

# КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В $\text{Cu}_{1-90}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1-50}\text{Zn}_{0-40}\text{Te}$

Ю.Г. АСАДОВ, А.И. МОВЛАНВЕРДИЕВА, Ф.Ю. АСАДОВ

*Институт Физики АН Азербайджана*

370143, г. Баку, пр. Г.Джавида, 33

Синтезированы и выращены монокристаллы  $\text{Cu}_{1,90}\text{Te}$  и  $\text{Cu}_{1,50}\text{Zn}_{0,40}\text{Te}$  и рентгенодифрактометрическим методом исследованы фазовые превращения, по температурной зависимости параметров кристаллической решетки рассчитаны тепловые расширения существующих фаз в обоих составах.

Показано, что изоморфное замещение части атомов меди атомами Zn в  $\text{Cu}_{1,90}\text{Te}$  стабилизирует высокотемпературную ГЦК фазу при комнатной температуре. Также показано, что анизотропия теплового расширения по главным кристаллографическим направлениям является одним из основных причин неустойчивости фаз, существующих при комнатной температуре.

Нами в [1] показано, что при комнатной температуре порошкограммы из синтезированного образца  $\text{Cu}_{1,90}\text{Te}$  и дифрактограммы из выращенного монокристалла индицируются на основе орторомбической решетки с параметрами  $a=7.319 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ,  $b=22.236 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $c=36.458 \text{ \AA} \approx 5C_0$  [2] и, за исключением отражений (024), (136) и (5.10.3), остальные индицируются также на основе параметров гексагональной решетки, где  $a=8.37 \pm 0.01 \text{ \AA} \approx \sqrt{3} a_0$ ,  $c=21.60 \text{ \AA} \approx 3C_0$  [3] (здесь  $a_0=4.246$ ,  $C_0=7.289 \text{ \AA}$  - фаза Новотного [4]). Отмечено, что с ростом температуры относительное количественное соотношение между орторомбической и гексагональной фазами изменяется, то есть при 373К отражения от плоскости (173) орторомбической фазы исчезают и появляются три новых отражения от плоскостей (431), (556) и (589). При 473К, как показано в таблице 1, из зафиксированных ранее 14 дифракционных отражений, из которых 13 принадлежат орторомбической решетке, исчезают отражения от плоскостей (270), (556), (589), и появляются отражения (016), (560), (5.10.5), а при 573К исчезают отражения (024), (016), (514), (560). При 773К в прежнем интервале углов из семи зафиксированных отражений (117) и (118) относятся к гексагональной, а пять отражений принадлежат высокотемпературной ГЦК фазе. При  $T > 873 \text{ K}$  исчезают также отражения (117) и (118) гексагональной фазы.

Параметры решетки существующих фаз в зависимости от температуры приведены на рис.1. Как видно из рис.1. наклон линейного роста параметра "С" орторомбической фазы при 373 К меняется. Интересно также отметить, что после превращения орторомбической фазы  $a=7.3093$ ,  $b=22.2397$ ,  $c=38.2255 \text{ \AA}$  и часть на основе гексагональной решетки с параметрами  $a=8.3707$ ,  $c=21.6020 \text{ \AA}$ . В отличие от  $\text{Cu}_{1,90}\text{Te}$ , в кристалле  $\text{Cu}_{1,50}\text{Zn}_{0,40}\text{Te}$  при комнатной температуре совместно с орторомбической и гексагональной фазой метастабильно существует также высокотемпературная ГЦК фаза с параметром  $a=6.1028 \text{ \AA}$ .

Как показано в табл. 3, в интервале температур 290 – 573 К в числах и интенсивностях дифракционных отражений существенных изменений не происходит. При 573 К отражение от плоскости (522) исчезает и появляются три новых отражения от плоскостей (333), (364), (484) орторомбической фазы. При 773 К дифракционная картина существенно меняется, то есть, как показано в таблице 3, в прежнем интервале углов из фиксирован-

