

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

АСАДОВ Ю.Г., ГАМИДОВА С.С., БАЙКУЛОВ Р.Б.,
АСАДОВ Ф.Ю., МАГЕРРАМОВА Ф.Г

Институт Физики НАН Азербайджана

Введение

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния на структурные превращения частичных изоморфных замещений атомов меди атомами цинка в Cu_{2-x}Te .

Синтезированы и выращены монокристаллы Cu_{2-x}Te ($x = 0.00, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) [1] и показано, что: а) синтезированный образец Cu_2Te двухфазный, т.е. одна фаза орторомбическая с параметрами решетки $a=7.319$, $b=22.236$, $c=36.458$ Å, соответствующая составу 33.63 мол. % Te [2], которая является сверхструктурой гексагональной решетки с параметрами $a_0=4.225$, $c_0=7.291$ Å [3], где $a \approx c_0$, $b \approx 3c_0$, $c=5c_0$. Вторая фаза – гексагональная с параметрами $a=8.37$, $c=21.60$ Å [4]; в) выращенные монокристаллы Cu_2Te также двухфазные, одна орторомбическая, а вторая гексагональная с параметрами $a=4.150$, $c=7.188$ Å, которая соответствует составу Cu_5Te_3 [5]. Орторомбическая фаза остается стабильной до 821К, а гексагональная фаза при 473К переходит в фазу Новотного с параметрами $a=4.226$, $c=7.319$ Å. Эта фаза при 821К, а орторомбическая при $T \square 821\text{K}$ превращаются в ГЦК фазу с параметрами $a=6.122$ Å.

При комнатной температуре $\text{Cu}_{1.90}\text{Te}$ состоит из орторомбической и гексагональной фазы с параметрами решетки $a=8.37$, $c=21.60$ Å. При 773К гексагональная, а при 873К и орторомбическая фазы превращаются в ГЦК фазу с параметром решетки $a=6.101$ Å.

Монокристаллы $\text{Cu}_{1.85}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ при комнатной температуре являются однофазными и кристаллизуются в гексагональной структуре с параметрами решетки $a=8.37$, $c=21.60$ Å, которая при 707К и 730К превращается в ГЦК фазу с параметрами $a=6.113$ Å и $a=6.085$ Å, соответственно.

Монокристаллы $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ кристаллизуются в гексагональной структуре с параметрами решетки $a=4.175$ Å, $c=21.69$ Å. При 657К часть кристалла превращается в гексагональную фазу Новотного, а другая часть в ГЦК фазу. При 725К и фаза Новотного превращается в ГЦК фазу с параметром $a=6.097$ Å. Структурные фазовые превращения в кристаллах Cu_{2-x}Te подытожены на диаграмме рис.1

Синтез и выращивание монокристаллов $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Для синтеза в качестве исходных элементов использованы медь марки В-3, цинк и теллур “ос.ч.” Компоненты в соответствующих количествах, показанных в таблице 1, помещались в кварцевую ампулу, которую вакууммировали до остаточного давления 10^{-2} Па.

Таблица 1.

состав	Cu, ат. %	Zn, ат. %	Te, ат. %
$\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$	50.0000	16.6667	33.3333
$\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	64.4068	1.6949	33.8983
$\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$	51.7241	13.7931	34.4828
$\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$	53.5714	10.7143	35.7143
$\text{Cu}_{1.55}\text{Zn}_{0.20}\text{Te}$	56.3636	7.2727	36.3636
$\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$	61.8182	1.8182	36.3636

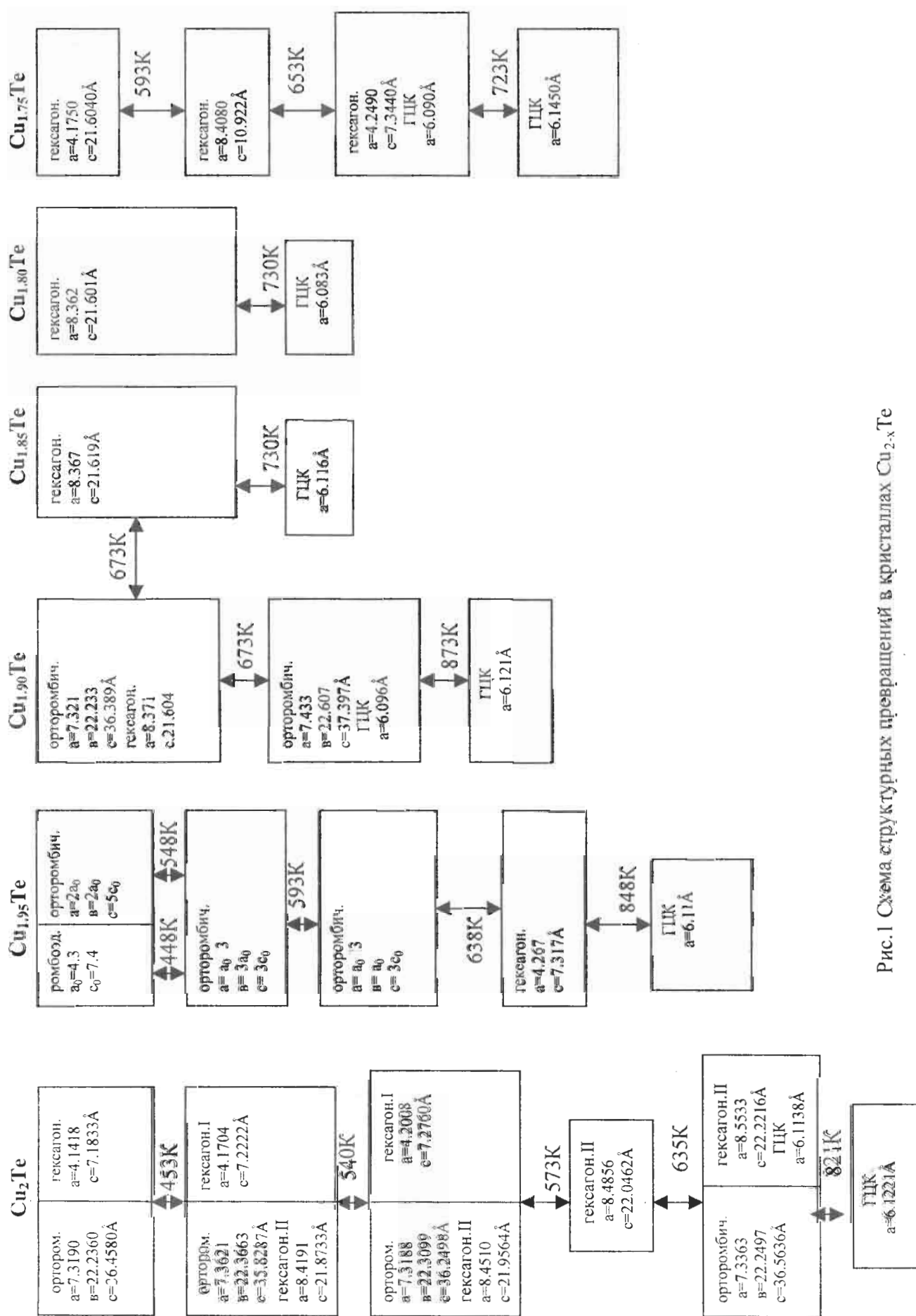


Рис.1 Схема структурных превращений в кристаллах Cu_{2-x}Te

Сначала все ампулы нагревались до 725K (температура плавления теллура) и выдерживались при этой температуре 1 час, после чего температура печи поднималась до 1400K (выше температуры плавления Cu_2Te) и выдерживались постоянной в течение 2-х часов с перемешиванием содержимого ампулы путем механического встряхивания.

