

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Cu}_{1.80-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.00, 0.30$).

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

Институт Физики АН Азербайджана

370143, Баку, пр.Г. Джавида, 33

В работе обсуждаются результаты исследований полиморфных превращений в монокристаллах $\text{Cu}_{1.80-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.00, 0.30$) с целью выявления их наиболее общих закономерностей. Синтезированы и получены монокристаллы нестехиометрических составов $\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$, проведены высокотемпературные рентгеновские исследования структурных фазовых превращений, которые способствовали пониманию некоторых особенностей фазовых переходов в этих соединениях.

В данной работе приводятся результаты исследования влияния на структуры и структурные превращения частичных изоморфных замещений атомов меди атомами цинка в $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$. С этой целью были синтезированы $\text{Cu}_{1.80-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.00, 0.30$). В качестве исходных элементов использовались медь марки В-3, цинк и теллур квалификации ОС.Ч. Методы и условия синтеза и выращивания монокристаллов описаны в [1].

Из кристаллических слитков $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ изготовляли плоские образцы размерами $4 \times 3 \times 1$ мм с произвольной кристаллической ориентацией.

При комнатной температуре от матричного монокристаллического образца $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ были зафиксирова-

ны 14 четких дифракционных отражений, расчеты которых приведены в таблице 1. Все зафиксированные отражения однозначно индицируются в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$: $a=8.37 \approx 2a_0$, $c=21.60 \text{ \AA} \approx 3c_0$ ($a_0=4.246$, $c_0=7.289 \text{ \AA}$), структура которой расшифрована в [2]. При этой же ориентации кристалла $\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$ была включена температурная приставка "УРВТ-2000" и в интервале температур 290-873К через каждые 100К проводилась контрольная запись дифракционных отражений в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$. До 673 К в числах и интенсивностях существенных изменений не происходит. Как показано в таблице 1, только при 673 К из 14 отражений слабые по интенсивности

Таблица 1
Рентгенографические данные для $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ при различных температурах

θ	$d_{\text{эксп.}}(\text{Å})$	I/I_0	Гексагональная		$T_{\text{эксп.}}, \text{K}$
			$d_{\text{расч.}}(\text{Å})$	hkl	
12°19'	3.6142	90	3.6182	113	290
13°50'	3.2242	100	3.2243	106	
14°49'	3.0149	20	3.0093	204	
15°46'	2.8373	20	2.8392	107	
16°07'	2.7770	10	2.7766	205	
17°34'	2.5543	20	2.5541	206	
19°09'	2.3503	40	2.3495	207	
19°52'	2.2680	10	2.2688	118	
20°55'	2.1601	50	2.1600	00.10, 208	
22°37'	2.0060	90	2.0062	306	
22°41'	1.9992	100	2.0010	209	
26°08'	1.7544	30	1.7553	316	
32°14'	1.4453	80	1.4462	409	
35°02'	1.3435	5	1.3448	506	
12°10'	3.6640	60	3.6620	113	673
13°44'	3.2665	100	3.2667	106	
14°43'	3.0470	20	3.0461	204	
15°58'	2.8135	30	2.8111	205	
17°26'	2.5869	30	2.5863	206	
18°16'	2.4296	70	2.4291	301	
18°59'	2.3801	50	2.3795	207	
20°37'	2.1932	10	2.1893	00.10, 208	
22°22'	2.0314	20	2.0307	306	
25°02'	1.8263	40	1.8268	401	
25°58'	1.7763	30	1.7764	316	
31°46'	1.4642	20	1.4640	409	
12°41'	3.5114	100	3.5121	111	773
21°00'	2.1509	20	2.1509	200	
24°51'	1.8340	30	1.8341	311	

(107), (118), (209) и (506) становятся не различимыми от фона и появляются новые отражения от плоскостей (301) и (401). При 773 К все отражения от гексагональной фазы исчезают и в прежнем интервале углов фиксируются три новых отражения от плоскостей (111), (220) и (311), принадлежащих к высокотемпературной ГЦК модификации с параметром $a=6.083 \text{ \AA}$. Температура превращения гексагональной фазы в ГЦК фазу уточнена по изменению интенсивности структурно чувствительных отражений гексагональной фазы и $T_{\text{пр}}=730 \pm 1 \text{ К}$. Показано, что превращение гексагональной фазы в высокотемпературную ГЦК фазу обратимо и монокристалличность образца при превращении сохраняется.