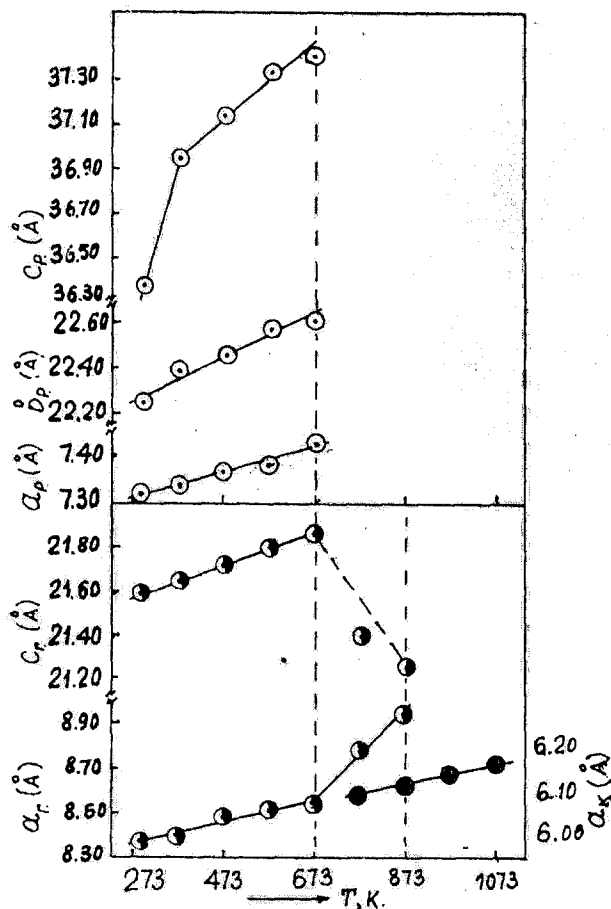


Рис.1. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки гексагональной, орторомбической и кубической фазы  $\text{Cu}_{1,90}\text{Te}$   
 ○ - а, в, с орторомбической фазы,  
 ● - а и с гексагональной фазы,  
 ● - а кубической фазы.

ных 6 отражений четыре индицируются на основе параметров гексагональной решетки фазы Новотного [4], где  $a=4.2652$ ,  $c=7.3090 \text{ \AA}$ , и два с индексами (220) и (222) принадлежат высокотемпературной ГЦК фазе, значение параметра  $a$  гексагональной фазы растет более интенсивно, а параметр  $c$  интенсивно уменьшается и при  $T > 873 \text{ K}$  превращается в ГЦК фазу.

Таблица 1

Расчет дифрактограмм кристалла  $Cu_{1,90}Te$ , записанных при различных температурах.

$d_{\text{экс.}}$ (Å)	$\frac{I}{I_0}$	Орторомбическая		Гексагональная		$T_{\text{экс}}$ К	Параметры решетки
		$d_{\text{расч.}}$ (Å)	$hkl$	$d_{\text{расч.}}$ (Å)	$hkl$		
1	2	3	4	5	6	7	8
7.0660	20	7.0487	024	--	--	293	орторомб. a=7.3213 b=22.2329 c=36.3896 гексаг. a=8.3705 c=21.6036
3.9513	10	3.9542	136	--	--		
3.6006	60	--	--	3.6006	006		
3.2174	5	3.2222	156	3.2243	016		
2.8405	10	2.8336	173	2.8392	017		
2.3986	10	2.3889	270	2.4012	031		
2.2627	10	2.2640	306	2.2688	118		
1.9977	100	1.9979	294	2.0010	029		
1.8207	70	1.8204	369	1.8227	135		
1.8007	30	1.8032	421	1.8005	038		
1.4431	50	1.4422	514	1.4462	049		
1.2167	40	1.4422	5.10.3.	--	--		
7.1380	20	7.1575	024	--	--	373	орторомб. a=7.3338 b=22.4031 c=36.9633 гексаг. a=8.3889 c=21.6546
3.9860	10	3.9882	136	--	--		
3.6091	60	--	--	3.6091	006		
3.2364	6	3.2487	156	3.2322	016		
2.4068	10	2.4112	270	2.4067	031		
2.2781	10	2.2723	306	2.2744	118		
2.0102	100	2.0102	294	2.0059	029		
1.8298	70	1.8274	369	1.8269	135		
1.8092	30	1.8072	421	1.8048	038		
1.7742	20	1.7785	432	1.7614	043		
1.4488	55	1.4456	514	1.4496	049		
1.3583	10	1.3596	556	1.3537	334		
1.2370	20	1.2388	589	--	--		
1.2209	40	1.2211	5.10.3	--	--		
7.1912	40	7.1606	024	--	--	473	орторомб. a=7.3693 b=22.4617 c=37.1386 гексаг. a=8.4879 c=21.7152
5.9852	30	5.9729	016	--	--		
4.0047	10	4.0048	136	--	--		
3.6192	70	--	--	3.6192	006		
3.2638	20	3.2613	156	3.2523	016		
2.2835	6	2.2832	306	2.2867	118		
2.0170	100	2.0170	294	2.017	029		
1.8412	60	1.8362	369	1.8455	315		
1.8160	10	1.8158	421	1.8188	038		
1.7763	10	1.7856	432	1.7763	034		
1.4623	30	1.4650	514	1.4619	049		
1.3986	10	1.3714	560	1.3925	055		
1.2262	40	1.2289	5.10.3	--	--		
1.2119	50	1.2184	5.10.5	--	--		
4.0214	10	4.0216	136	--	--	573	орторомб. a=7.3739 b=22.5913 c=37.3463 гексаг. a=8.5230 c=21.80076
3.6329	50	--	--	3.6329	006		
3.2749	10	3.2759	156	--	--		
2.2814	6	2.2862	360	2.2920	118		
2.0255	100	2.0255	294	2.0216	209		
1.8482	60	1.8438	400,369	1.8449	315		
1.8229	20	1.8172	421	1.8207	308		
1.7795	10	1.7824	432	1.7795	403		
1.2289	40	1.2289	5.10.3	--	--		
1.2184	50	1.2184	5.10.5	--	--		
4.0340	10	4.0340	136	--	--		
3.6432	55	--	--	3.6449	006		
3.2707	10	3.2834	156	3.2703	106		
2.4947	30	2.4920	090	--	--		
2.2820	5	2.2810	307	--	--		
2.0316	100	2.0319	294	2.0314	209		
1.8519	60	1.8520	410	1.8509	400		
1.7974	20	1.7973	431	--	--		

