

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ПОЛИМОРФНЫХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ В $\text{Cu}_{1.75-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.00; 0.05, 0.20$)

Ю.Г. АСАДОВ, К.М. ДЖАФАРОВ, Ф.Ю. АСАДОВ, А.И. МОВЛАНВЕРДИЕВА

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

В данной работе высокотемпературным рентгенодифрактометрическим методом изучены структурные аспекты полиморфных превращений в кристаллах $\text{Cu}_{1.75-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.00; 0.05, 0.20$). Показано, что гексагональная фаза с параметрами $a=4.17, c=21.65 \text{ \AA}$, в которой кристаллизуется матричный кристалл $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$, сохраняется при частичном, изоморфном замещении атомов Cu атомами Zn, т.е. в образцах $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1.55}\text{Zn}_{0.20}\text{Te}$. Но в этих образцах при комнатной температуре параллельно с гексагональной фазой сосуществует орторомбическая фаза, которая является сверхрешеткой гексагональной фазы, а с увеличением количества атомов Zn, т.е. в $\text{Cu}_{1.55}\text{Zn}_{0.20}\text{Te}$ при комнатной температуре стабилизируется и высокотемпературная ГЦК фаза.

В данной работе анализируются структурные аспекты полиморфных превращений в матричном слоистом кристалле $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ и влияние частичного изоморфного замещения атомов меди атомами цинка в $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ на структуру и полиморфные превращения, т.е. в $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1.55}\text{Zn}_{0.20}\text{Te}$.

1. $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$. Кристаллическая структура $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ расшифрована в [1] и показано, что при комнатной температуре она относится к гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a=4.17 \text{ \AA} \approx a_0$ и $c=21.65 \text{ \AA} \approx 3c_0$. Пр.гр. симметрии $R\bar{6}m2-D_{3h}^1$. Структурные фазовые переходы в монокристаллах $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ исследовались в [2]. В табл. 1 приведены расчеты дифрактограмм для тех температур, при которых происходили существенные изменения в числах и интенсивностях дифракционных отражений.

Как видно из табл. 1, от ориентированных по плоскости (00l) кристаллов при комнатной температуре в интервале углов $0^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ зафиксировалось 12 дифракционных отражений типа (00l). При 544 К слабые по интенсивности отражения от плоскостей (00.10) и (00.24) и все нечетные отражения исчезают и остаются отражения с четными индексами, т.е. (00.2l). При 620 К с появлением отражения от плоскости (111) высокотемпературной ГЦК модификации от матричного кристалла фиксируются всего три отражения с индексами (006), (00.12) и (00.18). Двухфазность кристалла остается до температуры 698 К, а выше этой температуры отражения от плоскостей (006), (00.12) и (00.18) матричного кристалла также исчезают и в прежнем интервале углов фиксируется единственное отражение от плоскости (111) ГЦК модификации с параметром $a=6.0902 \text{ \AA}$.

Если индексы четных отражений (00.2l), записанных при 593 К, привести к минимальному целочисленному виду, т.е. (002l) \rightarrow (00l) параметр С элементарной ячейки сократится в два раза:

$a=8.4074, c=10.9216 \text{ \AA}$. Фаза с такими параметрами элементарной ячейки обнаружена в [3], для состава 35.3 мол.% Te. Таким же образом если

Таблица 1.
Расчет дифрактограмм кристалла $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ записанных при различных температурах

(Излучение $\text{CuK}_\alpha, \lambda_\alpha=1.5418 \text{ \AA}$, фильтр - Ni, 35 кВ, 10 мА).

Т _{изм} , К	d _{изм} (\AA)	I/I ₀	Гексагональ- ная		Параметры элементарной ячейки, \AA)
			d _{расч.} (\AA)	hkl	
293	10.8476	30	10.8476	002	a=4.175 c=21.695
	7.2317	70	7.2317	003	
	5.4238	80	5.4238	004	
	3.6159	100	3.6158	006	
	2.7119	50	2.7119	008	
	2.4106	10	2.4106	009	
	2.1695	5	2.1695	00.10	
	1.8079	10	1.8079	00.12	
	1.5496	5	1.5496	00.14	
	1.3559	40	1.3559	00.16	
	1.2053	50	1.2053	00.18	
	1.1418	30	1.1418	00.19	
593	10.9216	50	10.9216	002	a=4.2037 c=21.8432
	5.4608	80	5.4608	004	
	3.6405	100	3.6505	006	
	2.7304	40	2.7304	008	
	1.8202	30	1.8203	00.12	
	1.3652	40	1.3652	00.16	
653	3.6720	100	3.6720	006	a=4.2401 c=22.032 a _{ГЦК} =6.0904
	3.5163	50	3.5164	(111)	
	1.8360	60	1.8360	*	
	1.2240	30	1.2240	00.12 00.18	
723	3.5202	60	3.5203	111	a _{ГЦК} =6.0972

* Отражения от ГЦК фазы.

