

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В $\text{Cu}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$

Ю.Г. АСАДОВ, К.М. ДЖАФАРОВ, Ф.Ю. АСАДОВ, С.С. ГАМИДОВА

Институт Физики АН Азербайджана,
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

Температурно-дифрактометрическим методом в монокристалле $\text{Cu}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ исследовались структурные фазовые превращения. Показано, что кристаллы $\text{Cu}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ при комнатной температуре двухфазные - гексагональная фаза с параметрами решетки $a=8,732$, $c=21,589$ Å и орторомбическая с параметрами решетки $a=7,325$, $b=22,255$, $c=36,331$ Å при 748 К превращаются в кубическую фазу с параметром $a=6,0681$ Å.

Методами ДТА и электронографии в [1] показано, что $\text{Cu}_{1,95}\text{Te}$ при комнатной температуре состоит из смеси ромбоэдрической α_I - и ромбической α_{II} -фаз; α_I -фаза является сверхструктурой базисной ГЦК фазы с параметром решетки $a=6,1$ Å, а α_{II} -фаза - сверхструктурой гексагональной фазы с параметрами решетки $a=4,3$, $c=7,4$ Å, подобно фазе Новотного [2] и модулированной вдоль оси c . Сверхструктурная α_{II} -фаза имеет параметры решетки $a=2a_I$, $b=2a_I$ и $c=nc_I$, где $n=2, 4, 5$. Установлено, что α_I -фаза образуется только после цикла нагрева и охлаждения и при комнатной температуре постепенно переходит в α_{II} -фазу.

При 448 К α_{II} -фаза, а при 548 К α_I -фаза переходит в новую ромбическую β -фазу, являющуюся сверхструктурой модулированной α_{II} -фазы с параметрами $2c_I$. Ромбическая β -фаза при 593 К превращается в модулированную ромбическую γ -модификацию с параметрами решетки $a=2a_I$, $b=a_I$ и $c=nc_I$, где $2 < n < 14$.

При 638 К все сверхструктурные отражения исчезают, и таким образом структура становится гексагональной (δ -фаза) с параметрами решетки первой сверхструктуры.

При 848 К δ -фаза превращается в α -ГЦК фазу с параметрами решетки $a=6,1$ Å, т.е. с такой же, как и у исходной структуры α_I -фазы.

В данной работе исследовалось влияние частичного изоморфного замещения атомов меди атомами цинка в $\text{Cu}_{1,95}\text{Te}$, т.е. $\text{Cu}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ на структурные свойства.

Методика, использованная для синтеза и выращивания монокристаллов, подробно изложена в [3].

Исследования проводились на дифрактометре ДРОН-4М с температурной приставкой УРТВ-2000 (CuK_α -излучение). Ошибка определения дифракционных углов не превышала $0,02^\circ$.

Из кристаллического слитка $\text{Cu}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ изготавливали плоские образцы размерами $4 \times 4 \times 2$ мм с произвольной ориентацией. Зафиксированные от этих образцов, при комнатной температуре в интервале углов $10 < 2\theta < 100^\circ$, десять дифракционных отражений (см. табл.1) разделяются на две системы: отражения, принадлежащие фазе с гексагональной решеткой с параметрами $a=8,732$, $c=21,589$ Å, близкими к параметрам элементарной ячейки состава $\text{Cu}_{1,95}\text{Te}$ [4], и отражения от решетки ромбической фазы с параметрами $a=7,325$, $b=22,255$, $c=36,331$ Å, которые предложены в [5] для состава 33,63 мол.% Te.

После записи дифракционных отражений при комнатной температуре включалась температурная приставка

Таблица 1
Межплоскостные расстояния (Å) и индексы отражений ($h k l$)
кристалла $\text{Cu}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$

Т(эксп.)=300 К

$d_{\text{эксп.}}$ Å	I/I_0	$d_{\text{расч.}}$ Å		$h k l$	
		Гексагональная	Ромбическая		
2.3986	31	2.3989	2.3989	009	270
2.3896	73	-	2.3891	-	186
1.8049	18	1.8053	1.8055	219	420
1.7987	43	1.7990	1.7967	0012	422
1.7584	12	1.7574	1.7577	403	433
1.5961	11	-	1.5956	-	399
1.4754	13	-	1.4765	-	479
1.4480	15	1.4482	1.4490	416	488
1.4393	100	1.4393	-	0015	-
1.4369	72	1.4368	1.4361	501	530

УРТВ-2000, и запись производилась через каждые 100 К. Перед началом записи температура образца поддерживалась постоянной в течении 30 мин.