1	2	3	4	5	6	7	8
1.7940	10	1.7952	432	1.7940	403		
1.2360	40	1.2360	5.10.3	--	--		
1.2228	50	1.2254	5.10.5	--	--		
3.5169	100			3.5184	111		гексаг. a=8,7876 c=21,4015
3.0482	20			3.0470	200		
2.5078	10			2.5096	(117)*		
2.2835	30			2.2850	(118)*	773	ГЦК a=6,0996
2.1528	40			2.1546	220		
1.8377	80			1.8374	311		
1.7596	50			1.7592	222		
3.5209	100			3.5226	111		гексаг. a=8,9404 c=22,2586
3.0507	20			3.0507	200		
2.5127	10			2.5121	(117)*	873	ГЦК a=6,1211
2.2848	30			2.2843	(118)*		
2.1582	40			2.1576	220		
1.8380	80			1.8396	311		
1.7617	50			1.7613	222		

(\*) - отражения от гексагональной фазы.

Таблица 2

Коэффициенты теплового расширения  $Cu_{1,90}Te$

Температура определения параметров кристаллической решетки T, K	Тип решетки	$\alpha_{\{100\}} \cdot 10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_{\{010\}} \cdot 10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_{\{001\}} \cdot 10^{-6} K^{-1}$
290 - 373	орторомбическая	2.81	92.23	189.95
373 - 473	гексагональная	184.91	-	47.43
773 - 873	ГЦК	11.98		

Таблица 3

Расчет дифрактограмм  $Cu_{1,50}Zn_{0,40}Te$ , полученных при различных температурах.