После этого ампулы охлаждались до 373K и при этой температуре отжигались в течение 50 часов. Из каждого синтезированного образца снимались порошкограммы, результаты расшифровки которых приводятся ниже.

Монокристаллы всех составов выращивались по методу Бриджмена [6]. Синтезированный слиток в измельченном виде помещался в остроконечную ампулу, которая обеспечивала отбор зародышей и вакуумировалась до давления 10^{-2} Па. Затем ампула располагалась в верхней зоне печи и нагревалась до $\sim 1400\text{K}$, после чего она пропусклась через зону температурного градиента со скоростью 2 мм/час. Обычно в этих условиях растут кристаллы высокотемпературной фазы. При опускании ампулы по градиенту температуры кристаллы высокотемпературной фазы превращаются в кристаллы низкотемпературной фазы. Для снятия напряжений кристалла низкотемпературной фазы в печь была добавлена третья температурная зона, где кристалл низкотемпературной фазы отжигался при температуре ниже температуры превращения в течение 50 часов. Полученные таким образом кристаллы были объектами данного исследования.

Высокотемпературные дифрактометрические исследования проводились на дифрактометре DRON-3M, DRON-4 с приставкой URVT-2000, обеспечивающей вакуум 10^{-2} Па. Угловое разрешение съемки составляло $\sim 0.1^\circ$. Дифрактограммы записывались непрерывно, углы дифракции определены методом измерений по пику интенсивности. В экспериментах ошибка определения углов отражений не превышала величины $\Delta\theta = \pm 0.02^\circ$. Во всех экспериментах использовались $\text{CuK}\alpha$ излучение ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) и Ni-фильтр.

Результаты эксперимента

1. $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$

На порошковых дифрактограммах, полученных для различных частей синтезированного массивного образца, присутствует одна и та же система отражений, которые однозначно индицируются. В орторомбической сингонии со следующими параметрами элементарной ячейки: $a=7.3192 \pm a_0 \cdot 3$, $b=22.2362 \pm 3c_0$, $c=36.4581 \text{ \AA} \pm 5c_0$ (таблица 2). Как отмечено в [5], орторомбическая фаза с такими параметрами является сверхструктурой по отношению к гексагональной фазе с параметрами $a_0=4.2478$, $c_0=7.2335 \text{ \AA}$. По этой причине больше половины зафиксированных отражений индицируются также на основе параметров решетки указанной гексагональной фазы.

Для получения монокристаллов $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ использовалась экспериментально найденная комбинация методов Бриджмена и медленного охлаждения. Синтезированные поликристаллические вещества загружались в ампулы (специально изготовленные для метода Бриджмена). Вакуумированные до давления 10^{-3} Па ампулы с соответствующим составом помещались в печь, температура которой регулировалась с помощью терморегулятора. Далее температура медленно поднималась до температуры плавления соединения. После трехчасовой выдержки ампула опускалась со скоростью 2 мм/час. В третьей зоне печи, имеющей постоянную температуру 400K, образцы в ампуле отжигались в течение трех недель.

При комнатной температуре (290K) от кристаллического слитка $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ размером 4x4x1 мм в произвольной ориентации вырезали образцы, для которых в интервале углов $10^\circ \div 2\theta \div 90^\circ$ зафиксировано 11 четких дифракционных отражений (в табл.2 отмечено звездочкой). Как видно из табл.2, все зафиксированные отражения

Таблица 2. Расчет дифрактограммы $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ при различных температурах

T, K	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	I/I_0	орторомбическая		гексагональная		параметры крист. реш.
			$d_{\text{расч}}, \text{\AA}$	hkl	$d_{\text{расч}}, \text{\AA}$	hkl	
293	3.6133	50	3.6109	210	3.6167	0012	орторомб. $a=7.3192$ $b=22.2362$ $c=36.4581 \text{\AA}$
	2.7169	20	2.7155	209			
	2.4189*	70	2.4198	311	2.4111	003	
	2.3900	40	2.3919	303			
	2.2761*	20	2.2764	333			
	2.1249*	30	2.1244	352	1.1239	110	
	2.0034*	70	2.0040	2710			
	1.9789	40	1.9786	357			
	1.8390*	20	1.8389	2105	1.8395	200	
	1.8050*	60	1.8055	420	1.8084	004	
	1.7853*	4	1.7854	2910	1.7826	201	гексагон. $a=4.2478$ $c=7.2335 \text{\AA}$
	1.7681*	10	1.7681	432			
	1.5977*	20	1.5973	449	1.5937	113	
	1.4642	40	1.4638	500			
	1.4466*	100	1.4467	522	1.4467	005	
	1.4412*	15	1.4411	523			
	1.4368	72	1.4361	530			
	1.4064	10	1.4060	543			
	1.2752	10	1.2752	580			
	1.2038	80	1.2031	605	1.2056	006	
	1.1812	40	1.1810	627			
	1.1366	50	1.1365	672			
	0.9218	25	0.9214	7109	0.9292	117	
	0.8740	90	0.8751	874			
773	2.4380	70	2.4385	302			орторомб. $a=7.3812$ $b=22.3783$ $c=36.6234 \text{\AA}$ гексагон. $a=4.2797$ $c=7.2887$
	2.1414	30	2.1413	352	2.1399	110	
	1.8518	20	1.8514	2105	1.8518	200	
	1.8207	60	1.8207	420	1.8222	004	
	1.7974	10	1.7968	2910			
	1.4589	100	1.4589	522	1.4577	005	
873	2.4296	80			2.4296	003	гексагон. $a=4.2797$ $c=7.2887 \text{\AA}$
	2.1462	20			2.1464	110	
	1.8589	20			1.8588	200	
	1.8220	50			1.8222	004	
	1.4576	70			1.4577	005	
	1.2150	60			1.2148	006	
973	2.1630	40	2.1631	220			ГЦК $a=6.1187 \text{\AA}$
	1.8447	100	1.8449	311			
	1.5302	20	1.5297	400			
	1.3681	30	1.3682	420			
	1.1775	70	1.1775	333,511			

индицируются на основе параметров сверхструктурной модификации. Как и на порошковой дифрактограмме, некоторые из них индицируются также на основе параметров решетки гексагональной модификации.

