

1,5 раза. Пленка ФТ-ФП при снижении содержания серебра в 7,5 раз позволяет достигнуть вдвое большую светочувствительность по сравнению с серийно выпускаемой пленкой ФТ-41.

ЛИТЕРАТУРА

1. Биктимиров Р. С., Браницкий Г. А., Виноградова Г. Г. и др. Способ изготовления высококонтрастных мелкозернистых галогенсеребряных фототехнических материалов. А. с. 734594 СССР.— Оpubл. в Б. И., 1980, № 18, с. 239.
2. Ажар Г. В., Гаевская Т. В., Капариха А. В.— В сб.: Всесоюз. конференция по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации: Тез. докл. Минск, 1981, с. 288.

Поступила в редакцию
08.04.82.

НИИ ФХП

УДК 539.219.3+541.16

И. И. ПОКРОВСКИЙ, Н. Ф. ЛУГАКОВ

САМОДИФФУЗИЯ МЕДИ В ТИОАРСЕНИТЕ МЕДИ (I)

В системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ образуется двойной сульфид меди и мышьяка $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ [1, 2], который следует рассматривать как тиоарсенит меди (I) Cu_3AsS_3 [3]. Он встречается в природе в виде минерала теннантита кубической структуры [4—6] и может быть синтезирован из элементов. Исследования показали, что состав теннантита и сходных с ним по структуре минералов [4, 7] лучше передается формулой $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ($\equiv 4\text{Cu}_3\text{AsS}_3$). Согласно диаграмме состояния тройной системы $\text{Cu} - \text{As} - \text{S}$ [8], это соединение имеет довольно широкую область составов, для которых предложена обобщенная формула $\text{Cu}_{12+x}\text{As}_4+y\text{S}_{13}$, где $0 \leq x \leq 1,72$ и $0 \leq y \leq 0,08$.

В продолжение исследований дефектной структуры и электрических свойств двойных сульфидов меди и элементов V группы периодической системы [9, 10] нами изучена самодиффузия меди в тиоарсените меди состава $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$.

Поликристаллические образцы $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ были синтезированы из элементов особой чистоты, взятых в стехиометрических количествах, в кварцевых ампулах, откачанных и запаянных при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-3}$ тор, при температуре около 720°C . Рентгенограммы полученных образцов идентичны найденным ранее [1, 5, 6] для минерала теннантита кубической структуры. Методом дифференциально-термического анализа зафиксирован единственный эндозффект при 663°C , отвечающий плавлению теннантита, в согласии с литературными данными [1, 8]. Найдено, что удельная электропроводность образцов составляет $320 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C и слабо уменьшается с повышением температуры. Величина термоэ. д. с. положительна относительно меди и изменяется от 110 до $180 \text{ мкВ} \cdot \text{град}^{-1}$ в интервале температур $20-450^\circ\text{C}$.

Самодиффузия меди исследовалась методом интегрального остатка [11] при помощи радиоактивного изотопа меди Cu^{64} (β^- , β^+ -излучатель с $t_{1/2} = 12,88$ ч). Источники диффузии наносили в виде тонкого слоя на одну из сторон образцов из раствора $\text{Cu}^{64}(\text{NO}_3)_2$ высокой удельной активности или напылением радиоактивной меди в вакууме. Диффузионный отжиг образцов проводился в стеклянных ампулах, запаянных при остаточном давлении $10^{-2}-10^{-3}$ тор. Все образцы подвергались предварительному отжигу в вакууме при температуре 400°C в течение 100 ч. Остальные подробности эксперимента описаны ранее [9].