Из кристаллического слитка $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ были изготовлены плоские образцы с размерами $4 \times 4 \times 1$ в произвольной ориентации. При комнатной температуре в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ зафиксировалось девять дифракционных отражений, которые удовлетворительно индицировались на основании параметров элементарной ячейки как гексагональной ($a = 8.37 \approx 2a_0$, $c = 21.60 \text{ \AA} \approx 3c_0$), так и орторомбической ($a = 7.39 \approx c_0$, $b = 22.236 \approx 3c_0$, $c = 36.458 \approx 5c_0$) фаз. Как отмечено в [3] орторомбическая фаза является сверхструктурой гексагональной фазы Cu_2S .

Дифракционная картина, зафиксированная при комнатной температуре, остается неизменной до 473 К. Как

Таблица 2

Рентгенографические данные для $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ при различных температурах

θ	$d_{\text{эксп.}} (\text{\AA})$	I/I_0	Гексагональная		Орторомбическая		$T_{\text{эксп.}} \text{ К}$
			$d_{\text{расч.}} (\text{\AA})$	hkl	$d_{\text{расч.}} (\text{\AA})$	hkl	
6°06'	7.2521	60	7.2528	100	-	-	293
10°15'	4.3309	45	4.3311	104	-	-	
12°17'	3.6244	100	3.6262	200	3.6275	153, 00.10	
13°13'	3.3708	100	-	-	3.3703	155	
18°41'	2.4068	60	2.4024	301	2.4039	312	
21°02'	2.1480	10	-	-	2.1508	308	
25°02'	1.8203	40	1.8234	315	1.8206	401	
29°58'	1.5433	50	1.5415	319, 413	1.5437	468	
34°02'	1.3773	30	1.3750	505	1.3767	509	
6°04'	7.2933	70	7.2899	100	-	-	
7°15'	6.1086	10	-	-	6.0982	025	
10°13'	4.3455	45	4.3454	104	-	-	
10°19'	4.3043	30	-	-	4.3045	142	
12°13'	3.6466	100	3.6449	200	3.6466	153, 00.10	
12°18'	3.6192	100	-	-	3.6178	210	
13°10'	3.3841	70	-	-	3.3822	057	
13°14'	3.3664	30	-	-	3.3728	155	
18°06'	2.4812	40	-	-	2.4861	257	
18°38'	2.4121	30	2.4148	301	-	-	
21°02'	2.1480	40	-	-	2.1522	308	
22°21'	2.0271	20	-	-	2.0271	199	
24°56'	1.8289	15	1.8324	315	1.8248	401	
29°10'	1.5817	15	1.5865	411	1.5887	458	
29°51'	1.5486	20	1.5477	319, 413	1.5458	468	
33°39'	1.3817	50	1.3817	505	1.3791	509	
10°10'	4.3677	30	4.3677	104	-	-	773
12°35'	3.5340	30	3.5337	(111)*	-	-	
13°05'	3.4050	100	-	-	3.4050	155	
14°35'	3.0616	40	3.0602	(200)*	-	-	
17°43'	3.0616	30	2.5334	108	2.5337	086	
17°59'	2.4972	30	2.5046	117	-	-	
19°15'	2.3382	50	-	-	2.3382	191	
20°52'	2.1642	50	2.1639	(220)	-	-	
24°41'	1.8412	40	1.8453	315 (311)	1.8429	401	
12°34'	3.5437	100	3.5442	111	-	-	973
14°33'	3.0700	40	3.0693	200	-	-	
20°49'	2.1700	60	2.0703	220	-	-	
24°37'	1.8510	80	1.8509	311	-	-	