После записи дифрактограммы при комнатной температуре включалась печь и через каждые 50К проводились контрольные записи. Температуру образца перед началом каждой записи поддерживали постоянной в течение 30 минут.

При этих условиях, вплоть до 773К, число отражений и их интенсивность, зафиксированные при комнатной температуре, остаются постоянными. Как показано в табл.2 при 773К из 11 отражений остаются 6 и при 811 ± 2 К орторомбическая модификация полностью превращается в гексагональную. При переходе орторомбической модификации в гексагональную последняя играет роль затравки. По этой причине на температурной зависимости параметров элементарной ячейки гексагональной модификации скачка не наблюдается. При 973К гексагональная модификация превращается в высокотемпературную ГЦК-модификацию с $a=6.1187$ Å. При охлаждении образца до комнатной температуры дифракционная картина полностью восстанавливается в обратной последовательности.

На рис.2 приведены температурные зависимости параметров элементарных ячеек всех фаз для $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$, существующих в интервале температур 290 – 1000К. Видно, что параметры a_0 , c_H и $a_{\text{ГЦК}}$ в зависимости от температуры растут линейно, а на кривых $v_0=f(T)$ и $c_0=f(T)$ при 470К и $a_H=f(T)$ при 570К наблюдаются небольшие перегибы. Это, вероятно, связано с перераспределением катионов.

Коэффициенты термического расширения, отнесенные к 290К, имеют следующие значения ($\times 10^{-6}$ К): для орторомбической фазы: $\alpha_{[100]} = 11.9$, $\alpha_{[010]} = 11.9$, $\alpha_{[001]} = 7.0$; для гексагональной фазы: $\alpha_{[100]} = 14.4$, $\alpha_{[001]} = 1.2$; для ГЦК – фазы: $\alpha = 13.2$. Важно отметить, что в интервале температур 290-723К для орторомбической фазы $\alpha_{[100]} = \alpha_{[010]} > \alpha_{[001]}$, а для гексагональной в интервале температур 290-972К имеет место резко выраженная анизотропия термического расширения.

В кристалле $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ превращения обратимы и происходят по типу монокристалл-монокристалл и изоморфное замещение части атомов меди атомами цинка в Cu_2Te приводит к сокращению числа сложных фазовых переходов.

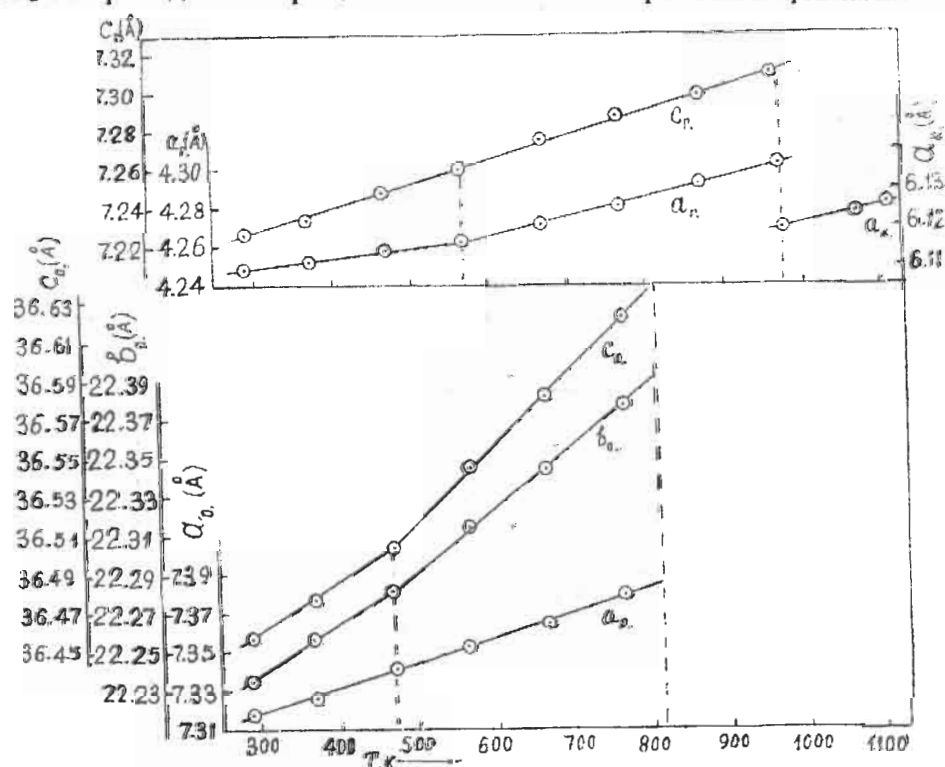


Рис.2. Температурные зависимости параметров решетки фаз, существующих в кристаллах $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$

2. $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$

Дифракционные отражения, зафиксированные на порошкограмме (табл.2), разделяются на две системы: отражения, принадлежащие фазе с гексагональной решеткой с параметрами $a=8.372\text{\AA}$, $c=21.589\text{\AA}$, близкими к параметрам элементарной ячейки состава $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ [7] и отражения от решетки орторомбической фазы с параметрами $a=7.325\text{\AA}$, $b=22.255\text{\AA}$, $c=36.331\text{\AA}$, которые предложены в [2] для состава 33.63 мол.% Te. Для температурных исследований из кристаллического слитка $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ изготавливались плоские образцы размерами $4\times4\times2$ мм с произвольной ориентацией. Зафиксированные от этих образцов при комнатной температуре в интервале углов $10^\circ\div20^\circ\div100^\circ$ десять дифракционных отражений индицируются также на основе параметров гексагональной и орторомбической решетки (в табл.3 указано звездочкой). После записи дифракционных отражений при комнатной температуре, не изменяя первичной ориентации кристалла, включалась температурная приставка URVT-2000 и запись проводилась через каждые 100K. Перед началом каждой записи температура образца поддерживалась постоянной в течение 30 минут. Отметим, что в дифракционной картине (в числах и интенсивностях) в интервале 300-470K существенных изменений не происходит. Как показано в табл.3, при 570K в прежнем интервале углов фиксируется пять отражений, из них отражение от плоскости (0015) принадлежит только гексагональной решетке, а (186) и (339) – орторомбической; оставшиеся два отражения принадлежат гексагональной и орторомбической фазам, т.е. на отражения от плоскости (219) и (0012) гексагональной решетки, наложены отражения от плоскости (420) и (422) орторомбической решетки, соответственно. Показано, что некоторые из исчезнувших при 570K отражений, при 670K обратно восстанавливались. При 770K все дифракционные отражения, принадлежащие гексагональной и орторомбической фазам, исчезают и в прежнем интервале углов фиксируются три отражения от плоскостей (300), (311) и (330), принадлежащие примитивной высокотемпературной кубической решетке с параметром $a=6.068\text{\AA}$.