индексы четных отражений, записанных при 620К, привести к минимальному целочисленному виду, параметр c элементарной ячейки со-

кратится в три раза: $a=4.2401 \text{ \AA}$, $c=7.3440 \text{ \AA}$, который соответствует фазе Новотного, приведенного в /4/ для состава Cu_2Te .

Если индексы отражений оставить постоянными, как показано в табл.1, то зависимость параметров элементарной ячейки в функции температуры будет как на рис.1. Как видно из рис.1, с появлением отражения от плоскости (111) ГЦК фазы значения параметров a и c гексагональной фазы отклоняются от линейности роста, что приводит к сильному ослаблению химической связи и облегчению перехода ГПУ→ГЦК. Тепловые расширения гексагональной решетки в направлении [100] и [001], приведенные к температуре 290К равны $\alpha_{[100]}=18,89 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ и $\alpha_{[001]}=18,96 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, а ГЦК фазы $\alpha_{[100]}=15,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

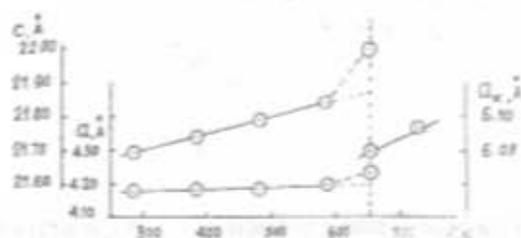


Рис.1. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$.

2. $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$. От естественной поверхности (001) слоистого образца $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ при комнатной температуре в интервале углов $0^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ зафиксировано восемь дифракционных отражений, пять из которых с индексами (008), (009), (00.10), (00.12) и (00.15) принадлежат гексагональной фазе с параметрами элементарной ячейки $a=4.1559$, $c=21.5926 \text{ \AA}$. Оставшиеся отражения с индексами (1.10.10), (475) и (4.8.10) и отражения, принадлежащие гексагональной фазе, также инцидируются на основе параметров сверхструктурной орторомбической фазы, где $a=7.3294$, $b=22.2113$, $c=36.3216 \text{ \AA}$ (табл.2).

До температуры 573 К в числах и интенсивностях дифракционных отражений изменений не происходит. Как показано в табл.2, при 673К в прежнем интервале углов фиксируются пять дифракционных отражений, т.е. нечетные отражения (009) и (00.15) гексагональной фазы и отражения от плоскости (4.8.10) орторомбической фазы исчезают. Если оставшиеся четные отражения от гексагональной фазы привести к минимальному целочисленному виду, параметр

с элементарной ячейки сократится в два раза: $a=4.1783$, $c=10.852 \text{ \AA}$, который соответствует параметру решетки состава 35,3 мол. % Te в системе Cu-Te /3/.

Если продолжить нагрев, при 873 К все дифракционные отражения принадлежащие гексагональной и его сверхструктурной орторомбической фазе, исчезают и в прежнем интервале углов фиксируется одно новое отражение (311), принадлежащее высокотемпературной ГЦК фазе с параметром решетки $a=6.0658 \text{ \AA}$.

Температурная зависимость параметров решетки гексагональной, орторомбической и ГЦК фазы приведены на рис.2, где параметры a и c гексагональной фазы и параметры a , b и c орторомбической фазы в интервале 293-573 К растут линейно.

