

УДК 548.736.3

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ
 $Cu_{1,70}Zn_{0,05}Te$ **Ю.Г. АСАДОВ, К.М. ДЖАФАРОВ, А.Г. БАБАЕВ,**
Ф.Ю. АСАДОВ, С.С. ГАМИДОВА*Институт Физики АН Азербайджана,*
Баку, 370143, пр. Г. Джавида, 33.
(Поступило 22.06.95)

В данной работе высокотемпературным рентгенодифрактометрическим методом изучены структурные фазовые превращения в кристаллах $Cu_{1,70}Zn_{0,05}Te$. Показано, что гексагональная фаза кристалла $Cu_{1,70}Zn_{0,05}Te$, состоящего при комнатной температуре из ромбической (с параметрами $a=7,322$, $b=22,262$, $c=36,353$ Å) и гексагональной (с параметрами $a=4,156$, $c=21,594$ Å) фаз, при температуре 643К превращается в новую гексагональную фазу с параметрами $a=8,357$, $c=10,852$ Å, а при температуре 873К гексагональная и ромбическая фазы превращаются в ГЦК фазу с параметром $a=6,066$ Å.

В работе [1] высокотемпературным дифрактометрическим методом исследовались структурные превращения в $Cu_{1,75}Te$ и было показано, что слоистый монокристалл, кристаллизующийся в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки $a=4,17$, $c=21,65$ Å [2], при 620К с сокращенным в три раза параметром c , превращается в так называемую фазу Новотного с параметрами решетки $a=4,240$, $c=7,344$ Å. При продолжении нагрева до 698К, фаза Новотного полностью превращается в ГЦК фазу с параметром решетки $a=6,096$ Å.

В работе [3] на образце $Cu_{1,75}Te$, состоящем из 66,66 мол.% Cu и 15 мол.% изоморфно замещенных атомов Zn, показано, что монокристаллы состава $Cu_{1,55}Zn_{0,20}Te$ при комнатной температуре двухфазны: гексагональная фаза с параметрами решетки $a=8,304$, $c=21,574$ Å соответствует структуре состава $Cu_{1,80}Te$, и ромбическая фаза с параметрами решетки $a=7,319$, $b=22,236$, $c=36,458$ Å, которые идентичны па-

раметрам решетки состава 33,63 мол.% *Te* [4]. Обе эти фазы при 785К превращаются в единую ГЦК фазу с параметром решетки $a=6,145\text{ \AA}$.

В данной работе приводятся результаты температурнодифрактометрических исследований в монокристалле $\text{Cu}_{1,70}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$. Условия синтеза и выращивания монокристаллов не отличались от условий получения образца $\text{Cu}_{1,55}\text{Zn}_{0,20}\text{Te}$, которые подробно изложены в [3].

Часть дифракционных линий порошкограммы синтезированного образца $\text{Cu}_{1,70}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$, как показано в таблице 1, индуцируются на основе гексагональной решетки с параметрами $a=4,156$, $c=21,59\text{ \AA}$, соответствующими параметрам решетки $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$, структура которого расшифрована в [2], а вторая часть линий индуцируется на основе ромбической решетки с параметрами $a=7,321$, $b=22,371$, $c=36,232\text{ \AA}$, соответствующими параметрам решетки состава 33,63 мол.% *Te* [4].

Высокотемпературные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 с температурной приставкой УРВТ-2000. В экспериментах ошибка определения углов отражений не превышала величины $\Delta\beta=\pm 1$.

От естественной поверхности (00) слоистого образца $\text{Cu}_{1,70}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$, при комнатной температуре в интервале углов $10 \leq 2\theta \leq 80^\circ$, зафиксировано восемь дифракционных отражений, пять из которых с индексами (008), (009), (00.10), (00.12) и (00.15) принадлежат гексагональной фазе, а три с индексами (1.10.10), (475) и (4.8.10) принадлежат ромбической фазе (см. табл.2).

После записи дифракционных отражений при комнатной температуре включалась нагревательная печь и через каждые 100К проводились контрольные записи. Отметим, что до температуры 573К в числах и интенсивностях дифракционных отражений изменений не происходит. Как показано в табл.2 при 634К в прежнем интервале углов фиксируются пять дифракционных отражений, т.е. нечетные отражения (009) и (0015) гексагональной фазы и отражения от плоскости (4.8.10) ромбической фазы исчезают. Если оставшиеся индексы четных отражений от гексагональной фазы сократить в два раза, то плоскости отражений (008), (00.10) и (00.12) станут (004), (005), (006), соответственно. Параметр решеток, рассчитанные по этим отражениям будут $a=8,357$, $c=10,852\text{ \AA}$, которые обнаружены в [4] для состава 35,3 мол.% *Te*.