По изменениям интенсивности тех структурно чувствительных 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 $748\pm1\text{K}$ орторомбическая и гексагональная фазы превращаются в примитивную кубическую фазу.

На рис.3 представлена зависимость параметров элементарных ячеек гексагональной, орторомбической и кубической фаз от температуры. Как видно, параметры a и c гексагональной и параметр a орторомбической фаз в функции температуры растут линейно. При этом параметр c орторомбической решетки сокращается и при температуре 570K, где из 10 зафиксированных отражений при 470K 5 исчезают, становится минимумом, а с обратным появлением этих отражений при 670K значение параметра c растет. Параметр b ведет себя противоположно параметру c , т.е. при минимальном значении параметра c , параметр b достигает максимального значения. Такое поведение параметров элементарной ячейки орторомбической фазы объяснено с упорядочением и разупорядочением, а также позиционным перераспределением катионов Cu^{1+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} в орторомбической решетке $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$. 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 орторомбической и ромбоэдрической, а $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ из орторомбической и гексагональной фаз. В образце $\text{Cu}_{1.95}\text{Te}$, как отмечено в [8], α_1 -ромбоэдрическая фаза при 548K, а α_2 -орторомбическая фаза при 448K превращаются в β -орторомбическую фазу. Орторомбическая β -фаза при 593K превращается в новую орторомбическую γ -фазу, а при 638K γ -фаза превращается в гексагональную δ -фазу и в свою очередь, δ -фаза при 848K превращается в ϵ -ГЦК фазу. Параметры элементарной ячейки каждой α_1 , β и γ – орторомбической фазы являются

Таблица 3. Расчет дифрактограммы $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ при различных температурах

T, K	$d_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$	I/I_0	орторомбическая		гексагональная		параметры крист. реш.
			$d_{\text{расч.}}, \text{\AA}$	hkl	$d_{\text{расч.}}, \text{\AA}$	hkl	
290	2.717	2	2.718	211	2.176	209	орторомб. $a=7.325$ $b=22.255$ $c=36.331 \text{\AA}$
	2.399*	31	2.399	009	2.399	270	
	2.390*	73	-	-	2.389	186	
	2.151	1	-	-	2.151	308	
	2.084	2	2.083	221	2.082	198	
	1.976	4	1.977	312	1.979	357	
	1.805*	18	1.805	219	1.806	420	
	1.799*	43	1.799	0012	1.798	422	
	1.758*	12	1.757	403	1.758	433	
	1.596*	11	-	-	1.596	399	
	1.580	30	1.582	410	1.584	471	гексагон. $a=8.372$ $c=21.589 \text{\AA}$
	1.475*	13	1.472	3110	1.476	479	
	1.464	4	1.464	324	1.464	500	
	1.448*	15	1.448	416	1.449	522.488	
	1.440*	100	1.440	0015	1.441	523	
	1.437*	72	1.436	501	1.436	530	
573	2.400	34			2.400	186	орторомб. $a=7.346$ $b=22.508$ $c=35.400 \text{\AA}$ гексагон. $a=8.487$ $c=21.651 \text{\AA}$
	1.819	5	1.819	219	1.813	420	
	1.804	27	1.804	0012	1.803	422	
	1.599	6			1.599	399	
	1.443	100	1.443	0015	1.442	523	
673	2.421	15			2.421	270	орторомб. $a=7.355$ $b=22.502$ $c=35.608 \text{\AA}$ гексагон. $a=8.524$ $c=21.671 \text{\AA}$
	2.402	48			2.402	186	
	1.823	56	1.823	219	1.815	420	
	1.806	40	1.806	0012	1.805	422	
	1.601	6			1.601	399	
	1.458	12			1.458	522.488	
	1.445	100	1.445	0015	1.448	523	
773	2.023	10	2.23	300.221			Р-куб $a=6.068 \text{\AA}$
	1.830	100	1.830	311			
	1.430	17	1.430	411			

кратными параметрам $a=4.3 \text{\AA}$ и $c=7.4 \text{\AA}$ решетки гексагональной фазы. Авторы считают, что α_1 -ромбоэдрическая фаза является сверхструктурой ГЦК, а орторомбическая α_{II} -фаза, сверхструктурой гексагональной фазы.

В кристалле $\text{Cu}_{1.95}\text{Te}$ при замещении определенной части атомов меди атомами Zn, т.е. в $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ низкотемпературная сверхструктурная орторомбическая фаза с параметрами $a \approx a_h$, $b \approx 3c_h$, $c \approx 5c_h$ и гексагональная фаза с параметрами $a \approx 2a_h$ и $c \approx 3c_h$ ($a_h=4.245 \text{\AA}$, $c_h=7.289 \text{\AA}$ параметры гексагональной фазы Новотного) стабилизируются до температуры 748K. Выше этой температуры орторомбическая и гексагональная фазы превращаются в примитивную кубическую фазу с параметром элементарной ячейки $a=6.069 \text{\AA}$.

3. $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$

Порошкограммы, снятые от синтезированного слитка (табл.4) и дифракционные записи от монокристалла $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$ индицируются на основе как орторомбической решетки с параметрами $a=7.309\text{\AA}$, $b=22.240\text{\AA}$, $c=36.458\text{\AA}$, так и гексагональной решетки с параметрами $a=8.370\text{\AA}$, $c=21.602\text{\AA}$. Кроме того на рентгенограмме присутствуют также четыре отражения от плоскостей (111), (220), (311) и (222) высокотемпературной ГЦК-фазы с параметром $a=6.103\text{\AA}$.

