. V. 111. № 1. P. 53–58.
304. *Thwaites M.J., Tomlinson R.D., Hampshire M.J.*//Phys. Stat. Sol. 1979. V. B94. № 1. P. 211–214.
305. *Чернявський В.П.*//Укр. фіз.ж. 1973. Т. 18. № 11. С. 1761–1764.
306. *Рогачева Е.И., Дзюбенко Н.И., Ношасенко Н.М.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 8. С. 1447–1448.
307. *Leccobue F., Scuret D., Vigli O., Gebradille O.*//Rev. cub. fis. 1983. V. 3. № 1. P. 63–76.
308. *Чернявський В.П.* Химическая связь в кристаллах. – Минск: Наука и техника. 1969. – 413 с.
309. *Wasim S.M., Porras G.S., Tomlinson R.D.*//Phys. Stat. Sol. 1982. V. A71. № 2. P. 523–530.
310. *Riede V., Sobotta H., Neumann H. a.o.*//Phys. Stat. Sol. 1979. V. B93. № 2. P. K93–K97.
311. *Riede V., Neumann H., Sobotta H. a.o.*//Sol. State Commun. 1980. V. 33. № 5. P. 557–559.
312. *Гусейнов Г.Д., Годшаов Э.М., Халлилов Х.Я. и др.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1972. Т. 8. № 9. С. 1569–1572.
313. *Палатник Л.С., Рогачева Е.И.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. № 4. С. 659–666; 1967. Т. 3. № 3. С. 484–489.
314. *Frangis N., Manolikas C., Spyridelis J.*//Mater. Res. Bull. 1982. V. 17. № 8. P. 1089–1093.
315. *Cougin A., Garboto L., Manca R., Serici P.*//J. Electrochem. Soc. 1972. V. K119. P. 280–284.
316. *Татров В.И., Бахрамов А.Г., Салиманова Г.М.* Диаграмма состояния системы $\text{CuInTe}_2\text{--In}_2\text{Te}_3$: Баку, 1985. – 7 с. Деп. в АзНИИНТИ. 02.12.85. № 122

317. *Kistiah P., Satyanarayana Murthy K.*//J. Phys. D. Appl. Phys. 1985. V. 18. № 5. P. 861–872.
318. *Миргородский В.М., Губская Т.Ф., Минщикова Т.К. и др.*//Полупроводниковые приборы и материалы. – Кишинев: Штиинца, 1973. С. 25–29.
319. *Миргородский В.М., Маркус М.М.*//Полупроводниковые приборы и материалы. – Кишинев: Штиинца, 1973. С. 20–24.
320. *Chiang–Ping–Wang, O'Kane D.F., Mason D.R.*//J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. P. 759–764.
321. *Войтович О.Е., Цюцуря Д.И., Пашковеский М.В.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 11. С. 1918–1920.
322. *O'Kane D.F., Mason D.R.*//J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. P. 546–549.
323. *Deshpande A.P., Sapre V.B., Mande, C.*//J. Phys. C: Sol. State Phys. 1984. V. 17. № 5. P. 955–960.
324. *Gardes B., Brun G., Raymond A., Tedenac J.C.*//Mater. Res. Bull. 1979. V. 14. № 7. P. 943–946.
325. *Зинченко В.Ф., Ильченко И.А.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 1. С. 149–152.
326. *Brun G., Pradel A., Tedenac I.C., Maurin M.*//Mater. Res. Bull. 1982. V. 17. № 4. P. 533–539.
327. *Tedenac J.C., Gardes B., Brun G. a.o.*//J. Sol. State Chem. 1980. V. 33. № 3. P. 429–433.
328. *Klepp K.*//Monatsch. chem. 1980. V. III. № 6. P. 1433–1436.
329. *Галанов С.А., Магомедов А.Б.*//Физика и технология полупроводников. 1970. Т. 4. Вып. 8. С. 1554–1557.
330. *Бабанлы М.Б., Абишов В.Т., Кулиев А.А.*//Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1981. Т. 24. № 8. С. 931–934.
331. *Бабанлы М.Б., Кулиева Н.А., Абишов В.Т.*//Тезисы докладов 8 Всесоюзной конференции по калориметрии и химической термодинамике. – Иваново: Ивановский государственный университет. 1979. С. 408.
332. *Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.*//ЖНХ. 1982. Т. 27. № 9. С. 2368–2374.
333. *Хансен М., Андреко К.* Структуры двойных сплавов. Т. 1: Пер. с англ. – М.: Металлургия. 1962. – 608 с.
334. *Ковалева И.С., Краневич К.С., Непольская Г.Ф.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 5. С. 865–867.
335. *Соколовский Б.И., Склярчук В.М., Дидух В.П., Станиус С.В.*//Термодинамика и материаловедение полупроводников: Тезисы докладов 3 Всесоюзной конференции. Май, 1986. Т. 2. М., 1986. С. 65–66.
336. *Ayral P.M., Liantard B., Brun G. a.o.*//9 Eur. Crystallogr. Meet. Torino. 2–6 sept. 1985. Abstr. V. 2: Torino. 1985. – P. 521–522.
337. *Авилос А.С., Ималов Р.М., Пинскер Э.Г.*//Кристаллография. 1972. Т. 17. Вып. 2. С. 281–283.
338. *Klepp K.O.*//Z. Naturforsch. B. 1986. Bd. 41. № 8. S. 941–945.
339. *Schumann B., Tempel A., Kühn G.*//Solar Cells. 1986. V. 16. P. 43–69.
340. *Sobotta H., Neumann H., Mitaray S. a.o.*//Cryst. Res. Technol. 1987. V. 22. № 9. P. 1173–1178.
341. *Avon J.E., Yodee K., Woolley J.C.*//J. Appl. Phys. 1984. V. 55. № 2. P. 524–535.
342. *Vodnar I.V., Bologna A.P.*//Cryst. Res. Technol. 1982. V. 17. № 3. P. 339–344.
343. *Gzđta–Plenkovič B., Popovič S., Celustka B., Santic B.*//J. Appl. Crystallogr. 1980. V. 13. № 2. P. 211–215.