$d_{эксп}$ (Å)	$\frac{I}{I_0}$	орторомбическая		гексагональная		ГЦК		$T_{экс}$ , K	Параметр решетки (Å)
		$d_{расч.}$ (Å)	hkl	$d_{расч.}$ (Å)	hkl	$d_{расч.}$ (Å)	hkl		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2.4001	60	2.3977	270	2.4000	009,301	--	--	290	орторомб. a=7,3093 b=22,2397 c=38,2255 гексаг. a=8,3707 c=21,6020 ГЦК a=6,0956
2.1582	8	--	--	2.1582	00,10	2.1577	220		
1.9894	2	1.9887	364	--	--	--	--		
1.8396	4	--	--	--	--	1.8400	311		
1.8084	17	1.8094	403	1.8091	226,401	--	--		
1.8007	37	1.8032	421	1.8000	00,12,308	--	--		
1.7617	2	--	--	--	--	1.7617	222		
1.5934	6	1.5935	458	--	--	--	--		
1.4466	35	1.4467	522	1.4465	501	--	--		
1.4401	100	1.4410	523	1.4400	00,15	--	--		
2.4023	80	2.4007	270	2.4021	009,301	--	--	373	орторомб. a=7,3146 b=22,2755 c=38,3571 гексаг. a=8,3859 c=21,6193 ГЦК a=6,1070
2.1594	20	--	--	--	00,10	2.1592	220		
2.0060	2	2.0045	294	--	--	--	--		
1.8412	6	--	--	--	--	1.8413	311		
1.8118	40	1.8102	403	1.8121	266,401	--	--		
1.8016	50	1.8025	421	1.8016	00,12,308	--	--		
1.7629	4	--	--	--	--	1.7629	222		
1.5951	10	1.5953	458	--	--	--	--		
1.4493	30	1.4463	522	1.4492	501	--	--		
1.4412	100	1.4412	523	1.4413	00,15	--	--		
2.4030	80	2.4062	270	2.4030	009,301	--	--	473	орторомб. a=7,3280 b=22,3352 c=38,0952 гексаг. a=8,4022 c=21,6266 ГЦК a=6,1129
2.1612	20	--	--	--	--	2.1613	220		
2.0102	2	2.0085	294	--	--	--	--		
1.8434	6	--	--	--	--	1.8432	311		
1.8152	35	1.8132	403	1.8127	226,401	--	--		
1.8024	40	1.8058	421	1.8022	00,12,308	--	--		
1.7645	4	--	--	--	--	1.7647	222		
1.5967	10	1.5969	458	--	--	--	--		
1.4521	50	1.4459	522	1.4520	501	--	--		
1.4427	100	1.4437	523	1.4418	00,15	--	--		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2.4046	62	2.4087	270	2.4049	009.301				ортором . a=7.3358 b=22.3579 c=38.2255 гексак . a=8.4234 c=21.6441  ГЦК
2.2781	10	2.2855	333	--	--				
2.1630	6	--	--	--	--	2.1630	220		
2.0202	10	2.0108	294	--	--			573	
2.9935	2	1.9988	364	--	--				
1.8447	8	--	--	--	--	1.8446	311		
1.8173	20	1.8153	403	1.8173	266.401				
1.8073	48	1.8098	421	1.8037	0012.308				
1.7661	4	--	--	--	--	1.7661	222		
1.5990	10	1.5991	458	--	--	--	--		
1.5175	10	1.5138	484	1.5181	326				
1.4431	100	1.4453	523	1.4427	00.15				
2.4068	80	2.4093	270	2.4075	009.301				ортором. a=7.3417 b=22.3541 c=38.5794 гексаг. a=8.4295 c=21.6671 ГЦК a=1214
2.2835	70	2.2879	333	--	--	--	--		
2.1642	10	--	--	--	--	2.1643	222		
2.0244	7	2.0119	294	--	--			673	
1.8460	10	--	--	--	--	1.8457	311		
1.8186	35	1.8170	403	1.8186	226.401	--	--		
1.8058	40	1.8092	421	1.8056	0012.308	--	--		
1.7669	5	--	--	--	--	1.7671	222		
1.6017	6	1.6015	458	--	--	--	--		
1.4447	100	1.4466	523	1.4445	00.15	--	--		
2.4342	19			2.4363	003	--	--		гексаг. a=4.2656 c=7.3090 ГЦК a=6.1256
2.1661	5			--	--	2.1657	220		
2.0271	7			2.0271	103	--	--		
1.8469	100			1.8469	200	1.8470	311	773	
1.7681	3			--	--	1.7683	222		
1.4628	12			1.4618	005	--	--		
2.1679	11			--	--	2.1683	220		гексаг. a=4.2716 c=7.3760 ГЦК a=6.1326
2.0475	7			2.0477	103	--	--	873	
1.8496	100			1.8496	200	1.8491	311		
1.7702	6			1.7704	--	1.7704	222		
2.1709	11					2.1711	220		ГЦК a=6.1408
1.8518	100					1.8515	311	1084	
1.7726	4					1.7727	222		

Из температурной зависимости параметров решетки существующих фаз  $\text{Cu}_{1.90}\text{Te}$  рассчитаны коэффициенты линейного расширения, которые приведены в таблице 2.

Как видно из табл.2, коэффициенты теплового расширения  $\text{Cu}_{1.90}\text{Te}$  по главным кристаллографическим направлениям имеют сильную анизотропию. Различные колебания атомов по кристаллографическим направлениям приводят к тепловой деформации кристалла, в результате ослабляется связь между атомами, что приводит к превращению одной кристаллической структуры в другую.