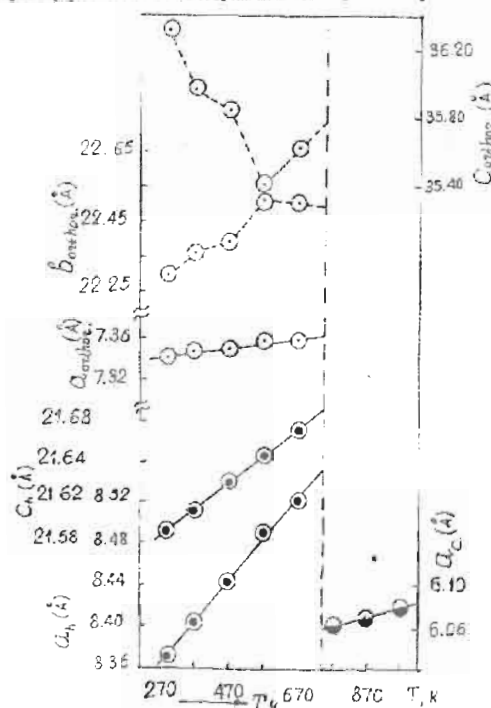


Рис. 3. Температурные зависимости параметров решетки фаз, существующих в кристаллах $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$

От монокристаллического слитка $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$ были изготовлены плоские образцы в произвольной ориентации размером $4 \times 4 \times 1$ мм. Из 10 дифракционных отражений, записанных от монокристалла $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$ при 290K в интервале углов $30^\circ \square 2\theta \square 70^\circ$, три индицируются только на основе параметров орторомбической, пять отражений индицируются на основе параметров как орторомбической, так и гексагональной решеток и три отражения принадлежат высокотемпературной ГЦК-фазе, которая метастабильно существует при комнатной температуре, т.е. синтезированный слиток и выращенные монокристаллы имеют одинаковые составы.

После записи дифракционных отражений при 290K, не нарушая ориентации кристалла $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$, включалась температурная приставка и через каждые 100K проводились записи дифракционных отражений. Перед каждой записью температура приставки в течение 30 минут поддерживалась постоянной.

Анализом дифракционных данных, зафиксированных при различных температурах, показано, что в интервале 290-570K в количествах отражений и их интенсивностях существенных изменений не происходит. Только при 570K отражения $(501)_r$ и $(522)_{\text{орт.}}$, наложенные друг на друга, исчезают и фиксируется три новых отражения с индексами (333), (288) и (477), принадлежащие орторомбической фазе (см. табл.4).

Если продолжить нагрев кристалла, при 770K существенно изменяются число и интенсивности дифракционных отражений, т.е. в прежнем интервале углов из фиксированных шести отражений четыре индицируются на основе параметров гексагональной решетки фазы Новотного, где $a=4.265\text{\AA}$, $c=7.306\text{\AA}$ и два с индексами (220) и (222) принадлежат высокотемпературной ГЦК фазе.

Таблица 4. Расчет дифрактограммы $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$ при различных температурах

Т, К	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	I/I_0	орторомбическая		гексагональная		кубическая		параметры крист. реш.
			$d_{\text{расч}}, \text{\AA}$	hkl	$d_{\text{расч}}, \text{\AA}$	hkl	$d_{\text{расч}}, \text{\AA}$	hkl	
290	7.273	30	7.263	031					орторомб. $a=7,309$ $b=22,309$ $c=38,226 \text{\AA}$
	3.986	54	3.3985	019					
	3.601	100	-	-	3.600	006			
	3.510	2	3.509	154			3.524	111	
	3.347	4	3.342	223					
	3.224	8	3.222	156	3.224	106			
	3.121	10	3.129	072					
	2.894	13	2.891	227					
	2.757	20	2.752	253					
	2.652	60	-	-	2.656	212			гексагон. $a=8,371$ $c=21,602 \text{\AA}$
	2.400*	14	2.402	258	2.400	009			
	2.171	8	2.170	344	2.165	208			
	2.158*	4	2.151	308	2.158	0010	1.158	220	
	2.006	4	2.006	348	2.006	306			
	1.989*	5	1.989	364					ГЦК $a=6,096 \text{\AA}$
	1.843*	17	1.844	376			1.840	311	
	1.808*	37	1.809	403	1.809	226			
	1.802*	5	1.803	421	1.800	0012			
	1.794	2	1.794	404					
	1.762*	6	-	-			1.762	222	
	1.593*	35	1.586	458					
	1.446*	35	1.447	522	1.447	501			
	1.440	100	1.441	529	1.440	0015			
	1.400	22	1.403	4103	1.400	504	1.398	331	
	1.343	14	1.343	557	1.345	506			
570	2.405	62	2.403	258	2.400	009,301			орторомб. $a=7,336$ $b=22,358$ $c=38,226 \text{\AA}$
	2.278	10	2.276	333					
	2.163	6	-	-	1.163	0010	1.163	220	
	2.020	10	2.006	348					
	1.994	2	1.991	364,228					
	1.845	8	1.839	376,2105			1.845	311	гексагон. $a=8,423$ $c=21,644 \text{\AA}$
	1.817	20	1.809	403	1.809	226,401			
	1.804	48	1.803	421	1.800	0012			
	1.766	3	-	-			1.766	222	
	1.599	4	1.586	458,3106					
773	1.518	14	1.517	477					ГЦК $a=6,118 \text{\AA}$
	1.443	100	1.441	523	1.440	0015			
	2.434	19			2.436	003			
	2.166	5			-	-	2.166	220	
	2.027	7			2.027	103	-	-	
	1.847	100			1.847	200	1.847	311	
1084	1.768	3			-	-	1.768	222	ГЦК $a=6,126 \text{\AA}$
	1.463	12			1.462	005	-	-	
	2.171	11					2.171	220	
	1.852	100					1.852	311	
	1.773	4					1.773	222	

Отражение от плоскости (311) ГЦК-фазы накладывается на отражение (200) гексагональной фазы. При 1084К все отражения, принадлежащие гексагональной фазе Новотного, исчезают и остаются три отражения от плоскостей (220), (311) и (222), принадлежащие ГЦК-фазе. Интенсивности отражений от плоскостей (220) и (222) ГЦК фазы в интервале 290-1084К остаются почти постоянными, а интенсивность отражения от плоскости (311) постепенно увеличивается и после превращения фазы Новотного в ГЦК фазу становится максимальной. При обратном охлаждении кристалл $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$ возвращается в исходное состояние.

По отражениям, которые исчезают, уточнены температуры превращения в кристаллах $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$ и показано, что орторомбическая и гексагональная фазы при 686К превращаются в гексагональную фазу Новотного, а эта фаза в свою очередь при 1084К превращается в ГЦК-фазу.

Температурные зависимости параметров решетки орторомбической и гексагональной фаз в интервале 290-684К, гексагональной фазы Новотного (684-1084К) и ГЦК-фазы (290-1084К) приведены на рис.4. Как видно, параметры кристаллических решеток существующих в кристаллах $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$ фаз, за исключением параметра c орторомбической фазы, в функции температуры растут линейно, а параметр c орторомбической решетки при температуре 470К от значения $c=38.313\text{\AA}$ при 370К сокращается до $c=38.064\text{\AA}$ и дальше растет линейно.