344. *Vodnar I.V., Bologna A.P., Lukomskij A.I.*//Cryst. Res. Technol. 1982. V. 17. № 11. P. K109—K111.
345. *Rollinson M., Lambrecht V.G.*//J. Solid State Chem. 1975. V. 15. № 2. P. 167—170.
346. *Боднаръ И.В., Балоба А.П.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 8. С. 1257—1261.
347. *Боднаръ А.Г., Смирнова Г.Ф., Худолый В.А.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 5. С. 763—765.
348. *Бадиков В.В., Матвеев И.Н., Пшеничников С.М.* и др.//Кристаллография. 1981. Т. 26. № 3. С. 537—539.
349. *Vodnar I.V., Bologna A.P., Korzun B.V.*//Krist. Techn. 1980. V. 15. № 11. P. 1285—1288.
350. *Холина Е.Н., Уфимцев В.Б., Тимошина А.С.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 11. С. 1918—1922.
351. *Тимошин А.С., Харахорин Ф.Ф., Холина Е.Н.*//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1977. Т. 13. № 10. С. 1908—1909.
352. *Samanta L.K., Chosh D.K., Bhar G.C.*//Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1987. V. 35. № 9. P. 4519—4521.
353. *Киш З.З., Переш Е.Ю.*//Тезисы докладов XII Украинской республиканской конференции по неорганической химии. Т. 1. Симферополь. Октябрь. 1989. — Киев, КГУ, 1989. С. 25.
354. *Kish Z.Z., Peresh E.Yu., Barchii I.E.*//VIII International Conf. on ternary and multinary compounds. — Kishinev, 1990. P. 241.
355. *Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия: Пер. с англ. — М.: Химия, 1976. — 567 с.
356. *Горюнова Н.А.* Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Советское радио, 1968. — 265 с.
357. *Киш З.З.* Формы состояния вещества. — Ужгород, 1989. — 21 с. Деп. в Укр.НИИИНТИ. 25.10.89. № 2278.
358. *Хансен М., Андерко К.* Структура сплавов. Т. 2: Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1962. — 1488 с.
359. *Эллиот Р.П.* Структуры двойных сплавов: Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1970. Т. 1. — 455 с.; Т. 2. — 472 с.
360. *Шанк Ф.* Структуры двойных сплавов: Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1973. — 760 с.
361. *Чижиков Д.М., Счастливый В.П.* Теллур и теллуриды. — М.: Наука, 1966. — 279 с.
362. *Бушманов В.Д., Яценко С.П.*//ЖФХ. 1981. Т. 55. № 11. С. 2951—2952.
363. *Gil E.R. de.*//Phys. Stat. Sol. 1982. V. A70. № 2. P. 519—523.
364. *Binsma J.J.M., Giling L.J., Bloem J.*//Phys. Stat. Sol. 1981. V. A63. № 2. P. 595—603.
365. *Kumar V.*//J. Phys. Chem. Sol. 1987. V. 48. № 9. P. 827—831.
366. *Lavrentyev A.A., Gusatinskii A.N., Blokhin M.A. a.o.*//J. Phys. C: Sol. State Phys. 1987. V. 20. № 32. P. 3445—3452.
367. *Deshpande A.P., Sapre V.B., Mande C.*//J. Phys. C: Sol. State Phys. 1983. V. 16. № 13. P. L433—L435.
368. *Deshpande A.P., Sapre V.B., Mande C.*//Phys. State Sol. 1983. V. 8. № 1. P. K39—K42.
369. *Neumann H.*//Cryst. Res. Technol. 1983. V. 18. № 11. P. 1391—1396.
370. *Mula G., de Pascale T.M., Casula F.*//Progr. Cryst. Charact. 1985. V. 10. № 1—4: Proc. 6th Int. Conf. Ternary and Multinary Compounds. — Caracas. Aug. 15—17, 1984. P. 19—26.
371. *Karmerski L.L.*//Nuovo cim. 1983. V. D2. № 6. P. 25—27.

