

ми $a=7.89$, $b=7.84$, $c=11.02$, соответствующей параметрам анилита Cu_7S_4 . За исключением отражений (011), (211) и (353) орторомбической фазы, остальные 10 отражения индицируются на основе моноклинной решетки с параметрами $a=26.897$, $b=15.745$, $c=13.565$, $\beta=90.13^\circ$, соответствующей фазе юрлита $[Cu_{1.96}S]$. Кроме того, отражения (202), (242), (404), (606) орторомбической и (363), (292), (666), (999) моноклинной фазы, а (111), (311), (222) и (333), принадлежащие высокотемпературной ГЦК фазе юрлита с параметром решетки $a=5.813$ накладываются отражения (211), (332)Ю (422) и (633) орторомбической и (437), (292) и (412.6) моноклинной фазы.

После записи дифракционных отражений при комнатной температуре включали печь и через каждые 50 К производили контрольные записи. При 343 К 13 дифракционных отражений (011) и (353), принадлежащие орторомбической фазе, и слабые отражения (220) и (231), такая принадлежащие орторомбической и накладываются на них отражения (926) и (072), от моноклинной фазы исчезают. Из оставшихся отражений четыре являются наложенными друг на друга отражениями от плоскостей (333), (292), (666) и (999) моноклинной и (111), (311), (222) и (333) (ГЦК)₁ решеток, при от плоскостей (311), (222) и (333) решетки (ГЦК)₂ фазы, наложенные на отражения (437), (292) и (4.12.6.) моноклинной решетки. Температура превращения орторомбической фазы в (ГЦК)₁ фазу равна 3.01 ± 0.5 К.

В процессе дальнейшего повышения температуры образца при 373 К из девяти отражений в прежнем интервале углов фиксируются пять, из которых (111), (222) и (333) принадлежат (ГЦК)₁, а (111) и (333) принадлежат (ГЦК)₂ фазе. Температура превращения моноклинной фазы в (ГЦК)₂ фазу равна 352 ± 0.5 К. Обе (ГЦК)₁ и (ГЦК)₂ фазы сохраняют свою индивидуальность до 773 К. Выше этой температуры отражения от плоскости (111) и (333), принадлежащие (ГЦК)₂ фазе исчезают и в прежнем интервале углов фиксируются три отражения (111), (222) и (333), которые принадлежат (ГЦК)₁ фазе (см. табл.). При обратном охлаждении дифракционная картина последовательно восстанавливается.

На рис. 1 представлена температурная зависимость параметра решетки (ГЦК)₁ и (ГЦК)₂ фаз в интервале 293-973 К, охватывающем структурные превращения: орторомбической \rightarrow (ГЦК)₁, моноклинной \rightarrow (ГЦК)₂ и (ГЦК)₂ \rightarrow (ГЦК)₁. Как видно при превращении орторомбической \rightarrow (ГЦК)₁ и моноклинной \rightarrow (ГЦК)₂ параметр кубических фаз не претерпевает скачка, т.е. кубические фазы играют роль готового зародыша, а при растворении (ГЦК)₂ в

(ГЦК) значения параметра a (ГЦК)₁ фазы скачком увеличивается $\Delta a=0.057$.

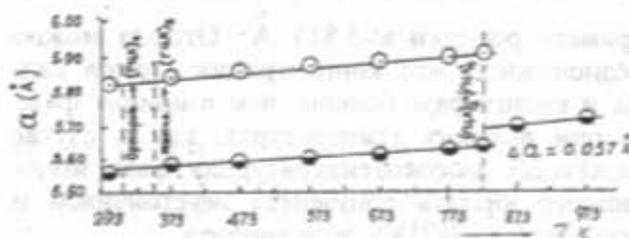


Рис. 1. Температурная зависимость параметра решетки (ГЦК)₁ и (ГЦК)₂ фазы.

- - (ГЦК)₁
- - (ГЦК)₂

На рис. 2 приведены зависимости температуры превращений орторомбической и моноклинной фазы в ГЦК фазу в кристалле $Cu_{1.75}S$ и $Cu_{1.70}M_{0.05}S$ ($M=Cd, Fe, In$). Как видно из рисунка, только при частичном замещении атомов меди в $Cu_{1.75}S$ атомами кадмия температура превращения орторомбической \rightarrow (ГЦК)₁ и моноклинной \rightarrow (ГЦК)₂ понижается и как видно из схемы при комнатной температуре (ГЦК)₂ появляется при замещении атомов Cu атомами кадмия и железа. В случае железа (ГЦК)₂ фаза до

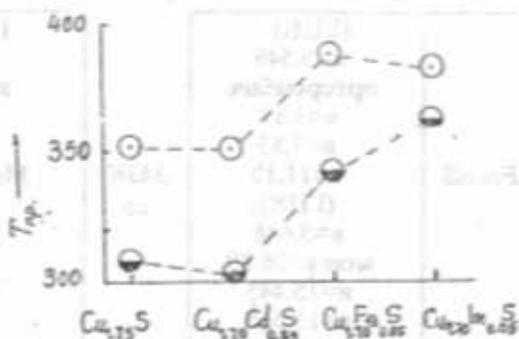


Рис. 2. Зависимость температуры превращений ромбической и моноклинной фазы в ГЦК от состава $Cu_{1.70}M_{0.05}S$ ($M=Cd, In, Fe$).