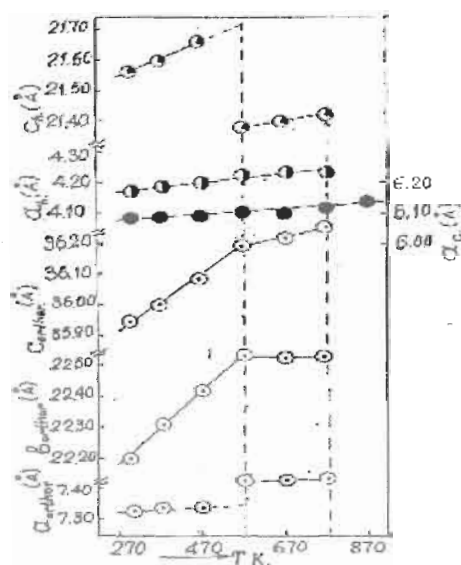


Рис. 4. Температурные зависимости параметров решетки фаз, существующих в кристаллах $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$

Кристаллы $\text{Cu}_{1.90}\text{Te}$, как отмечено выше, при комнатной температуре состоят из орторомбической фазы, которая по составу близка к Cu_2Te и гексагональной фазы, соответствующей по составу $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$. С повышением температуры при 673К гексагональная и при 873К орторомбическая фаза превращаются в ГЦК фазу. Частичное изоморфное замещение атомов Cu атомами Zn в $\text{Cu}_{1.90}\text{Te}$, т.е. $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$, стабилизирует высокотемпературную ГЦК фазу при комнатной температуре. Орторомбическая и гексагональная фазы при 684К превращаются в гексагональную фазу Новотного. Фаза Новотного и ГЦК-фаза сосуществуют в интервале температур 684-1084К и выше этой температуры кристалл $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$ состоит только из ГЦК фазы.

4. $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$

Из синтезированного слитка $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ изготовлен порошок и снимались порошкограммы. Как видно из табл.5, все дифракционные линии индицируются на основе орторомбической решетки с параметрами $a=7.319\text{\AA}$, $b=22.236\text{\AA}$, $c=36.458\text{\AA}$.

Таблица 5. Расчет дифрактограммы $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ при различных температурах

Т, К	$d_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$	I/I_0	орторомбическая		гексагональная		параметры крист. реш.
			$d_{\text{расч.}}, \text{\AA}$	hkl	$d_{\text{расч.}}, \text{\AA}$	hkl	
290	7.252*	60	-	-	7.253	100	орторомб. $a=7,290$ $b=22,225$ $c=36,505 \text{\AA}$
	5.827	41	5.796	122			
	4.901	22	5.008	132			
	4.331*	30	-	-	4.331	104	
	3.624*	100	3.628	153,0010	-	-	
	3.371*	100	3.370	155	-	-	
	2.536	10	2.539	248	2.530	108	
	2.407*	20	2.404	312	2.402	301	
	2.148*	10	2.151	308			
	2.132	63	2.135	351			
	2.067	31	2.065	338			
	1.981	100	1.997	357			гексагон. $a=8,370$ $c=21,593 \text{\AA}$
	1.824*	92	1.824	382	1.823	315	
	1.543*	14	1.544	468	1.542	319	
	1.519	21	1.517	477	1.518	414	
	1.439	34	1.436	530	1.437	502,0015	
	1.393	40	1.394	508	1.392	331	
	1.377*	30	1.377	509	1.375	505	
	1.334	21	1.334	4109	-	-	
	1.241	10	1.241	595	1.241	509	
	1.170	11	1.171	653	1.172	3310	
	1.139	32	1.139	670	1.135	524	
	1.074	13	1.077	696	1.079	609	
	1.031	51	1.031	725	1.031	532	
	0.964	11	0.965	779	0.967	538	
	0.930	11	0.931	7107	0.928	540	
	0.878	24	0.878	872	0.878	548	
	0.856	32	0.856	893	0.854	639	
	0.815	39	0.813	900	0.815	731	
	0.794	41	0.794	962	0.795	468	
473	7.293	70	-	-	7.290	100	орторомб. $a=7,333$ $b=22,441$ $c=35,013 \text{\AA}$
	6.109	10	6.098	025	-	-	
	4.346	45			4.346	104	
	4.304	30	4.305	142	-	-	
	3.647	100	3.647	0010	3.645	200	
	3.619	100	3.618	210	-	-	
	3.384	70	3.382	057			
	3.366	30	3.372	155			
	2.481	40	2.486	257			
	2.412	30	-	-	2.415	301	гексагон. $a=8,414$ $c=21,600 \text{\AA}$
	2.148	40	2.152	284			
	2.027	20	2.027	199			
	1.829	15	1.825	411	1.832	315	
	1.582	15	1.589	459	1.586	319	орторомб. $a=7,423$ $b=22,857$ $c=35,253 \text{\AA}$ гексагон. $a=8,461$ $c=21,641 \text{\AA}$ ГЦК $a=6,120 \text{\AA}$
	1.549	20	1.546	468	1.548	319	
	1.379	50	1.379	509	1.382	505	
	4.368	30			4.368	104	
773	3.534	30			3.534	(111)	ГЦК $a=6,139 \text{\AA}$
	3.405	100	3.405	057	-	-	
	3.062	40			3.062	(200)	
	2.533	30	2.534	086	2.533	108	
	2.497	50			2.505	117	
	2.338	50	2.338	191	-	-	
	2.164	50			2.164	(220)	
	1.841	40	1.843	411	1.845	(311)	
973	3.544	100			3.544	111	ГЦК $a=6,139 \text{\AA}$
	3.070	40			3.069	200	
	2.170	60			2.170	220	
	1.851	80			1.851	311	

Однако большая часть этих линий индицируется также на основе гексагональной решетки с параметрами $a=8.370\text{\AA}$, $c=21.600\text{\AA}$ соответствующими параметрам решетки состава $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$.

Из кристаллического слитка $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ изготовлены плоские образцы размерами $4\times 3\times 1\text{ мм}$ с произвольной кристаллографической ориентацией. Зафиксированные при 293К в интервале углов $10^\circ\div 2\theta\div 100^\circ$ девять дифракционных отражений удовлетворительно индицируются, как и в случае порошковых, на основании параметров элементарной ячейки орторомбической и гексагональной фаз. Наблюдаемая дифракционная картина остается неизменной до 470К . Как показано в табл.5, при 473К , кроме девяти отражений, зафиксированных при комнатной температуре, появляются два новых отражения от плоскостей (025) и (199), принадлежащие только орторомбической фазе, а отражения от плоскостей $(104)_\text{г}$, $(200)_\text{г}$, $(155)_\text{орт.}$, $(301)_\text{г}$ и $(413)_\text{г}$ расщепляются, и по этой причине появившиеся отражения индицируются как $(142)_\text{орт.}$, $(210)_\text{орт.}$, $(257)_\text{орт.}$, $(411)_\text{г}$ и $(057)_\text{орт.}$, соответственно. Дифракционные отражения, появившиеся при 470К в результате расщепления, исчезают при 570К и в прежнем интервале углов фиксируется всего семь отражений (табл.5). Далее при 670К происходит повторное расщепление некоторых отражений, принадлежащих как орторомбической, так и гексагональной решеткам.