Если продолжить нагрев, при 873К все дифракционные отражения, принадлежащие гексагональной и ромбической фазе, исчезают, и в прежнем интервале углов фиксируется одно новое отражение, принадлежащее высокотемпературной ГЦК фазе с параметром решетки

Таблица 1.

Порошковая диаграмма $\text{Cu}_{1,70}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$
 CuK_α - излучение, режим: 34 кВ, 13 мА.

2θ	$d(\text{эксп.})$ ° Å	гексагональн.		ромбическая	
		$d(\text{расч.})$, Å	hkl	$d(\text{расч.})$, Å	hkl
12°20'	7,1778	-	-	7,1758	101
16°26'	5,3947	5,3986	004	-	-
22°24'	3,9696	-	-	3,9646	127
22°38'	3,6142	-	-	3,6109	210
24°44'	3,6007	3,5991	100, 006	-	-
26°27'	3,3708	-	-	3,3703	155
27°38'	3,2282	3,2295	103	3,2294	232
28°33'	3,1287	-	-	3,1294	072
33°11'	2,6992	2,6993	008	2,6990	254
35°16'	2,5442	-	-	2,5430	177
37°31'	2,3991	2,3994	009	2,3989	270
38°12'	2,3561	-	-	2,3567	304
41°40'	2,1679	2,1656	108	2,1669	327
41°50'	2,1594	2,1594	00.10	-	-
43°20'	2,0880	2,0850	110	2,0882	0.10.6
45°18'	2,0018	2,0021	109	-	-
49°38'	1,8377	-	-	1,8376	1.10.10
50°44'	1,7996	1,7995	200, 00.12	-	-
59°38'	1,5502	1,5425	00.14	1,5493	475
64°42'	1,4407	1,4441	209	1,4410	523
64°47'	1,4393	1,4396	00.15	-	-
66°10'	1,4122	1,4118	4.10.	1,4116	526
66°18'	1,4095	-	-	1,4095	4.8.10
69°10'	1,3582	1,3542	212, 00.16	1,3577	562
70°28'	1,3363	-	-	1,3363	549
74°40'	1,2711	1,2703	216, 00.17	-	-
76°30'	1,2452	1,2488	217	1,2458	588
79°10'	1,2098	1,2019	300, 00.18	-	-
85°13'	1,1389	1,1419	306, 00.19	1,1388	670
90°26'	1,0861	-	-	1,8599	694
	гексагональная		ромбическая		
	$a=4,156 \text{ Å}$ $c=21,594 \text{ Å}$		$a=7,319 \text{ Å}$ $b=22,236 \text{ Å}$ $c=36,458 \text{ Å}$		

Таблица 2.

Расчет дифрактограмм кристалла $Cu_{1,70}Zn_{0,05}Te$, записанных при различных температурах

2θ	d (эксп.) Å	гексагональная		ромбическая		температура Т, К
		d (расч.), Å	hkl	d (расч.), Å	hkl	
33°11'	2,6992	2,6992	008	-	-	293
37°31'	2,3991	2,3992	009	-	-	
41°50'	2,1594	2,1593	00.10	-	-	
49°36'	1,8377	-	-	1,8376	-	
50°44'	1,7995	1,7993	200, 00.12	-	475	
59°38'	1,5502	-	-	1,5493	-	
64°47'	1,4393	1,4395	00.15	-	4.8.10	
66°18'	1,4096	-	-	1,4095	-	
33°01'	2,7116	2,7131	004	-	-	673
41°36'	2,1710	2,1704	005	-	-	
49°28'	1,8425	-	-	1,8376	1.10.10	
50°26'	1,8092	1,8087	400, 006	-	-	
59°23'	1,5567	-	-	1,5493	475	
49°52'	1,8289	1,8289	311	-	-	873

$a=6,0658 \text{ \AA}$. При охлаждении кристалл в обратной последовательности возвращается в первоначальное состояние.

Параметр a элементарной ячейки гексагональной фазы в функции температуры рассчитан по отражениям (200), параметр c - по отражениям (00 l), а параметры элементарной ячейки a , b и c ромбической фазы рассчитаны по отражениям (1.10.10), (475) и (2.8.10), результаты которых представлены графически на рисунке.