* отраженная от ГЦК-фазы

показано в таблице 2, при 473 К кроме девяти отражений, зафиксированных при комнатной температуре, появляются два новых от плоскостей (025) и (199), принадлежащих только орторомбической фазе, а отражения от

плоскостей (104)_Г, (200)_Г, (155)_Р, (301)_Г и (413)_Г расщепляются и новые отражения индицируются как (142)_Р, (210)_Р, (257)_Р, (411)_Р и (057)_Р соответственно. Дифракционные отражения, появившиеся при 473 К в результате

расщепления, исчезают при 573 К и в прежнем интервале углов фиксируются всего семь отражений. Далее при 673К происходит повторное расщепление некоторых отражений, принадлежащих как гексагональной, так и орторомбической решеткам.

При 803 К кроме отражений от гексагональной и орторомбической фаз появляются четыре отражения от плоскостей (111), (200), (220) и (311), которые принадлежат высокотемпературной ГЦК фазе с параметром решетки $a = 6.120 \text{ \AA}$. Отжиг кристалла при этой температуре или продолжение нагрева приводит к полному переходу гексагональной и орторомбических фаз в ГЦК фазу.

Обсуждение результатов

В контрольном матричном кристалле $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ гексагональная фаза до температуры $730 \pm 2\text{K}$ остается стабильной как показано на рис. 1, параметры a и c элементарной ячейки в зависимости от температуры растут монотонно. Для коэффициента теплового расширения при 290-673К по кристаллографическим направлениям найдены: $\alpha_{[100]} = 32.79 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ и $\alpha_{[001]} = 35.29 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, которые по обоим главным направлениям не сильно отличаются.

В кристаллах $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te} \rightarrow (\text{Cu,Zn})_{1.80}\text{Te}$, изоморфное замещение части атомов меди атомами цинка приводит к существованию параллельно с гексагональной фазой, параметры решетки которой соответствуют параметрам решетки $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$, его сверхструктурной орторомбической фазы. Параметры a и c гексагональной фазы, рассчитанные аналитическим методом по всем отражениям, как видно из рис.2, до температуры превращения растут, как и в матричном кристалле $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$, монотонно. Также монотонно растут параметры a и c орторомбической фазы, а параметр b монотонно убывает. Из температурной зависимости параметров решетки гексагональной и орторомбической фаз рассчитаны значения коэффициентов теплового расширения по основным кристаллографическим направлениям. Для гексагональной фазы:

сжатие, а по направлениям [100] и [001] происходят расширения.