Зная поведение кристалла  $\text{Cu}_{1.90}\text{Te}$  в зависимости от температуры, определенная часть атомов меди была заменена атомами цинка, т.е. был синтезирован состав  $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$ . Из синтезированного состава были выра-

шены монокристаллы методами Бриджмена. В дифрактограмме от кристалла  $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$ , записанной при комнатной температуре, часть отражений, как в  $\text{Cu}_{1.90}\text{Te}$  индицируется на основе орторомбической решетки с параметрами температурной ГЦК фазы. Отражение от плоскости (311) ГЦК фазы накладывается на отражение (200) гексагональной фазы. При  $T > 1084$  К все отражения, принадлежащие гексагональной фазе Новотного исчезают и остаются отражения (220), (311) и (222), принадлежащие ГЦК фазе. Отметим, что интенсивности отражений (220) и (222) ГЦК фазы в интервале температур 290-1084 К остаются почти постоянными, а интенсивность, отражения от плоскости (311) с ростом температуры постепенно растет и после превращения фазы Новотного в ГЦК фазу, становится максимальной.

Таблица 4.

Коэффициенты линейного расширения  $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$ .

Температура определения параметров кристаллической решетки T, К	Тип решетки	$\alpha_{100} \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_{010} \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_{001} \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
290-737	орторомбическая	8.74	19.39	41.48
373-473	гексагональная	19.44	--	3.38
773-873	гексагональная	14.07	--	91.67
473-573	ГЦК	8.18	--	--

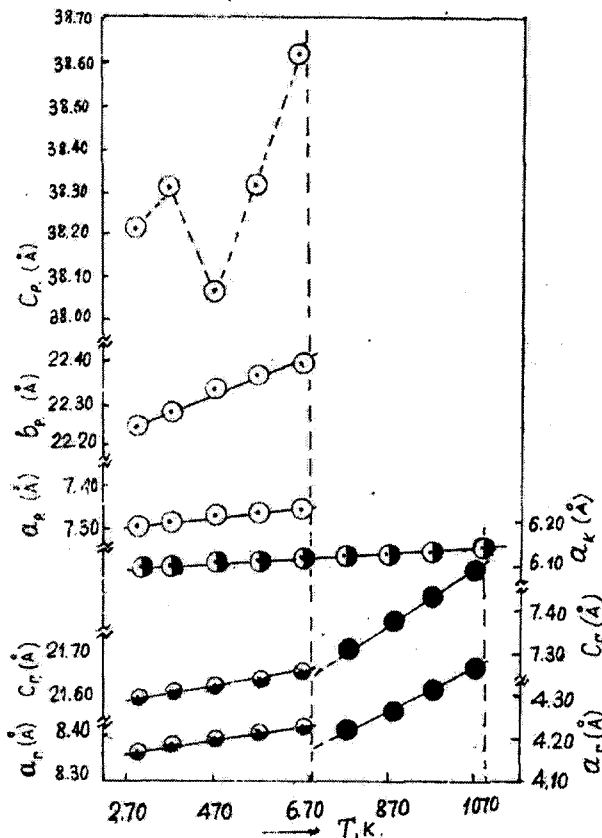


Рис. 2. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки гексагональной, ортогональной и кубической фаз  $Cu_{1.50}Zn_{0.40}Te$ .  
 ○ - a, b, c орторомбической фазы,  
 ● - a и c гексагональной фазы I,  
 ● - a и c гексагональной фазы II,  
 ■ - a кубической фазы.

В результате температурных исследований показано, что орторомбическая и гексагональная фазы при 686 К превращаются в гексагональную фазу Новотного, а эта, в свою очередь, при  $T > 1084$  К превращается в ГЦК фазу.

[1] Yu.G. Asadov, L.V. Rustamova, G.B. Gasimov, K.M. Jafarov, A.G. Babajev. Phase transitions, 1992, v. 38, p. 247-259.  
 [2] A.L.N. Stevels. Philips Res. Repts., 1969, 24, 124.

Температурные поведения параметров решетки орторомбической и гексагональной фаз в интервале 290-686К, гексагональной фазы Новотного в 684-1084К и ГЦК фазы в 290-1084 К приведены на рис.2. Параметры кристаллических решеток существующих в  $Cu_{1.90}Zn_{0.40}Te$  фаз, за исключением параметра c орторомбической фазы, в функции температуры растут линейно, а параметр c при 473 К от значения  $c=38.3571 \text{ \AA}$  при 373 К сокращается до  $c=38.0952 \text{ \AA}$  и дальше растет линейно. По изменениям параметров решетки рассчитаны коэффициенты теплового расширения (таблица 4). Коэффициенты теплового расширения  $Cu_{1.50}Zn_{0.40}Te$  по главным кристаллическим направлениям имеют сильно отличающиеся значения. Такая тепловая деформация, где  $\epsilon=\alpha\Delta T$ , является одной из основных причин нестабильности структур, образующихся при комнатной температуре.