Приложение 1. Физико-химические свойства соединений $A^I B^V C_2^{VI}$

Соединение	Цвет	Параметры кристаллической решетки	$t_{пл.}^{\circ C}$	$d_{пикн.}^{\text{г/см}^2}$ (298 К)
LiSbS ₂	Темно-серый	—	670	3,75
NaSbS ₂	»	β -Форма: кубическая, типа NaCl, $a = 0,577$ нм, $Z = 2$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$; α : низкая симметрия, $Z = 2$, пр.гр. $P1$	738 580*	3,58
KSbS ₂	Темно-оранжевый	Низкая симметрия, $Z = 4$, пр.гр. $C2/c$	510	3,21
RbSbS ₂	Оранжевый	Низкая симметрия, $Z = 4$, пр.гр. $P1$	450	3,70
CsSbS ₂	Желто-зеленый		400	3,80
LiSbSe ₂	Темно-серый	β : кубическая, типа NaCl, $a = 0,744$ нм, $Z = 2$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$	752	4,94
NaSbSe ₂	Серый	β : кубическая, типа NaCl, $a = 0,967$ нм, $Z = 2$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$	740	4,68
KSbSe ₂	Черный	Низкая симметрия, $Z = 4$, пр.гр. $P1$	460	4,33
RbSbSe ₂	Темно-серый с фиолетовым оттенком	То же	420	4,66
CsSbSe ₂	Темно-серый	Моноклиная, пр.гр. $P2_1/a$, $Z = 8$	442	4,92
LiSbTe ₂	Серый	Кубическая, типа NaCl, $a = 0,605$ нм, $Z = 2$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$	668	5,72
NaSbTe ₂	Темно-серый	Кубическая, типа NaCl, $a = 0,345$ нм, $Z = 2$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$	637	5,20
RbSbTe ₂	»	Моноклиная, производная от NaCl	455	5,10
CsSbTe ₂	»	То же	450	5,34

Примечание. Во всех приведенных соединениях наблюдался p -тип

(A^I – щелочной металл, B^V – Sb, C^{VI} – S, Se, Te)