Как видно из рисунка, параметры a и c гексагональной фазы и параметр a ромбической фазы в интервале температур 293-573 К растут линейно, а параметр b ромбической фазы, начиная с 373 К, линейно уменьшается и параметр c , начиная с этой температуры линейно растет (в пределах ошибки эксперимента).

При температуре выше 573 К из серии отражений от плоскостей типа (00 l) гексагональной фазы исчезают отражения, где $l \neq 2n$. Параметр a и c , рассчитанные по оставшимся отражениям (00 l), где $l=2n$, изменяются скачком. Если принять (200) \rightarrow (400) и оставшиеся отражения от плоскостей (008), (00.10) и (00.12) сократить в два раза, то параметры рассчитанные по отражениям (004), (005) и (006) будут

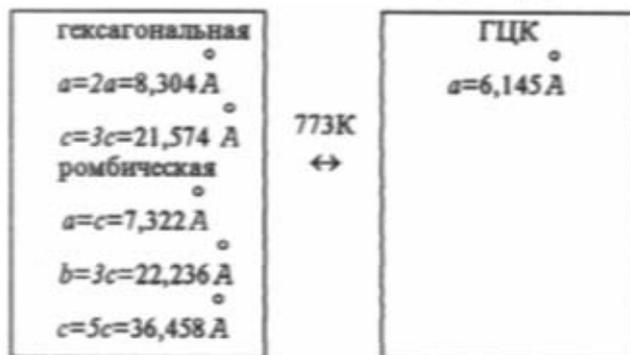
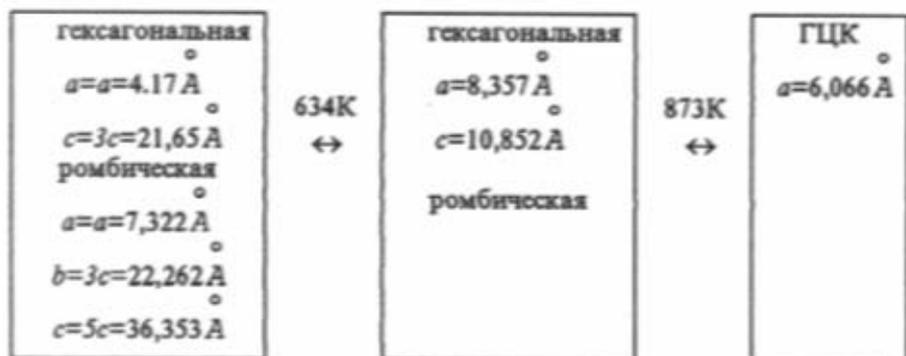
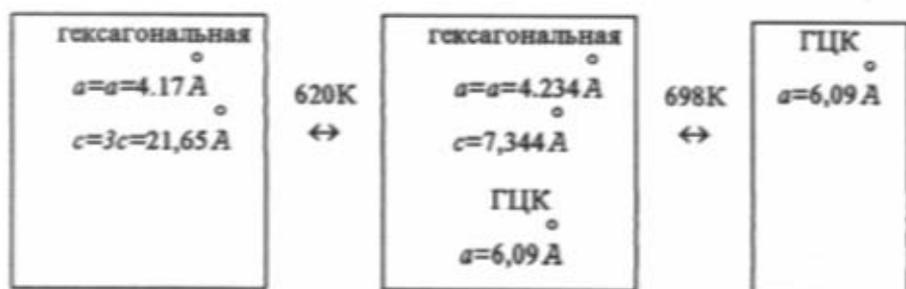


Схема. Структурные превращения в кристаллах $Cu_{1.75}Te$, $Cu_{1.70}Zn_{0.05}Te$, $Cu_{1.55}Zn_{0.20}Te$.

$a=8.357$ и $c=10.852 \text{ \AA}$, которые совпадают с параметрами решетки, приведенными в [4] для состава 35,3 мол.% Te .