- - $T_{пр.моноклин} \rightarrow$ ГЦК
- - $T_{пр.орторомб} \rightarrow$ ГЦК

превращения моноклинной фазы в (ГЦК)₂ фазу с повышением температуры растворяется (ГЦК)₁ фазой. В случае кадмия орторомбическая фаза превращается в свою (ГЦК)₁, а моноклинная фаза в свою (ГЦК)₂ фазу и обе (ГЦК)₁ и (ГЦК)₂ сосуществуют до 873 К. При этой температуре (ГЦК)₂ растворяется (ГЦК)₁ фазой.

Известно, что CdS кристаллизуется в кубической структуре с параметром $a=5.892 \text{ \AA}$ и $(\Gamma\text{ЦК})_2$ - фаза метастабильно существующая при комнатной температуре в $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{S}$ имеет параметр решетки $a=5.813 \text{ \AA}$. Отсюда можно предположить, что концентрация атомов кадмия и юрлит фазе больше, чем в анилит фазе. Но при высоких температурах, как в случае $\text{Cu}_{1.70}\text{Fe}_{0.05}\text{S}$, высокотемпературная фаза моноклинного юрлита становится неустойчивой и растворяется в $(\Gamma\text{ЦК})_1$ фазе анилита.

При растворении $(\Gamma\text{ЦК})_2$ фазы $(\Gamma\text{ЦК})_1$ фазе параметр a $(\Gamma\text{ЦК})_1$ фазы как показано на рис.1 изменяется скачком.

Как видно из таблицы, в образце $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{S}$ при комнатной температуре между решетками орторомбической, моноклинной и $(\Gamma\text{ЦК})_1$ фазы существует жесткая кристаллографическая связь, т.е. на дифракционные отражения от плоскостей типа (111) решетки $\Gamma\text{ЦК}$ фазы накладываются отражения от плоскостей типа (202) решетки орторомбической и отражения от плоскостей (333) решетки моноклинной фаз.

$\text{Cu}_{1.75}\text{S}$	<p>$\Gamma\text{ЦК}$ $a=5.542$ орторомбич. $a=7.93$ $b=7.86$ $c=11.02$ моноклин. $a=26.72$ $b=15.66$ $c=13.54$ $\beta=90.13$</p>	308K ↔	<p>$\Gamma\text{ЦК}$ Моноклин</p>	353K ↔	<p>$\Gamma\text{ЦК}$ $a=5.571$</p>		
$\text{Cu}_{1.70}\text{In}_{0.05}\text{S}$	<p>$\Gamma\text{ЦК}$ $a=5.560$ орторомбич. $a=7.89$ $b=7.84$ $c=11.01$ моноклин. $a=26.72$ $b=15.66$ $c=13.53$ $\beta=90.13$</p>	362K ↔	<p>$\Gamma\text{ЦК}$ $a=5.574$ Моноклин</p>	383K ↔	<p>$\Gamma\text{ЦК}$ $a=5.590$</p>		
$\text{Cu}_{1.70}\text{Fe}_{0.05}\text{S}$	<p>$(\Gamma\text{ЦК})_2$ $a=5.549$ орторомбич. $a=7.87$ $b=7.83$ $c=11.12$ $(\Gamma\text{ЦК})_2$ $a=5.648$ мон. $a=26.89$ $b=15.445$ $c=13.565$ $\beta=90.13$</p>	343K ↔	<p>$(\Gamma\text{ЦК})_1$ $a=5.586$ Моноклин</p>	383K ↔	<p>$(\Gamma\text{ЦК})_1$ $a=5.596$</p>		
$\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{S}$	<p>$(\Gamma\text{ЦК})_1$ $a=5.555$ орторомб. $a=7.89$ $b=7.84$ $c=11.02$ $(\Gamma\text{ЦК})_2$ $a=5.813$ моноклин. $a=26.897$ $b=15.745$ $c=13.565$ $\beta=90.13$</p>	301K ↔	<p>$(\Gamma\text{ЦК})_1$ $a=5.565$ $(\Gamma\text{ЦК})_2$ $a=5.815$ Моноклин</p>	352K ↔	<p>$(\Gamma\text{ЦК})_1$ $a=5.576$ $(\Gamma\text{ЦК})_2$ $a=5.825$</p>	873K ↔	<p>$(\Gamma\text{ЦК})_1$ $a=5.664$</p>

Структурные превращения в кристаллах $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$, $\text{Cu}_{1.70}\text{In}_{0.05}\text{S}$, $\text{Cu}_{1.70}\text{Fe}_{0.05}\text{S}$ и $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{S}$. Все расстояния даны в ангстремах

Таблица

Межплоскостные расстояния (и индексы отражения кристалла $Cu_{1.70}Cd_{0.05}S$).