Как видно из табл. 1 и 2, орторомбическая и гексагональная фазы, в которых кристаллизуется матричный кристалл  $Cu_{1.90}Te$ , сохраняются и в кристалле  $Cu_{1.50}Zn_{0.40}Te$ . В образцах  $Cu_{1.50}Zn_{0.40}Te$  при комнатной температуре параллельно с указанными фазами существует высокотемпературная ГЦК фаза.

Важно отметить, что для халькогенидов меди  $Cu_{2-x}S$  (Se,Te) характерен недостаток атомов металла. В этих соединениях каркас структуры образуют анионы  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$  и  $Te^{2-}$ , а катионы  $Cu^{1+}$  и  $Cu^{2+}$  статически распределяются в тетраэдрических и октаэдрических пустотах между двумя плотно упакованными слоями халькогена. С ростом ионного радиуса от  $S^{2-}$  до  $Te^{2-}$  размеры тетраэдрических пустот растут, в результате чего в соединениях системы Cu-Te катионы более свободно движутся в указанных пустотах. Статическое распределение катионов разного сорта по атомным позициям с повышением температуры под действием тепловых колебаний, приводит к разрушению структуры кристалла и образованию структуры кристалла, имеющего минимум свободной энергии. Кроме того, изучая относительное изменение периодов решетки с температурой (измеряя коэффициенты теплового расширения) можно получить важную информацию о температурном интервале стабильности структуры кристалла.

[3] R.V. Baranova, V.P. Arefev, S.A. Semiletov. Neorg. Mater., 1977, 13, 2157.  
 [4] H. Nowotny. Z. Metallkunde, 1946, 37, 40.

Y.Q. Əsədov, A.İ. Mövlanverdiyeva, F.Y. Əsədov

**$Cu_{1.90}Te$  VƏ  $Cu_{1.50}Zn_{0.40}Te$  QURULUŞ ÇEVİRİLMƏLƏRİNİN KRİSTALLOQRAFİK ASPEKTİ**

$Cu_{1.90}Te$  və  $Cu_{1.50}Zn_{0.40}Te$  stexiometrik olmayan birləşmələri sintez edilmiş, monokristal alınmış və rentgendifraktometrik metodla faza keçidi, kristal qəfəsi parametrlərinin temperaturdan asılılığından iştirak edən bütün fazaların istidən genişlənmə əmsali hesablanmışdır. Göstərilmişdir ki,  $Cu_{1.90}Te$  birləşməsində Cu atomlarının bir hissəsinin Zn atomları ilə izomorf əvəz edilməsi yüksək temperatur fazasını otaq temperaturunda sabitləşdirir. Həm də göstərilmişdir ki, əsas kristalloqrafik istiqamətlərin istidən genişlənməsi kristal qəfəsinin dayanıqsızlığının əsas səbəblərindən biridir.

Yu.G. Asadov, A.I. Movlanverdiyeva, F.Yu. Asadov

**CRYSTALLOGRAPHIC ASPECTS OF STRUCTURE TRANSMUTATION IN  $Cu_{1.90}Te$  AND  $Cu_{1.50}Zn_{0.40}Te$**

The single crystals  $Cu_{1.90}Te$  and  $Cu_{1.50}Zn_{0.40}Te$  have been synthesized and grown. By  $\chi$ -ray method the phase transformations in the both compounds had been investigated and from the temperature dependence of the lattice parameters the thermal expansion coefficients are calculated.

**Ю.Г. АСАДОВ, А.И. МОВЛАНВЕРДИЕВА, Ф.Ю. АСАДОВ**

It is shown that the izomorphical partial replacement of Cu atoms by Zn ones in  $\text{Cu}_{1.90}\text{Te}$  leads to the stabilization of high-temperature FCC modification at room temperature. It is also shown that the anisotropy of the thermal expansion coefficients along the general crystallographic directions are one of the main cases of unstability of room temperature phases.

*Дата поступления: 26.10.98*

*Редактор:*

**Р.Б. Шафизаде**