H_{μ} , кг/мм ²	σ , Ом ⁻¹ · м ⁻¹ (300 К)	α , мкВ/ К	α , Вт/(м · К)	$\Delta E_{\text{собст}}$, эВ	$\Delta E_{\text{прим}}$, эВ	Устойчивость соединений
	$2,3 \cdot 10^{-4}$	900	0,80	1,36	0,12	На воздухе гидролизуется
130	$1,6 \cdot 10^{-7}$	1200	2,2	1,48	0,28	На воздухе устойчиво, в воде нерастворимо
65	$2,6 \cdot 10^{-8}$	1600	1,4	1,67	0,7	То же
40	$2,0 \cdot 10^{-9}$	750	3,0	1,96	0,81	»
	$3,5 \cdot 10^{-6}$	3000		2,2–2,8	1,37	»
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	335	0,6	0,68	0,2	»
145	$4,5 \cdot 10^{-4}$	700	1,9	1,36	0,4	»
80	$4,0 \cdot 10^{-4}$	1000	1,7	1,37	0,61	»
–	$6,0 \cdot 10^{-5}$	1800	–	1,62	0,65	На воздухе покрывается пленкой
–	$1,1 \cdot 10^{-5}$	2200	–	1,7	0,688	То же
–	4	465	–	0,129	0,023	»
–	1,4	660	–	0,47	0,172	»
–	0,4	840	–	0,38	0,09	»
–	0,25	1420	–	0,43	0,16	»

проводимости. * Полиморфное превращение.

Продолжение 2. Физико-химические свойства соединений типа AV_2C_2 ($A^I - V, C^{VI}$) (A^I — щелочной металл, V — Bi, Cs^{VI} — S, Se, Te)

Соединение	Цвет	Параметры кристаллической решетки	Компактные образцы				Тонкие пленки						
			d_{20}^{20} , г/см ³	H_{μ} , кг/мм ²	ρ_{20}^{20} , Ом·см	$\Delta E_{\text{собст}}$, эВ	$t_{\text{пл}}$, °С	n_D^{20}	$\Delta E_{\text{опт}}$, эВ	ρ , Ом·X	$\Delta E_{\text{терм}}$, эВ	$X_{\text{см}}$	
BiS ₂	Светло-серый	Кубическая, типа NaCl, $a = 0,560$ нм, $Z = 2$	948;	5,25	149	$0,3 \cdot 10^2$	0,19	950	4,1	0,18	$10^{-2} - 10^{-3}$	0,2	
			960;										
			965										
aBiS ₂	Серый	Кубическая, типа NaCl, $a = 0,575$ нм, $Z = 2$	1027;	5,09	186	10^3	0,44	1035	3,83	0,38	10^{-1}	0,4	
			1030;										
			1062										
BiS ₂	Стальной	Кубическая, типа NaCl, $a = 0,600$ нм, $Z = 2$	830;	4,65	135	$0,4 \cdot 10^5$	0,90	842	3,35	0,92	10^{-5}	0,86	
			830;										
			870										
RbBiS ₂	Темно-серый	Тетрагональная, типа NaCrS ₂ , $a = 0,419$ нм либо $a = 0,820$ нм, $c = 2,351$ нм, $\alpha = 290^{\circ}36'$, сверхструктура к NaCl	678	5,36	73	$0,5 \cdot 10^6$	1,36	682	3,15	1,2	10^4	1,26	
CsBiS ₂	Черный	—	654	4,89	46	$5 \cdot 10^6$	1,46	664	3,0	10^3	1,39		
LiBiSe ₂	»	Кубическая, типа NaCl, $a = 5,80$ нм, $Z = 2$	900	6,15									
NaBiSe ₂	Светло-серый	Кубическая, типа NaCl, $a = 0,588$ нм, $Z = 2$	770	6,40	172	$0,5 \cdot 10^1$	0,28		3,43	$10^{-2} - 10^{-3}$	0,32		

BiSe_2	Серый	Кубическая, типа NaCl, $a = 0,591$ нм, $Z = 2$	676; 760	6,37	125	$0,5 \cdot 10^1$	0,61	3,36 ($E=0,6$ эВ)	0,67	10^{-1}	0,70
BiSe_2	Светло-серый	Тетрагональная, $a = 0,392$ нм, $c = 1,235$ нм, $Z = 8$	598	7,78	105	$1,8 \cdot 10^1$	0,72	3,04 ($E=0,6$ эВ)	0,92	10	0,9
BiSe_2	То же	Тетрагональная, $a = 0,389$ нм, $c = 1,192$ нм, $Z = 8$	570	5,75	38	$6,1 \cdot 10^2$	1,07				
BiTe_2	Черный	Кубическая, типа NaCl, $a = 0,623$ нм, $Z = 2$, $d_{\text{рент}} = 6,43$ г/см ³	665	5,9							
aBiTe_2	»	Кубическая, типа NaCl, $a = 0,639$ нм, $Z = 2$, $d_{\text{рент}} = 6,19$	607	6,0							
bBiTe_2	»		555	5,7							
cBiTe_2	»		585	6,2							
dBiTe_2	»		580	5,7							