При 803К , кроме отражений от орторомбической и гексагональной фаз, появляются четыре отражения от плоскостей (111), (200), (220), (311), принадлежащие решетке высокотемпературной ГЦК фазы с параметром $a=6.120\text{\AA}$. Отжиг при этой температуре или продолжение нагревания приводит к полному переходу орторомбической и гексагональной фаз в ГЦК фазу. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки орторомбической фазы рассчитаны на ЭВМ и для каждой температуры взяты средние значения a , b , c (рис.5). Погрешность определения параметров элементарной ячейки составляет $\pm 0.02\text{\AA}$.

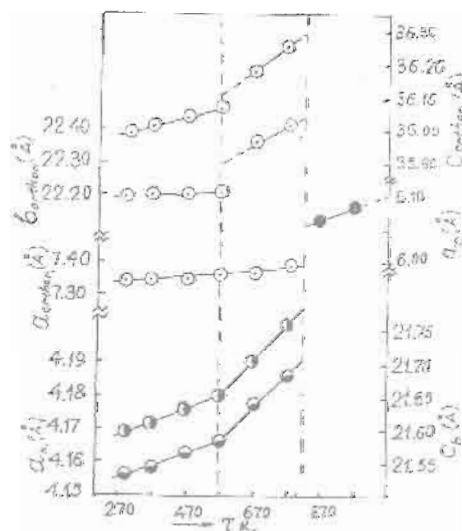


Рис. 5. Температурные зависимости параметров решетки фаз, существующих в кристаллах $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$

Как видно из рис.5, параметр a и c орторомбической фазы в зависимости от температуры растут линейно, а параметр b при этом линейно сокращается. Коэффициенты термического расширения, отнесенные к 290К , имеют значения для орторомбической фазы $\alpha_{[100]} = 32.42 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = -10.35 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, $\alpha_{[001]} = 30.35 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ и резко анизотропные. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки гексагональной фазы рассчитаны аналитическим методом по всем отражениям. Для каждой температуры взяты средние значения a и c . Как показано на рис.3, в отличие от

орторомбической фазы значения параметров a и c гексагональной фазы до температуры превращения растут линейно, а при этом параметр c остается почти постоянным.

Коэффициенты термического расширения, отнесенные к 290К, имеют значения для гексагональной фазы $\alpha_{[100]} = 4.26 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ и $\alpha_{[001]} = 33.94 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, что свидетельствует о существовании сильной анизотропии.

Таким образом, расщепление большинства рефлексов при 473К и исчезновение этого расщепления при 573К сопровождается резкими изменениями периодов b и c орторомбической решетки и не сказывается на линейном росте периодов a и c гексагональной решетки. Такое поведение параметров элементарной ячейки орторомбической фазы связано с упорядочением, а также может быть следствием перераспределения катионов Cu^{1+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} . Следует отметить, что параметры a и c гексагональной решетки $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ в зависимости от температуры также растут линейно до 730К, после чего наблюдается переход гексагональной плотноупакованной фазы в гранцентрированную кубическую фазу.

5. $\text{Cu}_{1.55}\text{Zn}_{0.20}\text{Te}$

Для установления однофазности с обеих концов и с середины синтезированного слитка готовились порошки и при одинаковых условиях снимались порошкограммы, расчеты которых приведены в табл.6. Как показано в таблице, все дифракционные линии индицируются на основе гексагональной решетки с параметрами $a \approx 2a_0 = 8.370\text{\AA}$ и $c \approx 3c_0 = 21.573\text{\AA}$, соответствующими параметрам β^{III} -фазы $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$, структура которой расшифрована в [7] и орторомбической решетки с параметрами $a = 7.319\text{\AA}$, $b = 22.236\text{\AA}$, $c = 36.458\text{\AA}$.

Из кристаллического слитка по плоскости скалывания были отделены плоские образцы размером $6 \times 4 \times 1$ мм. Зафиксированные при 290К в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ 14 дифракционных отражений разделяются на две системы: отражения, принадлежащие фазе с гексагональной решеткой с параметрами $a = 4.1706\text{\AA}$, $c = 21.5737\text{\AA}$, близкими к параметрам элементарной ячейки состава $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ [7], и отражения от решетки орторомбической фазы с параметрами $a = 7.319\text{\AA}$, $b = 22.236\text{\AA}$, $c = 36.458\text{\AA}$, которые приведены в [2] для состава 33.63 мол.% Te (табл.6).

Кроме того, одно из интенсивных отражений (311), принадлежит высокотемпературной ГЦК фазе. При 373К отражения от плоскостей (006), (300) и (0018), принадлежащие гексагональной фазе, исчезают, а отражения от плоскостей (2010), (0015) гексагональной и (127) орторомбической фазы расщепляются. Таким образом, появляются новые отражения от плоскости (209) гексагональной и (054) орторомбической решетки (табл.6). Если продолжить нагрев образца, при $T \approx 573\text{K}$ отражения от плоскостей типа (001) исчезают, а отражения от плоскости (0018) заново появляются и число отражений от гексагональной фазы уменьшается. Все зафиксированные десять 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 773К появляется еще одно интенсивное отражение от плоскости (111) решетки высокотемпературной ГЦК фазы. При $T \approx 785\text{K}$ образец полностью превращается в высокотемпературную ГЦК фазу и зафиксированные в прежнем интервале углов шесть дифракционных отражений принадлежат ГЦК решетке с параметром $a = 6.1412\text{\AA}$.

Температурная зависимость параметров решетки гексагональной, орторомбической и ГЦК фаз в зависимости от температуры представлена на рис.6. Как видно, параметр a орторомбической фазы при 573К претерпевает скачки, а параметр b начиная с этой температуры до 785К остается постоянным, при этом параметр c продолжает линейно расти, но с наклоном меньшим, чем до температуры 573К.