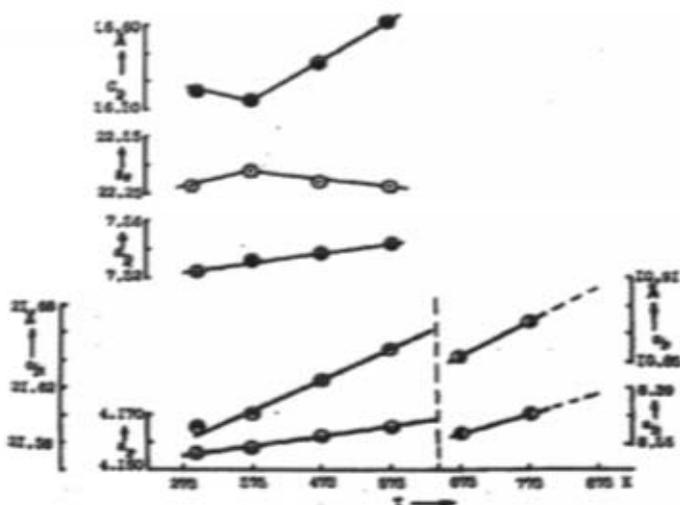


Рис. Температурные зависимости постоянных решетки a , b и c кристаллов $Cu_{1.70}Zn_{0.05}Te$.

- параметры a , b и c ромбической фазы,
- параметры a и c гексагональной фазы.

Известно, что для $Cu_{2-x}Te$, как и для других халькогенидов меди, характерен недостаток атомов металла. В этих нестехиометрических соединениях каркас решетки образуют анионы S^{2-} , Se^{2-} и Te^{2-} , а катионы Cu^{I+} (ионный радиус 0,98) и Cu^{2+} (0,80) статически распределяются в тетраэдрических или октаэдрических пустотах между двумя плотноупакованными слоями халькогена.

В зависимости от x и температуры, в структуре происходят отклонения в степени упорядочения атомов металла, вакансии и размерах сверхструктуры, соответствующие различным формам упаковки дефектных слоев.

В $Cu_{1.75}Te$, в результате изоморфного замещения части атомов Cu атомами Zn^{2+} (0,83) полученный образец при комнатной температуре становится двухфазным и, как показано на схеме, это замещение сильно влияет на стабильность структуры отдельных фаз и температуры превращения.

Литература

1. Асадов Ю.Г., Гасымов Г.Б., Джафаров К.М., Рустамова Л.В. Кристаллография, 1991, т.36, вып. 1, с.147-151.
2. Баранова Р.В. Кристаллография, 1968, т.13, с.803-808.

3. Asadov Yu.G., Džafarov K.M., Gasyimov G.B., Babayev A.G. Неорганические материалы, 1992, т.28, №3, с.531-535.

4. Blachnik R., Lasioche M., Walbrecht V. J.Solid State Chemistry, 1983, v.48, p.431-438.

Yu.G. Əsədov, K.M. Cəfərov, O.G. Babayev, F.Yu. Əsədov,
S.S. Həmidova

$Cu_{1.7}Zn_{0.05}Te$ KRİSTALLARINDA STRUKTUR ÇEVRİLMƏLƏRİ

Təqdim olunan işdə yüksəktemperaturlu rentgendifraktometrik metodla $Cu_{1.7}Zn_{0.05}Te$ kristalındakı faza çevrilmələri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, otaq temperaturunda iki (parametrləri $a=7,322$, $b=22,262$, $c=36,353$ Å olan rombik və parametrləri $a=4,156$, $c=21,594$ Å olan hekşaşonal) fazadan ibarət olan $Cu_{1.7}Zn_{0.05}Te$ kristalının hekşaşonal fazası 634K temperaturunda parametrləri $a=8,357$, $c=10,352$ Å olan yeni hekşaşonal fazaya çevrilir; 873K temperaturda isə hekşaşonal və rombik fazalar parametri $a=6,066$ Å olan üzünə mərkəzləşmiş kub (ÜMK) fazasına çevrilir.

Yu.G. Asadov, K.M. Djafarov, A.G. Babayev, F.Yu. Asadov,
S.S. Gamidova

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN $Cu_{1.7}Zn_{0.05}Te$ CRYSTALS

In the present paper the phase structural transformations in $Cu_{1.7}Zn_{0.05}Te$ crystals are investigated by high-temperature X-ray diffraction method. It is shown that the hexagonal phase of considered crystals, consisting of orthorhombic phase with parameters $a=7,322$, $b=22,262$, $c=36,353$ Å and hexagonal phase with parameters $a=4,156$, $c=21,594$ Å at room temperature, transforms into new hexagonal phase with parameters at 634K. The hexagonal and orthorhombic phases transform into FCC phase with parameter $a=6,066$ Å at 873K.