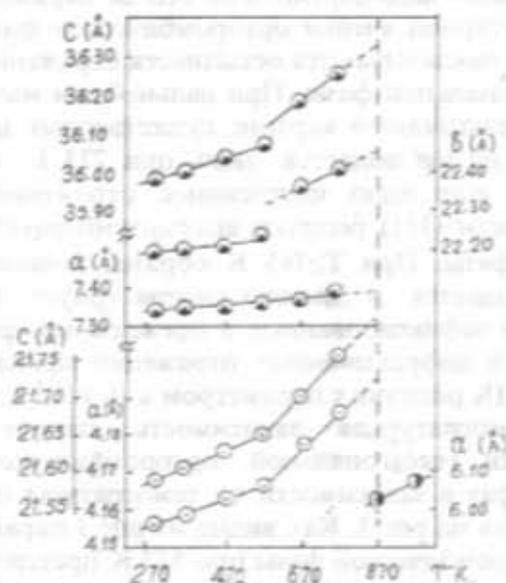


Рис.2. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки гексагональной, орторомбической и кубической фаз $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$.

При дальнейшем нагреве наклон линейного роста постоянных решетки гексагональной фазы меняется, а параметры b и c орторомбической претерпевают скачки. Такое поведение постоянных решеток фаз в основном связано с упорядочением атомов металла и вакансий.

3. $\text{Cu}_{1.55}\text{Zn}_{0.20}\text{Te}$. Из кристаллического слитка $\text{Cu}_{1.55}\text{Zn}_{0.20}\text{Te}$ по плоскости скалывания были отделены плоские образцы размером $6 \times 4 \times 1 \text{ мм}$. Зафиксированные при комнатной температуре в интервале углов $0^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ 14 дифракционных отражений разделяются на две системы: отражения, принадлежащие фазе с гексагональной решеткой с параметрами $a=4.1706$, $c=21.5737$, близкими к параметрам элементарной ячейки

состава $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ [2], и отражения от решетки орторомбической фазы с параметрами $a=7.3284$, $b=22.1948$, $c=35.9513$ Å, которая является сверхрешеткой гексагональной фазы [3]. Кроме того, одна из интенсивных отражений (311) принадлежит высокотемпературной ГЦК фазе. При 373 К отражение от плоскостей (006) (300) и (00.18), принадлежащие гексагональной фазе, исчезают, а отражения от плоскостей (2.0.10), (00.15) гексагональной и (127) ромбической фазы расщепляются. Таким образом, появляются новые отражения от плоскости (209) гексагональной и (054) орторомбической решетки (табл.3). Если продолжить нагрев образца, при $T=573$ К отражения от плоскостей типа (00l) исчезают, а отражение от плоскости (00.18) заново появляется и число отражений от гексагональной фазы уменьшается. Все зафиксированные 10 отражений индицируются на основе параметров элементарной ячейки орторомбической фазы и на них накладываются оставшиеся отражения от гексагональной фазы. При дальнейшем нагреве в дифракционной картине существенных изменений не наблюдается, лишь при 773 К появляется еще одно интенсивное отражение от плоскости (111) решетки высокотемпературной ГЦК фазы. При $T \geq 785$ К образец полностью превращается в высокотемпературную ГЦК фазу и зафиксированные в прежнем интервале углов 6 дифракционных отражений принадлежат ГЦК решетке с параметром $a=6.1412$ Å.

Температурная зависимость параметров решетки гексагональной, орторомбической и ГЦК фаз в зависимости от температуры представлена на рис.3. Как видно из рис.3 параметр a орторомбической фазы при 573 К претерпевает скачки, а параметры b начиная от этой температуры до 785 К остается постоянным, при этом параметр c продолжает линейно расти, но медленнее, чем до температуры 573 К. В температурном интервале 293-785 К параметр a гексагональной фазы растет линейно, а параметр c до температуры 573 К растет линейно и при этой температуре претерпевает скачки. После этого температура до 785 К продолжает расти линейно. Эти изменения значений параметров решетки гексагональной и орторомбической фазы не влияют на параметр ГЦК решетки.

Если сравнить рис.1, 2 и 3 можно заметить, что при частичном изоморфном замещении атомов меди атомами цинка в решетке $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ при комнатной температуре в кристаллах $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1.55}\text{Zn}_{0.20}\text{Te}$ параллельно с матричной гексагональной решеткой существует и орторомбическая фаза, как отмечено в [3], она является сверхрешеткой гексагональной фазы. Это также подтверждает кратность параметров решетки, т.е. $a_{\text{ортор}} \approx c_0$, $b_{\text{ортор}} \approx 3c_0$ и $c_{\text{ортор}} \approx 5c_0$, где $c_0=7.289$ Å.

