

## СИСТЕМА Cu<sub>2</sub>S – GeS<sub>2</sub>

*Березнюк О., Величко О., Піскач Л.*

Волинський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, Україна  
bereznuuk.orysia@vnu.edu.ua

Халькогеніди Купруму (I) та Германію (IV) є перспективними матеріалами. Зокрема, купрум (I) сульфід знайшов використання в конденсаторах великої ємності, в пристроях пам'яті, оскільки β-фаза володіє суперіонною електропровідністю. Тонкі плівки Cu<sub>2</sub>S характеризуються р-типом провідності, ширина забороненої зони становить 1,2 еВ, завдяки чому їх можна використовувати для виготовлення гнучких сонячних елементів [1]. GeS<sub>2</sub> може бути використаний для виготовлення напівпровідникових матеріалів, які використовують у приладах для зберігання даних та інших електронних пристроях.

Фазові рівноваги у системах Cu – S і Ge – S досліджені. Сполуки Cu<sub>2</sub>S [2] і GeS<sub>2</sub> [3], які утворюються в цих системах, володіють конгруентним характером плавлення при 1403 К та 1113 К відповідно. Бінарна фаза Cu<sub>2</sub>S має три поліморфні модифікації: орторомбічна (α-Cu<sub>2</sub>S стійка до температури 376,5 К), гексагональна (β-Cu<sub>2</sub>S стійка в інтервалі температур 376,5-708 К) і кубічна (γ-Cu<sub>2</sub>S, яка існує в температурному інтервалі 708-1403 К) [4].

Таблиця 1.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук

Сполука		HTM-Cu <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub>	VTM-Cu <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub>	Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	Cu <sub>4</sub> GeS <sub>4</sub>	
Просторова група		<i>Pmn2<sub>1</sub></i>	<i>F-43m</i>	<i>Cc</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	
Сингонія		<i>орторомб.</i>	<i>кубічна</i>	<i>моноклінна</i>	<i>моноклінна</i>	
Символ Пірсона		oP42	...	mC24	...	
Параметри ґратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	0,9907	0,99567	0,6449	0,9790(2)
		<i>b</i>	0,9907	...	1,1319	1,3205(2)
		<i>c</i>	0,9870	...	0,6428	0,9942(3)
	Кутові	...	...	<i>β</i> =108,22°	<i>β</i> =100,90°	
Література		[12]	[13]	[14]	[6]	

Квазібінарний переріз Cu<sub>2</sub>S – GeS<sub>2</sub> досліджували ряд авторів [5-9], проте результати неоднозначні. Автори вказаних робіт підтверджують існування двох сполук із вмістом 25 та 50 мол. % GeS<sub>2</sub>: Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub> (аналог мінералу купродіту) та Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>. В роботі [9] вказують на конгруентний характер плавлення Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub> при 1264 К, інші автори – на інконгруентний при 1253 К [8] чи при 1243 К (фазовий перехід при 328 К) [5]. Тернарна фаза Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> утворюється інконгруентно при 1213 К [8] або конгруентно при 1248 К [5]. Останні дослідження фазових рівноваг в системі Cu<sub>2</sub>S – GeS<sub>2</sub> [10]

підтверджують утворення сполук:  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  інконгруентно при 1253 К та  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  конгруентно при 1215 К, проте заперечують існування сполук  $\text{Cu}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$  і  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$ , зазначених в роботах [6, 11]. Склади та кристалографічні характеристики усіх відомих сполук системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$  подані в табл. 1. [12, 6, 13, 14].

Нами проведено експериментальні дослідження для уточнення діаграми стану системи в межах 0-70 мол. %  $\text{GeS}_2$ . Синтез зразків проводився прямим однотемпературним методом сплавлення шихти з вихідних компонентів у печах шахтного типу СШОЛ із системою регулювання і підтримки температури з наступним режимом: нагрів до 670 К, витримка 24 год; нагрів до 870 К, витримка 24 год; наступний нагрів до максимальної – 1173 К зі швидкістю 20 К/год. Швидкість нагріву 20 К/год. Після 6 год витримки, температуру поступово знижували (~10 К/год) до 500 К. При цій температурі проводився відпал зразків протягом 500 год. Сплави охолоджено в режимі виключеної печі. Зразки досліджено рентгенофазовим та рентгеноструктурним аналізом (дифрактометр ДРОН 4-13,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання), диференційно-термічним аналізом (установка, яка складалася з печі із регульованим нагрівом «Термодент-03» фірми НТФ Прогрет, блоку підсилення сигналу термопари).

В системі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$  встановлено існування сполуки  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$  (рис. 1), яка утворюється інконгруентно при 1209 К. Підтверджено існування сполук –  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  з інконгруентним типом утворення при 1253 К та  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  – з конгруентним при 1243 К; для останньої виявлено область гомогенності незначної протяжності.