Приложение 3. Физико-химические свойства тройных халькогенидов,

Соединение	Параметры кристаллической решетки	$t_{пл}, ^\circ C$		$d, г/см^2$	$H, кГ/мм^2$
		I	II		
AgAsS ₂	Моноклинная, $Z = 24$, пр.гр. $C2/c-C_{2h}^6$	419; 416±3		4,87; 4,87 ^{*1} ; 4,84 ^{*1}	90–120; 115
AgSbS ₂	КII: псевдокубическая КI: моноклинная, $Z = 8$, пр.гр. $C2/c$ или $Cc-C^4$	580; 525 380 ^{*4}		5,52; 5,25; 5,26	220 85–135
AgBiS ₂	КI: ромбическая КII: кубическая	812; 810; 770 ^{*5} 210 ^{*4}		6,50; 6,9	206
AgAsSe ₂	Ромбическая, $Z = 7$	410; 390; 380; 385		6,21; 6,30 ^{*2}	250
AgSbSe ₂	Кубическая, $Z = 2$, пр.гр. $Fm\bar{3}m-O_h^5$	635; 636; 625; 622±5		6,56; 6,64	165–180
AgBiSe ₂	Кубическая (высокотемп.)	760; 773; 762; 325 ^{*4}			68; 63–96
AgSbTe ₂	Кубическая, типа NaCl, $Z = 2$		570; 560; 555; 561	7,12 ^{*1} ; 7,12 ^{*2}	160
AgBiTe ₂	Кубическая, $Z = 2$	520; 555; 433 ^{*7}			103; 70– 80; 80–95
Ag ₃ AsS ₃	Тригональная, $Z = 6$; ромбическая, пр.гр. C_{3v}^6-R3c	480±5; 490; 496±3 ^{*5} ; 4,2–77 К ^{*4}		5,635 ^{*1}	154[2110]; 143[0110]; 91 [0001]; 133
Ag ₃ SbS ₃	Тригональная, $Z = 6$, пр.гр. C_{3v}^3-R3c	482±3; 490; 4,2–77 К ^{*4} ; 9,73±0,13 К ^{*4}		5,82	143[2110]; 132[0110]; 85[0001]; 114
Ag ₃ AsSe ₃	Ромбоэдрическая, $Z = 7$		400	6,90; 6,92 ^{*2}	135–145

Примечание. КI, КII – кристаллические формы I и II. ^{*1, *2} Соот-
^{*4} Температура превращения ^{*5} Моноклинная пл. ^{*6} Есть вторая фаза. ^{*7} Темпе-

содержащих серебро и элементы V группы

σ , Ом ⁻¹ · см ⁻¹	ρ , Ом · см	α , мкВ/гК	ΔE , эВ	α , кал/(см · с × К)
			2,14; 2,203 ^{*3} ; 2,260	2,9 · 10 ⁻⁴
	10 ⁶ 10 ⁴ ; 6,6 · 10 ⁶		1,33 1,99; 1,9; 1,88 (опт.)	4,5 · 10 ⁻⁴ 3,2 · 10 ⁻⁴
2,16 · 10 ⁻³ ^{*5}	10 ³ ; 0,11 · 10 ⁴ ^{*5} ; 2,5 · 10 ⁴	920(39К) ^{*8}	0,9	4,5 · 10 ⁻⁴
12,8; 2,04 · 10 ² (503 К)		400 ^{*9} 375 ^{*9} 80 ^{*8}	0,8–1,0; 1,4 (опт.) 0,670 0,34	1,1 · 10 ⁻³
0,004–0,011 ^{*6}		104–230 ^{*9} 240–290 ^{*9}	0,35; 0,48 (терм.); 0,20 (терм.); 0,229–0,239	6 · 10 ⁻³ ; 1,7 · 10 ⁻³
180–250		55 ^{*8} 40–60 ^{*8} 20–40 ^{*8}	0,17 (терм.)	1,82 · 10 ⁻³ (2,4 ÷ 3,4) · 10 ⁻³
	0,5 · 10 ⁵ –10 ⁶ ; 10 ⁶ –10 ⁸		2,235 (E c) 2,177 (E ⊥ c) 1,98; 2,2; 1,86 (терм.)	0,26 · 10 ⁻³ (c) 0,22 · 10 ⁻³ (⊥ c)
10 ⁻⁸ ; 10 ⁻⁴ –10 ⁻⁶	10 ⁴ –10 ⁶		2,2; 2,096; 1,81 (опт.) 1,75 (терм.); 1,77 (терм.)	0,24 · 10 ⁻³ ^{*5} (c); 0,22 · 10 ⁻³ ^{*5} (⊥ c)
		960 ^{*8}		