Таблица 2
Межплоскостные расстояния (Å) и индексы отражений ($h k l$)
кристалла $\text{Cu}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$

Т(эксп.)=773 К

$d_{\text{эксп.}}$ Å	I/I_0	$d_{\text{расч.}}$ Å		$h k l$
		Кубическая		
2.0228	10	2.0227	300,221	
1.8289	100	1.8296	311	
1.4308	17	1.4303	330,411	

В интервале 300-473 К существенных изменений в дифракционной картине не происходит. Как показано, при 573 К (рис. 1), в прежнем интервале углов фиксируется пять отражений, из которых отражение от плоскости (0 0 15) принадлежит только гексагональной решетке, а (1 8 6) и (3 3 9)-ромбической, оставшиеся два отражения принадлежат гексагональной и ромбическим фазам, т.е. на отражения (2 1 9) и (0 0 12) от гексагональной решетки наложены отражения (4 2 0) и (4 2 2) от ромбической решетки, соответственно. Как видно из рис. 1, исчезающие при 573 К отражения при 673 вновь появляются. При 773 К все дифракционные отражения, принадлежащие гексагональной и ромбоэдрической фазам, исчезают и в прежнем интервале углов фиксируются три отражения от

плоскостей (3 0 0), (3 1 1) и (3 3 0), принадлежащих высокотемпературной примитивной кубической решетке с параметром $a=6,068 \text{ \AA}$ (табл. 2).

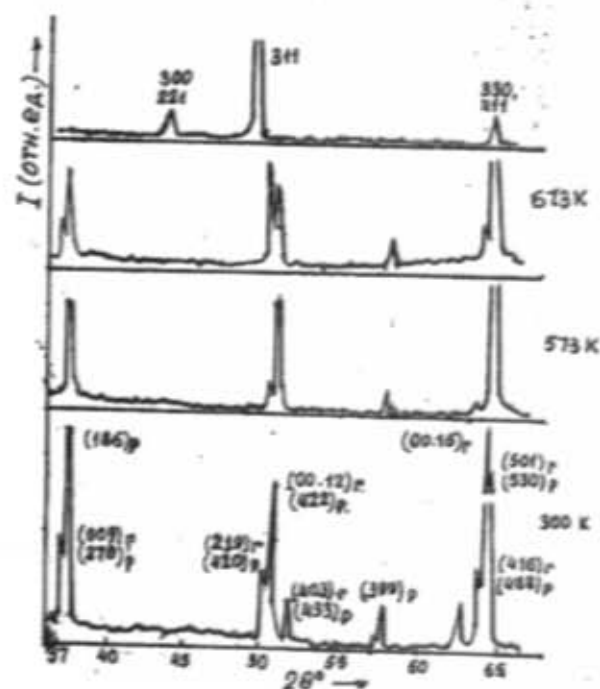


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$

По изменениям интенсивности тех структурно-чувствительных дифракционных отражений, которые исчезают при структурных превращениях, была уточнена температура превращения в $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ и установлено, что при $748 \pm 1 \text{ K}$ ромбическая и гексагональная фазы превращаются в примитивную кубическую фазу.

На рис.2 представлена зависимость параметров элементарных ячеек гексагональной и ромбической фаз от температуры. Как видно, параметры решетки гексагональной и параметр a ромбической фаз в зависимости от температуры растут линейно. При этом параметр c ромбической решетки сокращается и при температуре 573 K, где из 10 отражений 5 исчезают (см. рис. 1), становится минимальным, а с появлением этих отражений при 673 K, значение параметра c растет. Параметр b ведет себя противоположно параметру c , т.е. при минимальном значении параметра c , параметр b достигает максимального значения. Это anomalous поведение параметров b и c элементарной ячейки ромбической фазы обнаружено в $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ [6]. Такое поведение параметров элементарной ячейки ромбической фазы объясняется упорядочением и разупорядочением, а также позиционным перераспределением катионов Cu^{1+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} в решетке.

Интересно отметить, что при комнатной температуре $\text{Cu}_{1.95}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ двухфазные, т.е. $\text{Cu}_{1.95}\text{Te}$ состоит из ромбической и ромбической, а $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ - ромбической и гексагональной фаз. В образце $\text{Cu}_{1.95}\text{Te}$, как отмечено в [2], α_1 -ромбическая фаза при 548 K, а α_{11} -ромбическая фаза при 448 K, превращаются в