Послойный радиометрический анализ образцов после диффузионных отжигов показал, что распределение изотопа Cu^{64} при всех исследованных температурах отвечало условиям диффузии из бесконечно тонкого слоя в полуограниченное пространство. На рис. 1 приведена зависимость логарифма $\left(1 + \frac{1}{\mu} \frac{\Delta J}{\Delta x}\right)$ от квадрата глубины снятого слоя x^2 (μ — линей-

ный коэффициент поглощения излучения Cu^{64} , I — интегральная радиоактивность и Δx — толщина снятого слоя [11]). Коэффициенты самодиффузии рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{1}{2,303 \cdot \lg \alpha \cdot 4 \cdot t}, \quad (1)$$

где $\lg \alpha$ — тангенс угла наклона, найденный из графиков рис. 1; D — коэффициент самодиффузии и t — продолжительность диффузионного отжига. Относительная средняя квадратичная ошибка в определении D составляла около 10%. Методом автордиографии нами не обнаружено преимущественной диффузии меди по границам зерен или другим неоднородностям структуры образцов $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$. В исследованном интервале температур 200—450 °C коэффициенты самодиффузии составляют величины порядка 10^{-8} — 10^{-6} $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и, следовательно, относятся к объемной диффузии меди в кристаллической решетке тиноарсенита. Рассчитанная методом наименьших квадратов температурная зависимость коэффициента самодиффузии меди (рис. 2) выражается уравнением

$$D = (1,95 \pm 1,00) \cdot 10^{-3} \exp [(-9830 \pm 480)/RT] \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (2)$$

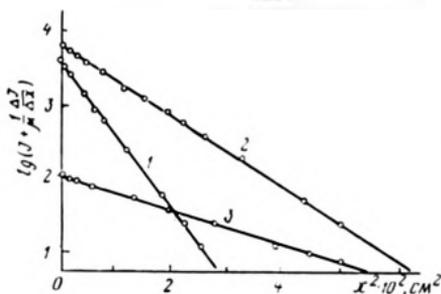


Рис. 1. Зависимость $\lg \left(I + \frac{1}{\mu} \frac{\Delta I}{\Delta x} \right)$ от x^2 для нескольких образцов тиноарсенита меди после диффузионного отжига:

1 — 204 °C, 5 ч; 2 — 252 °C, 5 ч; 3 — 400 °C, 1 ч

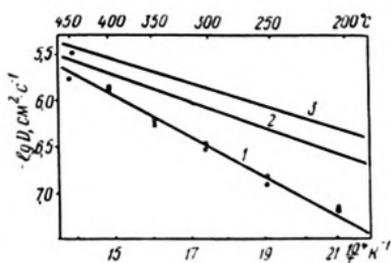


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии меди в тиноарсените меди (теннантите) (1), тетраэдрите (2) и виттихените (3)

Для сравнения на рис. 2 показана также температурная зависимость для самодиффузии меди в двух других двойных сульфидах — тетраэдрите [9] и виттихените [10]. Тетраэдрит (тиноантимонит меди (I)) — сурьмяный аналог теннантита, изоструктурный с ним и образующий твердые растворы [4, 7]. Виттихенит — двойной сульфид меди (I) и висмута (III) (Cu_3BiS_5), имеющий выше 160 °C ромбическую структуру [13]. По данным рентгеноструктурных исследований [12, 13], в кристаллических решетках обоих соединений при повышенных температурах катионы меди находятся в подвижном состоянии.

Как следует из рис. 2, в ряду этих соединений, имеющих общую приблизительную формулу $\text{Cu}_3\text{ЭS}_5$ (где Э — As, Sb и Bi), в интервале температур 200—450 °C коэффициенты самодиффузии меди возрастают, а величина энергии активации уменьшается (от 41,2 до 24,0 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) при переходе от мышьяка к висмуту. Для всех трех соединений радионуклонные измерения коэффициентов самодиффузии указывают на значительную разупорядоченность подрешеток, образованных катионами меди. При переходе от теннантита к виттихениту эта разупорядоченность, следовательно, усиливается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cambi L., Elli M. — *Chim. e l'Ind.*, 1967, v. 49, № 6, p. 606.
2. Wernick J. H., Benson K. E. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, v. 3, № 12, p. 157.