ответственно пикнометрическая и рентгеновская плотность. ^{*3} На пленках.
 температура разложения. ^{*8} Проводимость n-типа. ^{*9} Проводимость p-типа.

Приложение 4. Физико-химические свойства соединений типа $A^I V C_2^VI$ (A^I — щелочной металл, V^V — As^V , Se^VI — S, Se)

Соединение	Цвет	Параметры кристаллической решетки	Компактные образцы					Тонкие пленки		
			$t_{пл}$ °C	$d_{пикн}$ г/см ³	$d_{рентг}$ г/см ³	$H\mu$, $\rho_{20^\circ C}$ кГ/ммОм · см	$\Delta E_{собст}$ эВ	$t_{пл}$ °C	n_D^{20} $\Delta E_{собст}$ эВ	
$NaAsS_2$	—	Моноклинная, $a = 0,557$ нм, $b = 0,113$ нм, $c = 0,586$ нм, $\beta = 93,04^\circ$	520							
			525*							
			425*							
$3-LiAsSe_2$	Серый	Кубическая, типа NaCl, пр.гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 0,560$ нм, $Z = 2$	535	4,24	4,58	$105 \cdot 1,4 \cdot 10^{13}$	1,10	509	3,04	1,50
$NaAsSe_2$	»	Ромбическая, пр.гр. Rsc/a , $a = 1,167$ нм, $b = 1,187$ нм, $c = 2,411$, $z = 32$	435	4,32	4,04	$46 \cdot 2,1 \cdot 10^{11}$	1,57	437	2,72	1,56
$KAsSe_2$	Темно-коричневый		272	3,23		$19 \cdot 1,2 \cdot 10^{12}$	1,63	270	2,45	1,62
$RbAsSe_2$	Темно-красный		220	3,71		$24 \cdot 1,7 \cdot 10^{12}$	1,80	220	2,25	1,80
$CsAsSe_2$ $Na_5As_3S_3$	»	Кубическая, $Z = 4$	210	4,02	2,54	$77 \cdot 1,4 \cdot 10^{12}$	2,00	205	1,78	1,86

Примечания. 1. Все приведенные соединения неустойчивы на воздухе. 2. Показатели преломления n_D^{20} измерены при $E = 1,0$ эВ. * Инконгруэнтное плавление.

П р л о ж е н и е 5. Физико-химические свойства тройных калькогенидов, содержащих одновалентный таллий и элементы V группы