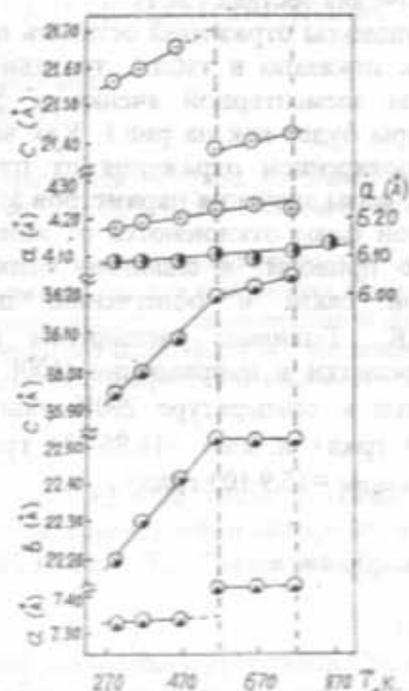


Рис.3. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки гексагональной, орторомбической и кубической фаз $\text{Cu}_{1.55}\text{Zn}_{0.20}\text{Te}$.

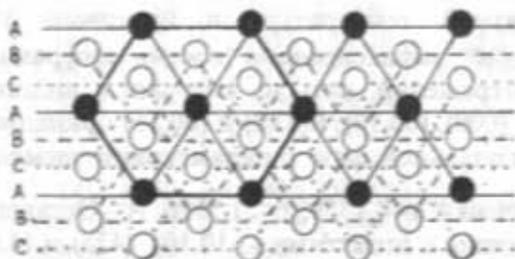


Рис.4. Последовательность укладки слоев плотнейшей атомной упаковки типа ABCABC... в ГЦК структуре. Атомные позиции спроецированы на плоскость (111) (размеры в рисунке произвольные).

При $T \geq 785$ К образец полностью превращается в высокотемпературную ГЦК фазу и зафиксированные в прежнем интервале углов 6 дифракционных отражений принадлежат ГЦК решетке с параметром $a=6.1452$ Å.

Из выше изложенного ясно, что гексагональная фаза с параметрами $a=4.17$, $c=21.65$ Å, в

которой кристаллизуются матричный кристалл $Cu_{1.75}Te$, сохраняется при частично изоморфном замещении атомов Cu^{2+} (ионный радиус 0.80) атомами Zn^{2+} (0.83), т.е. в образцах $Cu_{1.55}Zn_{0.20}Te$ при комнатной температуре параллельно с гексагональной фазой сосуществует орторомбическая фаза, которая является сверхрешеткой гексагональной фазы, а с увеличением количества атомов Zn, т.е. в $Cu_{1.55}Zn_{0.20}Te$ при комнатной температуре стабилизируется и высокотемпературная ГЦК фаза.

В гексагональной решетке атомов теллура атомы металла имеют октаэдрическую координацию, которая при рассмотрении в направлении, перпендикулярном оси c , представляет собой последовательность слоев атомов одного вида ...AB-AB... . В гексагональной кристаллической структуре плотноупакованные (001) слои атомов располагаются друг над другом в последовательности ...AB-AB... , т.е. атомы третьего слоя уложены над атомами первого слоя. В ГЦК структуре плоскость (111) имеет такой же порядок укладки атомного слоя, что и соответствующие плоскости гексагонального кристалла, однако располагаются друг над другом в

последовательности ABCABC... , над атомами первого слоя совершенно идентичным образом размещены атомы четвертого слоя (рис.4). Атомы каждого следующего ряда заполняют междоузлия между атомами предыдущего. Промежуточные позиции между узлами в элементарной ячейке ГЦК решетки плотных упаковок бывают двух типов: октаэдрические и тетраэдрические. Октаэдрических междоузлий в элементарной ячейке четыре, т.е. равно позиции атомов металла, и тетраэдрических междоузлий восемь, т.е. два раза больше, чем позиции атомов. Эти позиции атомы металла могут заполнить целиком или частично, что приводит к изменению свойств и к образованию иных структур.

Как было отмечено, слои в гексагональной плотноупакованной решетке соответствуют плоскостям (001) , а в ГЦК решетке - (111). Разница в этих структурах заключается лишь в различной последовательности слоев. При превращении ГПУ→ГЦК плоскость (111) ГЦК модификации становится параллельной плоскости (001) матричного кристалла.