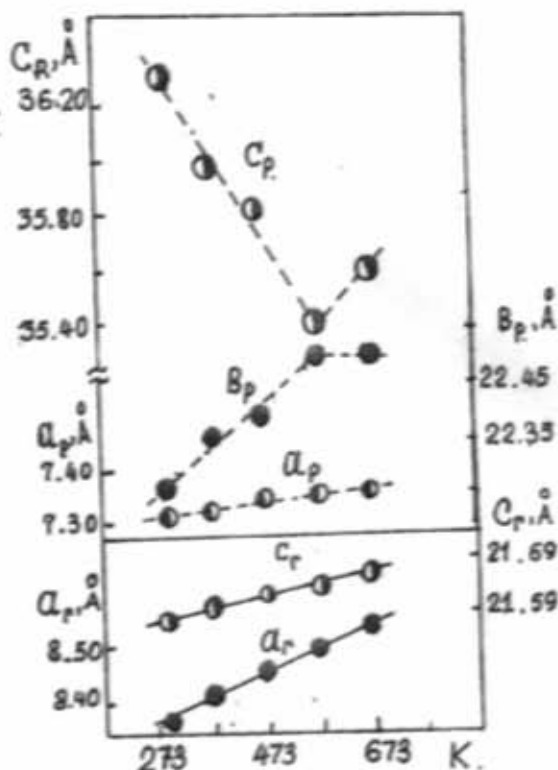


Рис. 2. Температурные зависимости параметров элементарных ячеек ромбической и гексагональной фазы $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$.

β -ромбическую фазу. Ромбическая β -фаза при 593 K превращается в новую ромбическую γ -фазу, а при 638 K γ -фаза превращается в гексагональную δ -фазу, и в свою очередь δ -фаза при 848 K превращается в α -ГЦК фазу. Параметры элементарной ячейки каждой α_{11} , β и γ -ромбической фазы являются кратными параметрам $a=4,3$ и $c=7,4 \text{ \AA}$ решетки гексагональной фазы.

Авторы считают, что α_{11} -ромбическая фаза является сверхструктурой ГЦК, а ромбическая α_1 -фаза - сверхструктурой гексагональной фазы.

В кристалле $\text{Cu}_{1.95}\text{Te}$ при замещении определенной части атомов Cu атомами Zn, т.е. в $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ низкотемпературная сверхструктурная ромбическая фаза с параметрами $a \approx a_z$, $b \approx 3c_z$, $c \approx 5c_z$ и гексагональная фаза с параметрами $a \approx 2a_z$, $c \approx 3c_z$ ($a=4,245$, $c=7,289 \text{ \AA}$ - параметры гексагональной фазы Новотного) стабилизируются до температуры $T=748 \text{ K}$. Выше этой температуры ромбическая и гексагональная фазы превращаются в примитивную кубическую фазу.

Выводы

Высокотемпературная примитивная кубическая модификация $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ ниже 748 K, превращается в сверхструктурную ромбическую и гексагональную модификацию, с позиционным упорядочением катионов Cu^{1+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и вакансий.

- [1] *N. Vourourtris, C. Manolikas. Phys. Stat. Sol. A* 1989, v. 111, p. 491.
- [2] *H. Nowotny. Z. Metallforsch.*, 1946, v. 37, p. 40.
- [3] *Ю.Г. Асадов, К.М. Джафаров, Г.Б. Гасымов, А.Г. Бабаев. Неорганические материалы*, 1992, т. 28, № 3, с. 531.
- [4] *Р.В. Баранова. Кристаллография*, 1968, т. 13, вып. 5, с. 803.
- [5] *R. Blachnik, M. Lasocka, U. Walbracht. J. Solid. State. Chem.*, 1983, v. 48, p. 431.
- [6] *Ю.Г. Асадов, К.М. Джафаров, Г.Б. Гасымов, А.Г. Бабаев. Неорганические материалы*, 1993, т. 29, № 3, с. 330.

Y.Q. Əsədov, K.M. Cəfərov, F.Y. Əsədov, S.S. Həmidova

$Cu_{1,90}Zn_{0,05}Te$ KRİSTALINDA STRUKTUR ÇEVİRİLMƏLƏRİ

Təqdim olunan işdə yüksəktemperaturlu rentgendifraktometrik metodla $Cu_{1,90}Zn_{0,05}Te$ kristalındakı faza çevrilmələri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, otaq temperaturunda iki (parametrləri $a=8,732$, $c=21,589$ Å olan heksaqonal və parametrləri $a=7,325$, $b=22,255$, $c=36,331$ Å olan ortorombik) fazadan ibarət olan $Cu_{1,90}Zn_{0,05}Te$ kristalın 748 K-də parametri $a=6,0681$ Å olan sadə kub fazasına çevrilir.

Yu.G. Asadov, K.M. Djafarov, F.Yu. Asadov, S.S. Hamidova

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN $Cu_{1,90}Zn_{0,05}Te$

In the present paper phase structural transformations of $Cu_{1,90}Zn_{0,05}Te$ crystals at high-temperature X-ray diffraction method have been investigated. At the room temperature $Cu_{1,90}Zn_{0,05}Te$ specimen are two-phased, i.e. they consist of an orthorhombic phase with $a=7,325$, $b=22,255$, $c=36,331$ Å and a hexagonal phase with $a=8,732$, $c=21,589$ Å. The hexagonal and orthorhombic phases transform to cubic phase with $a=6,0681$ Å at 748 K.

Дата поступления: 05.11.96

Редактор: Р.Б. Шафиева