Соединение	Параметры кристаллической решетки	$t_{пл}, ^\circ C$		$d, \text{ г/см}^2$	$H, \text{ кГ/мм}^2$	$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\rho, \text{ Ом} \cdot \text{см}$	$\alpha, \text{ мкВ/К}$	$\Delta E, \text{ эВ}$
		I	II						
TlAsS ₂		280			30				2,15 (опт.); 2,22 (80 К)
TlAsSe ₂	Моноклинная	272; 265			92±5	10 ⁻⁸ (n-тип)			1,4
TlSbS ₂	Кубическая, типа NaCl, $a = 0,587 \pm 0,594 \text{ нм}$	480				10 ⁻⁵ (p-тип)	10 ⁹		1,54; 192 (80 К); 1,42; 1,88 (опт.)
TlSbSe ₂	Ромбоэдрическая	475; 390 ^{*1}					10 ⁹	55 (n-тип)	0,82 (терм.)
TlSbTe ₂	То же, $Z = 1$, пр.гр. $R\bar{3}m-D\bar{3}d$	480	7,34 ^{*2} 7,26						
TlBiS ₂	Ромбоэдрическая (монокристалл), пр.гр. $R\bar{3}2-D\bar{3}d$	770			110; 77,5; 38,8; 43,4 ^{*5}	0,7 ^{*3} 2,1 ^{*4}		-200 ^{*3} -100 ^{*5}	0,7 (опт.); 0,38; 0,9; 0,58
TlBiSe ₂	Кубическая с примесями гексагональной, пр.гр. $D\bar{3}d-R\bar{3}m$	740				10 ⁴		55 (n-тип)	0,36; 0,40 [*]
TlBiTe ₂	Гексагональная; кубическая, типа NaCl	720	8,25	60		10 ³ ; 10 ³ ^{*3} 10 ³ ^{*6}		-150 (n-тип); -300 ^{*3} ; -75 ^{*6}	0,28; 0,8; 0,24 ^{*5}
TlBiTe ₂	Ромбоэдрическая, пр.гр. $R\bar{3}m-D\bar{3}d$	575	8,15 ^{*2}	8,06		5 · 10 ³ ^{*6}		70 ^{*6} (n-тип)	0,12 ^{*6}
Tl ₃ AsS ₃	Пр.гр. $R\bar{3}m$	290							
Tl ₃ AsSe ₃	Пр.гр. $R\bar{3}m$; $a = 0,987 \text{ нм}$, $c = 0,710 \text{ нм}$; $Z = 3$	311±2		280					

Примечание. Здесь I — конгруэнтное плавление, II — инконгруэнтное. *¹ Превращение. *² Рентгеновская плотность (остальные данные — пикнометрическая плотность). *³ Аморфный образец. *⁴ Поликристалл. *⁵ На пленках. *⁶ Поликристаллы на пленках.

П р и л о ж е н и е б. Физико-химические свойства тройных халькогенидов, содержащих медь и элементы V группы

Соединение	Параметры кристаллической решетки	$t_{пл}$, °С		d , г/см ³	H , кГ/мм ²	σ , Ом ⁻¹ · см ⁻¹	α , мкВ/К	ΔE , эВ	κ , кал/(см · К)
		I	II						
CuAsS ₂		625							
CuSbS ₂	Ромбическая, Z = 4, пр.гр. <i>Rcsp-D_{2h}¹⁰</i>	535		230 ± 10	0,024 ^{*1} ; 0,08 ^{*2} ; 7,00 ^{*2} (700 К)	1200 ^{*1} ; 950 ^{*2} ; 120 ^{*2} (720 К)	0,7—0,8 ^{*1} ; (500—600 К)	5 · 10 ⁻³ *1	
CuBiS ₂						1000			5
CuAsSe ₂	Кубическая		450; 375 ^{*3}	5,28; 5,95 ^{*1}	5 · 10 ⁻²	(p-тип)			1,7
CuSbSe ₂		490 ± 3		140 ± 10	0,300; 0,3—1,5 ^{*1} ; 3,2; 6,3 (700 К)	450 ^{*1} ; (p-тип); 400; 110 (700К)	0,42—0,45 ^{*2} ; (400—700 К)	3,8 × 10 ⁻³ *1	
CuBiSe ₂	»	585		169	1200	30 (p-тип)			11
CuSbTe ₂		530		64 ± 5 ^{*1}	3500 ^{*1} ; 3000	36 ^{*1} ; (p-тип)			3,2 × 10 ⁻³ 3,4 × 10 ⁻³
CuBiTe ₂		520		72	2000	30 (p-тип)			
Cu ₃ SbS ₃	КП: ромбическая, тип тетраэдрига, Z = 8, пр.гр. <i>I42m-D_{2d}¹¹</i> ; КИ: кубическая Ромбическая, Z = 2, пр.гр. <i>P2₁2₁2-D_{2d}⁶</i>	607,5							
Cu ₃ BiS ₃		359 ± 2 ^{*6}							
Cu ₃ AsSe ₃		500		259	10 ^{*1}	1000 (p-тип)			

П р и м е ч а н и е. Здесь и в приложении 6 КИ и КП — кристаллические модификации I и II. *1 Монокристалл. *2 Поликристалл. *3 Температура разложения. *4 Рентгеновская плотность. *5 Двухфазный образец. *6 Температура превращения.