Таблица 2

Расчет дифрактограмм кристалла $Cu_{1.70}Zn_{0.05}Te$, записанных при различных температурах

Т _{изм} К	d _{изм} (Å)	I/I ₀	Гексагональная		Орторомбическая		Параметры элементарной ячейки, (Å)
			d _{расч} , Å	hkl	d _{расч}	hkl	
293	2.6992	31	2.6991	008	2.6991	254	Гексагональная a=4.1559 c=21.5926
	2.3991	100	2.3992	009	2.3989	270,00.15	
	2.1594	20	2.1594	00.10	2.1602	0.10.4	
	1.8377	15	-	-	1.8376	2.10.5	
	1.7995	62	1.7993	00.12	1.7975	384,00.20	Орторомбическая a=7.3294 b=22.2113 c=36.3216
	1.5502	18	-	-	1.5493	475	
	1.4393	62	1.4395	0015	1.5361	530,00.25	
	1.4096	15	-	-	1.4095	4.8.10	
673	2.7116	100	2.7131	008	2.7126	254	Гексагональная a=4.1783 c=21.7044
	2.1710	29	2.1704	00.10	2.1602	0,10.4	
	1.8425	21	-	-	1.8423	1.10.5	
	1.8092	78	1.8087	00.12	1.8016	384.00.20	Орторомбическая a=7.3384 b=22.1621 c=38.6334
	1.5550	34	-	-	1.5549	475	
873	1.8289	100	1.8289	311			ГЦК, a=6.066

Расчет дифрактограмм кристалла $\text{Cu}_{1.55}\text{Zn}_{0.20}\text{Te}$ при различных температурах(CuK α - излучение, $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$, фильтр - Ni, 35 кВ, 10 мА).

Тем- К	$d_{\text{теор}}$ (Å)	h/k/l	Гексагональная		Орторомбическая		Параметры элементарной ячейки, (Å)
			$d_{\text{расч.}}$ Å	hkl	$d_{\text{расч.}}$	hkl	
293	7.1912	100	7.1912	003	7.1903	005	Гексагональная $a=4.1706$ $c=21.5737$
	3.9696	50			3.9646	127	
	3.5956	100	3.5956	006	3.5956	211,00.10	
	3.4162	60			3.4169	222	
	2.3978	60	2.3971	009	2.3968	270,00.15	
	2.0346	30			2.0352	361	
	1.8364	100	1.8364	(311)*	1.8355	2,10.5,381	Орторомбическая $a=7.3284$ $b=22.1948$ $c=35.9513$
	1.8058	30	1.8058	300	1.8076	420	
	1.7974	20	1.7978	00.12	1.7976	384,00.20	
	1.5534	10	1.5581	207	-	-	
	1.4382	30	1.4382	00.15	1.4381	530,00.25	
	1.3818	70	1.3848	20.10	1.3827	528,00.26	
	1.2040	10	1.2040	300	1.2051	630	
1.1985	30	1.1985	00.18	1.1984	5,10.5,00.30		
373	7.1912	90	7.2012	003	7.202	005	Гексагональная $a=4.1891$ $c=21.6036$
	3.9983	50			3.9984	0,54	
	3.9758	50			3.9412	127	
	3.4262	70			3.4229	222	
	2.4106	40			2.4104	312	
	2.4004	50	2.4004	009	2.4007	370,00.15	
	2.0361	20			2.0408	361	Орторомбическая $a=7.3405$ $b=22.3139$ $c=36.0198$
	1.8391	100	1.8349	(311)*	1.8370	2,10.5,381	
	1.8139	30	1.813	200	1.8160	377	
	1.8003	30	1.8003	00.12	1.8005	384,00.20	
	1.5542	20	1.5638	207	-	-	
	1.4512	20	1.4477	209	1.4544	521	
	1.4407	70	1.4402	00.15	1.4404	530,00.25	
1.3930	30	1.3961	(331)*	1.3930	518		
1.3835	20	1.3892	2.0.10	1.3850	528,00.26		
573	4.0350	60			4.0340	054	Гексагональная $a=4.2265$ $c=21.3899$
	3.6431	90	3.6646	100	3.6461	211,00.10	
	3.4384	70			3.4365	138	
	3.1908	10			3.1932	058	
	2.0362	20			2.0376	363	
	1.8433	100	1.8433	(311)*	1.8499	382	
	1.8363	50	1.8323	200	1.8352	2,10.6,383	Орторомбическая $a=7.4286$ $b=22.5326$ $c=36.204$
	1.3877	10	1.3905	2.0.10	1.3850	555,00.26	
	1.2216	60	1.2236	300,	1.2216	630	
	1.2068	40	1.2068	2.0.13 00.18	1.2068	00.30	
773	4.0531	40	-	-	4.0532	054	Гексагональная $a=4.2189$ $c=21.4317$
	3.6536	90	3.6536	100	3.6536	00.10	
	3.5346	70	3.5346	(111)*	-	-	Орторомбическая $a=4.286$ $b=22.526$ $c=36.2518$ ГЦК 6.1224
	3.4569	20	3.4581	102	3.4569	138	
	2.0405	80	-	-	2.0396	363	
	1.8460	100	1.8460	(311)*	-	-	
	1.5688	40	1.5678	207	1.39431.21	-	
	1.3943	10	1.3940	2.0.10	11	554	
1.2257	30	1.2249	300,2.0.13		630		
873	3.5476	100	3.5480	111			ГЦК $a=6.1453$
	3.0725	60	3.0726	200			
	2.1728	50	2.1727	220			
	1.8531	80	1.8529	311			
	1.7742	40	1.7740	222			
	1.5363	30	1.5363	400			