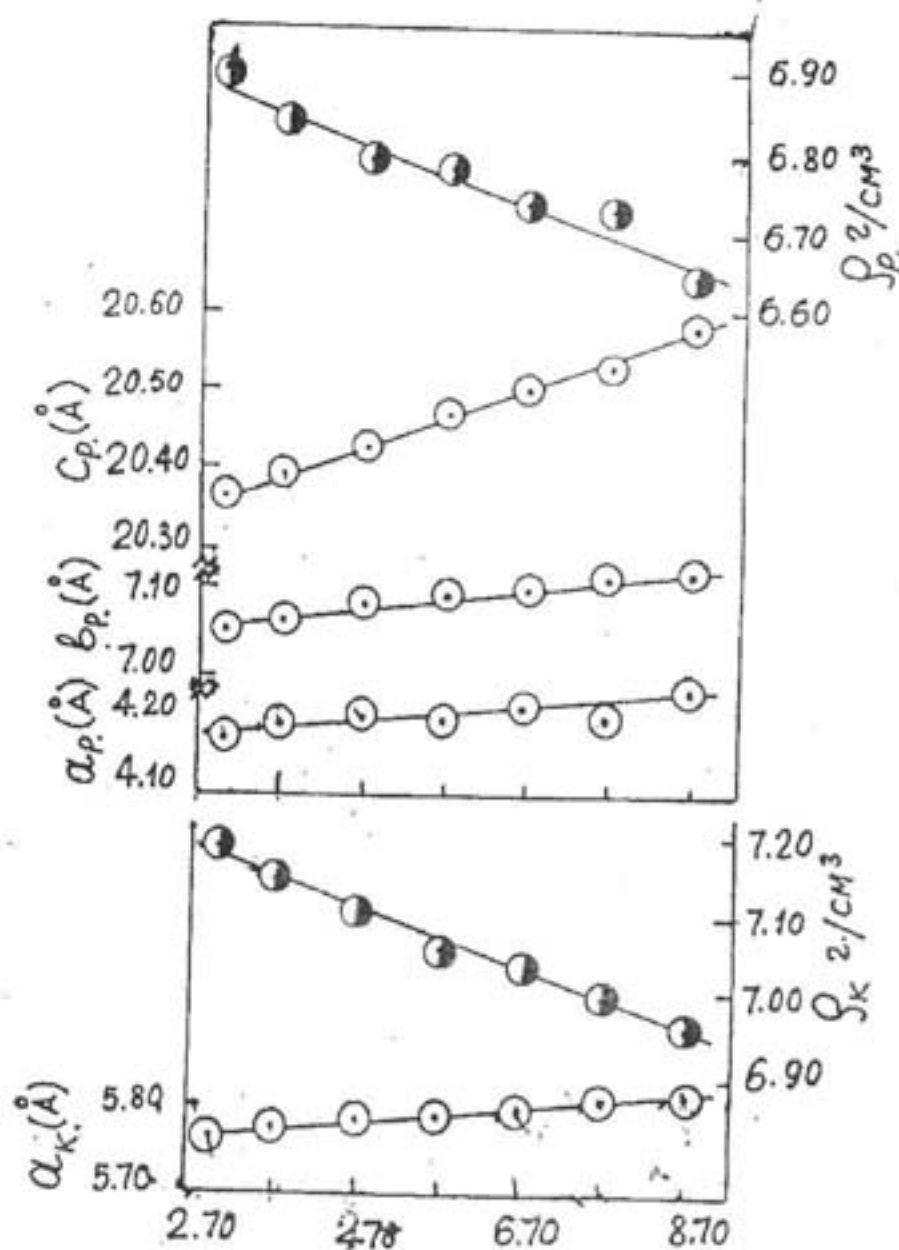


Рис. 2. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки гексагональной, орторомбической и ГЦК фаз в $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$.

В ГЦК и ГПУ структуре можно легко выделить два типа пустот. Более крупные из них известны как октаэдрические (в них статистически распределены в основном атомы меди Cu^{1+} (0.98)) находятся в окружении 6 атомов Te^{2-} (2.11). Более мелкие по размеру междуузлия – тетраэдрические пустоты находятся в окружении четырех атомов Te . В этих пустотах статистически распределены атомы Cu^{2+} (0.80) и Zn^{2+} (0.83). В гексагональных плотноупакованных кристаллах также имеются два типа междуатомных промежутков. Как и в ГЦК структуре здесь октаэдрические пустоты крупнее чем тетраэдрические. В гексагональной ПУ структуре плотноупакованные в (001) слои атомов Te располагаются друг над другом в последовательности ...АВАВ..., т.е. атомы третьего слоя уложены над атомами первого слоя. В ГЦК структуре плоскость (111) имеет такой же порядок укладки атомного слоя, однако располагаются они друг над другом последовательности ...АВСАВС..., т.е. над атомами первого слоя размещены атомы четвертого слоя. В ГЦК структуре октаэдрических междуузлий в элементарной ячейке четыре, т.е. их число равно позиции атомов металла, а тетраэдрических междуузлий восемь, т.е. в два раза больше чем позиций атомов металла. В зависимости от степе-