Темп. К	$d_{расп}$ Å	I/I ₀	орторомбич.		моноклинная		(ЦЦК) ₁		(ЦЦК) ₂	
			$d_{расп}$	hkl	$d_{расп}$	hkl	$d_{расп}$	hkl	$d_{расп}$	hkl
293	6.386	36	6.386	011						
	3.356	11	3.356	211					3.356	111
	3.209	100	3.207	202,022	3.198	333	3.208	111		
	2.754	10	2.759	220,004	2.756	926				
	2.688	22	2.687	203	2.690	10.00				
	2.138	14	2.137	231	2.135	0.72				
	1.754	52	1.757	332	1.754	437			1.753	311
	1.678	39	1.678	422,242	1.681	292	1.675	311	1.678	222
	1.604	35	1.603	404,044	1.599	666,393	1.604	222		
	1.284	26	1.284	353						
	1.136	7	1.145	362,624	1.144	4.7.10				
	1.117	32	1.119	633	1.119	4.12.6			1.119	333
	1.069	97	1.069	606,642	1.069	999	1.069	333		
343	3.357	62							3.357	111
	3.213	100				333	3.213	111		
	2.694	14				10.0.0				
	1.769	57				437			1.754	311
	1.681	42				292,218		311	1.679	222
	1.607	60				666,393	1.607	222		
	1.137	6				47.10				
	1.119	22				4.12.6			1.119	333
1.071	78				999	1.071	333			
393	3.364	39							3.364	111
	3.219	100					3.219			
	1.610	67					1.610			
	1.122	4							1.121	333
1.073	68					1.073				
873	3.269	100					3.269	111		
	1.635	60					1.635	222		
	1.090	58					1.090	333		

1. М.А.Гезалов, Г.Б.Гасымов, Ю.Г.Асадов, Г.Г.Гусейнов, Н.В.Белов. Кристаллография, 1979, том 24, вып. 6, с. 1223-1229.
2. D.I.Ismailov, Y.G.Asadov, G.B.Gasumov. Cryst. Res. Technol., 22, 1987, 12, pp. 1459-1470.
3. К.М.Джафаров, Г.Б.Гасымов, Ю.Г.Асадов. Изв. АН Азерб. ССР, 1985, т.6, № 1, с.72-76.

ƏSƏDOV Y.Q., VƏLİYEV R.B., ƏSƏDOV F.Y.,
HƏMİDOVA S.S. CƏFƏROV Q.M.

$Cu_{1.70}Cd_{0.05}S$ MONOKRİSTALLARINDA STRUKTUR ÇEVİRİLMƏLƏRİ

$Cu_{1.70}Cd_{0.05}S$ kristallarında mis atomlarının qismən kadmium atomları ilə əvəz edilməsinin struktura və faza keçidi temperaturlarına tə'siri yüksəktemperaturlu rentgendifraktometrik metodla tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki, $Cu_{1.70}Cd_{0.05}S$ kristalları otaq temperaturunda ortorombik (anilit), monoklin (yurlit) fazalardan və onların qəfəs sabitləri və metal atomlarının konsentrasiyası ilə fərqlənən metastabil (ÜMK)₁ (üzünə mərkəzləşmiş kub) və (ÜMK)₂ fazalarından ibarətdir. Ortorombik faza 301 K-də, monoklin faza isə 352 K-də üz ÜMK fazalarına

çevrilir. 352-873 K temperatur intervalında $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{S}$ kristalları $(\text{ÜMK})_1$ və $(\text{ÜMK})_2$ fazalarından ibarətdir. 873 K-dən yuxarı temperaturda $(\text{ÜMK})_2$ faza $(\text{ÜMK})_1$ fazada həll olur və kristal yeganə (ÜMK) fazadan ibarət olur.

ASADOV YU.G., VELIYEV R.B., ASADOV F.YU., HAMIDOVA S.S.,
DJAFAROV K.M., NADZHAFOV A.YU.

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{S}$

The effect of influence partial substitution copper atoms by cadmium atoms on the structure and phase transformation in $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ crystals using high-temperature x-ray methods have been investigated in this work. It is shown that near room temperature 300 K the $\text{Cu}_{1.70}\text{Cd}_{0.05}\text{S}$ crystals consist of orthorhombic, monoclinic and their metastable face-centred phases, which having different lattice parameters and metal atoms concentration for orthorhombic phase at 301 K. At 352 K monoclinic phase have been transformation in your face-centered phase.

Дата поступления: 26.12.96.

Редактор: Р.Б.Шафизаде