* - отражения ГЦК - фазы.

1. Баранова Р.В. Кристаллография, 1968, т.13, с.803.
2. Асадов Ю.Г., Гасымов Г.Б., Джафаров К.М., Рустамова Л.К. Кристаллография, 1991, т.36, вып.1, с.147-151.
3. R.Blachnik, M.Lasocka, U.Walbrecht, j.of Solid state chem. 1983, 48, 431-438.
4. H.Nowotny, Z.Metallkd., 1946, 37, 40.

YU.G.ASADOV, K.M.JAFAROV, F.YU.ASADOV, A.I.MOVLANVERDIYEVA

THE STRUCTURE ASPECTS OF POLYMORPHIC TRANSFORMATIONS IN
 $Cu_{1.75-x}Zn_xTe$ CRYSTALS ($x=0.00; 0.05, 0.20$)

In this paper the structure aspects of polymorphic transformations in $Cu_{1.75-x}Zn_xTe$ crystals are studied by high-temperature X-ray diffraction method. It is shown that these crystals, which are obtained by partial isomorphous replacement Cu atoms by Zn atoms in $Cu_{1.75}Te$ consist of $Cu_{1.75}Te$ hexagonal phase with $a=4.17$, $c=21.65$ Å. But at the room temperature in these crystals coexists at the same time the orthorhombic phase, which is superstructure of the abovementioned hexagonal phase. With increasing of Zn content in $Cu_{1.75-x}Zn_xTe$ ($x=0.20$) crystals high-temperature FCC phase at room temperature are also stabilized.

Y.Q.ƏSƏDOV, Q.M.CƏFƏROV, F.Y.ƏSƏDOV, A.İ.MÖVLANVERDİYEVA

$Cu_{1.75-x}Zn_xTe$ ($x=0.00; 0.05, 0.20$) KRİSTALLARINDA
 POLİMORF ÇEVİRİLMƏLƏRİN QURULUŞ ASPEKTİ

$Cu_{1.75-x}Zn_xTe$ kristallarında yüksəktemperaturlu rentgendifraktometrik metod ilə polimorf çevrilmələrin quruluş aspekti öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, kristallarında Cu atomlarının Zn atomları ilə qismən, izomorf əvəz edilməsi yolu ilə alınmış $Cu_{1.75}Zn_{0.05}Te$ və $Cu_{1.55}Zn_{0.20}Te$ kristallarında $Cu_{1.75}Te$ - ana kristalın kristallaşdırıcı heksaqonal faza ($a=4.17$, $c=21.65$ Å) saxlanır. Lakin bu kristallarda otaq temperaturunda daha bir faza - yuxarıda qeyd olunan heksaqonal fazanın ifrat quruluşu olan ortorombik faza aşkar edilmişdir. $Cu_{1.75-x}Zn_xTe$ kristallarında Zn atomlarının miqdarının artması ($x=0.20$) otaq temperaturunda yuxarı temperatur fazası olan kubik fazanın stabilizasiyasına gətirib çıxarır.

Дата поступления: 09.07.97 г.

Редактор: Р.Б.Шафизаде.