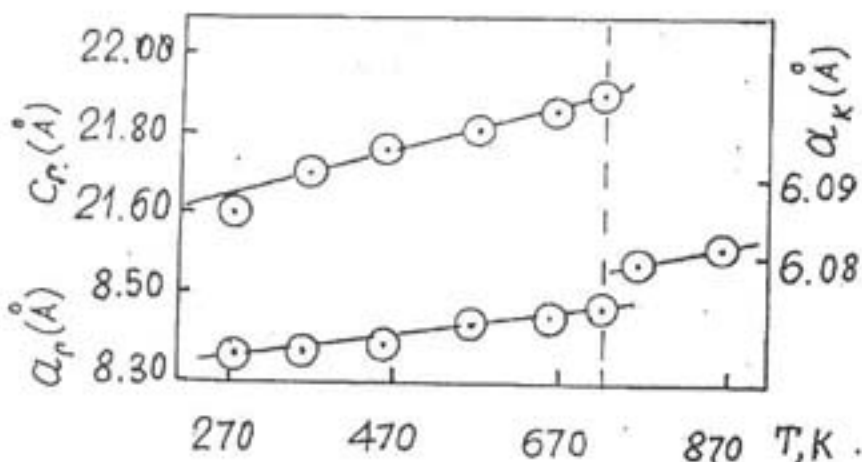


Рис. 1. Температурная зависимость параметров гексагональной и ГЦК фаз в $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$.

$\alpha_{[100]} = 32.24 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_{[001]} = 1.04 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а для орторомбической фазы: $\alpha_{[100]} = 24.62 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = -15.62 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{[001]} = 28.95 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, из которых выявляется резкая анизотропия КТР гексагональной фазы. При нагреве в орторомбической фазе по направлению [010] происходит

ни заполнения атомами металла этих позиций могут и образоваться иные структуры.

При превращении ГПУ \leftrightarrow ГЦК плоскость (111) ГЦК модификации становится параллельной плоскости (001)

матричного кристалла. Этим и объясняется жесткая кристаллографическая связь между решетками при превращении ГПУ \leftrightarrow ГЦК.

- [1] Ю.Г. Асадов, Г.Б. Гасымов, Л.В. Рустамова. Докл. АН Азерб. ССР, 1989, т. XIV, № 7, с. 22-25.
 [2] Р.В. Баранова, А.С. Авилов, З.Г. Пинскер. Кристал-

- лография, 1973, т. 18, вып. 6, с. 1169-1176.
 [3] R. Blanchnik, M. Lasocka, U. Walbrecht. Solid State Chem., 1983, v. 48, p. 431-438.

Y.G.Əsədov, A.J. Mövlanverdiyeva, G.M. Cəfərov, F.Y. Əsədov

$\text{Cu}_{1.80-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.00, 0.30$) MONOKRİSTALLARINDA POLİMORF ÇEVİRİLMƏLƏR

$\text{Cu}_{1.80-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ kristallarında yüksəktemperaturlu rentgendifraktometrik metod ilə polimorf çevrilmələrin mexanizmi öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ kristalında Cu atomlarının Zn atomları ilə qismən, izomorf əvəzlənməsi yolu ilə alınmış $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ kristalında əlavə ortorombik faza yaranır və kubik fazaya keçmə temperaturu artır.

Yu.G. Asadov, A.I. Movlanverdiyeva, K.M. Jafarov, F. Yu. Asadov

POLYMORPHIC TRANSITIONS IN $\text{Cu}_{1.80-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.00, 0.30$) SINGLE CRYSTALS

In this paper the results of the investigation of polymorphic transitions in $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ and $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ crystals with the aim to establish more general regularities are discussed.

It is synthesized and obtained $\text{Cu}_{1.80-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ single crystals of nonstoichiometric compounds carried out high temperature X-ray investigation of structural phase transitions which allow to understand some peculiarities of phase transitions in these compounds.

Дата поступления: 09.01.98

Редактор: Р.Б. Шафизаде