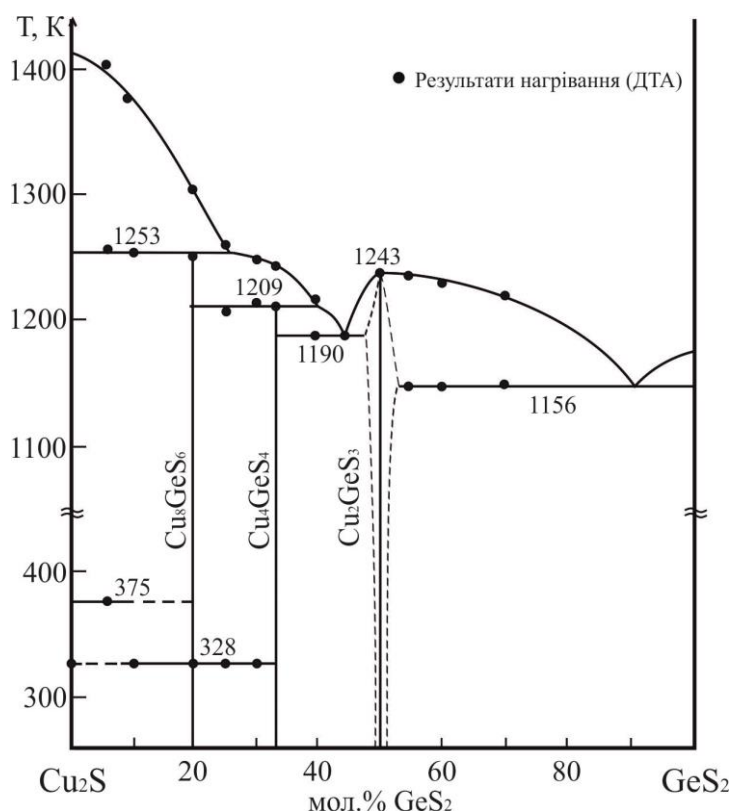


Рис. 1. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$

Незалежно від умов гарту для  $\text{Cu}_2\text{S}$  та  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  фіксуються їх низькотемпературні НТ-модифікації гексагональної (ПГ  $P6_3/mmc$ ) та орторомбічної

(ПГ  $Pmn2_1$ ) сингоній відповідно, які наведені в [2] та [12]. Фазові переходи проявляються згідно даних ДТА при  $\sim 375$  К у  $\text{Cu}_2\text{S}$  та при  $\sim 328$  К у  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ . Підтверджено кристалізацію сполук  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  та  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$  в моноклінній сингонії, ПГ  $Cc$  та ПГ  $P2_1/c$  відповідно.

#### Література:

- [1] Рябцев С. В., Завражнов А. Ю., Березин С. С., Родивилов С. В., Турищев С. Ю., Домашевская Э. П.. Получение и характеристика пленочных образцов  $\text{Cu}_2\text{S}$ . *Журнал конденсированные среды и межфазные границы*. 2016 Т. 18, № 4, С. 545–549.
- [2] Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе : книга / Абрикосов Н. Х. и др. Москва : Наука, 1975. 219 с.
- [3] Цюнь-хуа Лю, Пашинкин А. С., Новосёлова А. В. Исследование системы германий – сера. *Доклады Академии наук СССР*. 1963. Т. 151, № 6. С. 1335–1336.
- [4] Лякишева Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. Т. 3. Москва : Машиностроение, 2000. 872 с.
- [5] Зотова Т. В., Карагодин Ю. А. Исследование характера фазового равновесия в тройных системах  $\text{Cu} - \text{Ge}(\text{Sn}) - \text{S}$  по разрезам  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{Cu}_2\text{S}$  : сб. научн. трудов по проблемам микроэлектроники. Москва: МИЭТ, 1976. С. 174–181.
- [6] Chen X., Onoda M., Wada H., Sato A., Nozaki H., Herbst-Irmer R. Preparation, Electrical Properties, Crystal Structure, and Electronic Structure of  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1999. Vol. 145. P. 204–211.
- [7] Ishii M., Onoda M., Chen Xue-an, Wada H. Vibrational spectra and phase transitions of  $\text{Cu}_8\text{MX}_6$  (M – Si, Ge; X – S, Se) and  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$ . *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 136. P. 403–407.
- [8] Kanafer M., Rivet J., Flahaut J. Étude du système  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ . Surstructure du composé  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ . Transition de phases du composé  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ . *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1973. № 3. P. 859–862.
- [9] Fiorentini Potenza M., Elli M., Cambi L. Solfogermanati cuprozi. *Atti Acad. naz. Lincei-Rend. Sc. fis. mat. e nat.* 1962. Vol. 32, № 2. P. 185–191.
- [10] Alverdiyev I. J. Refinement of phase diagram in the  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$  system chemical problems. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. № 3. P. 17.
- [11] Babanly M. B., Yusibov Y. A., Abishev V. T. Ternary Chalcogenides Based on Copper and Silver. Baku : BSU Publisher, 1993. 341 p.
- [12] Onoda M., Chen X. A., Kato K., Sato A., Wada H. Structure refinement of  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  using X-ray diffraction data from a multiple-twinned crystal. *Acta Crystallographica. Section B*. 1999. Vol. 55. P. 721–725.
- [13] Gulay L. D., Parasyuk O. V., Romanyuk Y. E. Preparation and crystal structure of the  $\text{Cu}_9\text{GeS}_{6-x}$  ( $x = 0.579$ ) compound. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 333. P. 109–112.
- [14] Chalbaud L. M., Diaz de Delgado G., Delgado J. M., Mora A. E., Sagredo V. Synthesis and single-crystal structural study of  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ . *Materials Research Bulletin*. 1997. Vol. 32, № 10. P. 1371–1376.