Таблица 6. Расчет дифрактограммы $\text{Cu}_{1.55}\text{Zn}_{0.20}\text{Te}$ при различных температурах

Т, К	$d_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$	I/I_0	орторомбическая		гексагональная		параметры крист. реш.
			$d_{\text{расч.}}, \text{\AA}$	hkl	$d_{\text{расч.}}, \text{\AA}$	hkl	
;	2	3	4	5	6	7	8
290	7.191*	80	7.192	003	-	-	орторомб. $a=7,328$ $b=22,195$ $c=35,951 \text{\AA}$
	3.970*	30	-	-	3.965	127	
	3.596*	50	3.596	006	3.595	211	
	3.416*	40	-	-	3.416	222	
	3.220	40	3.224	106	3.222	156	
	2.536	40	2.530	108	2.539	248	
	2.398*	10	2.397	009,300	2.399	270	
	2.146	80	1.160	0010	2.141	318	
	2.076	10	2.070	1010	2.072	286	
	2.035*	36	-	-	2.035	361	
	1.994	100	2.001	209	1.995	3210	гексагон. $a=4,171$ $c=21,574 \text{\AA}$
	1.838*	60	1.836	(311)	1.838	11010,380	
	1.806*	40	1.806	401	1.805	420	
	1.797*	6	1.798	0012	1.797	386	
	1.755	20	1.755	316,403	1.755	386	
	1.613	20	1.613	318,406	1.615	464	
	1.553*	25	1.552	325	-	-	ГЦК $a=6,091 \text{\AA}$
	1.512	30	1.510	326,408	1.516	483	
	1.438*	40	1.438	0015,500	1.436	530	
	1.382*	50	1.382	332	1.382	499,553	
	1.339	60	1.345	506	1.338	565	
	1.245	80	1.247	515	1.246	588	
	1.204*	6	1.204	5010	1.205	630	
	1.198*	10	1.197	0018,603	1.198	633	
	1.174	30	1.173	518	1.174	652	
	1.142	60	1.144	519	1.143	6310	
	1.076	20	1.079	609	1.076	696	
	1.030	70	1.031	532,702	1.030	706	
	1.006	10	1.005	620	1.006	761	
	0.967	40	0.967	708	0.966	786	
	0.933	20	0.934	5310,7010	0.931	7107	
	0.922	10	0.921	543	0.921	7109	
	0.903	10	0.903	802	0.902	842	
	0.875	10	0.876	637	0.875	874	
	0.869	30	0.869	807	0.869	880	
	0.817	20	0.817	645	0.813	900	
	0.805	10	0.805	901	0.805	934	
	0.795	10	0.795	736	0.795	955	

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6	7	8
373	7.191	90	7.201	003	7.202	005	орторомб. a=7,341 b=22.314 c=36.020Å
	3.998	50			3.998	054	
	3.978	50			3.971	127	
	3.426	70			3.423	222	
	2.411	40			2.410	312	
	2.400	50	2.400	009	2.401	270,0015	
	2.036	20			2.041	361	гексагон. a=4,189 c=21.604Å
	1.839	100	1.835	(311)	1.837	2105,381	
	1.814	30	1.814	200	1.816	377	
	1.800	30	1.800	0012	1.801	384,0020	
	1.554	20	1.564	207	-	-	
	1.451	20	1.447	209	1.454	521	
	1.441	70	1.440	0015	1.440	530,0025	ГЦК a=6.100Å
	1.393	30	1.396	(331)	1.393	518	
	1.384	20	1.389	2010	1.385	528,0026	
573	4.034	40			4.034	054	орторомб. a=7,428 b=22.533 c=36.204Å
	3.643	90			3.646	211,0010	
	3.438	70			3.437	138	
	3.191	10			3.193	058	
	2.036	20			2.038	363	гексагон. a=4.227 c=21.390Å
	1.843	100	1.843	(311)	1.850	382	
	1.836	50	1.832	200	1.835	2106,383	
	1.388	10	1.391	2010	1.385	528,0026	
	1.222	60	1.224	300,2013	1.222	630	ГЦК a=6.114Å
	1.207	40	1.207	0018	1.207	0030	
773	4.053	40	-	-	4.053	054	орторомб. a=7,429 b=22.526 c=36.252Å
	3.654	90	3.654	100	3.654	0010	
	3.535	70	3.535	(111)	-	-	
	3.457	20	3.458	102	2.457	138	гексагон. a=4.219 c=21.432Å
	2.041	80	-	-	2ю040	363	
	1.846	100	1.846	(311)	-	-	
	1.569	40	1.569	207	-	-	ГЦК a=6.123Å
	1.394	10	1.394	2010	1.394	554	
	1.226	30	1.224	300,2013	1.211	630	
873	3.548	100	3.548	111			ГЦК a=6.145Å
	3.073	60	3.073	200			
	2.173	50	2.173	220			
	1.853	80	1.853	311			
	1.774	40	1.774	222			
	1.536	30	1.536	400			

() - отражения от ГЦК - фазы ; * - отражения от монокристалла

Параметр **a** гексагональной фазы до температуры превращения 785K растет линейно, а параметр **c** при 573K претерпевает скачки. Эти изменения значения параметров решетки гексагональной и орторомбической фазы не влияют на параметр ГЦК решетки.

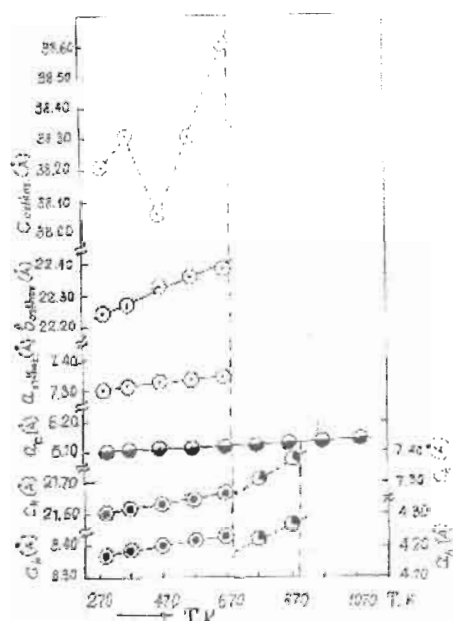


Рис. 6. Температурные зависимости параметров решетки фаз, существующих в кристаллах $\text{Cu}_{1.55}\text{Zn}_{0.20}\text{Te}$

Как было сказано, при $T \approx 785\text{K}$ кристалл полностью превращается в высокотемпературную кубическую фазу. Превращение обратимое, т.е. при охлаждении до комнатной температуры кристалл в обратной последовательности возвращается в первоначальное состояние.

6. $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$

Из синтезированного образца $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ снимались порошкограммы. Часть дифракционных линий порошкограммы, как показано в таблице 7, индицируется на основе гексагональной решетки с параметрами $a=4.156\text{\AA}$, $c=21.594\text{\AA}$, соответствующими параметрам решетки $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$, структура которого расшифрована в [7], а вторая часть линий индицируется на основе орторомбической решетки с параметрами $a=7.321\text{\AA}$, $b=22.371\text{\AA}$, $c=36.232\text{\AA}$, соответствующими параметрам решетки состава 33.63 мол.% Te [2].

Высокотемпературные исследования проводились на монокристаллических образцах. От естественной поверхности (001) слоистого монокристаллического образца $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ при комнатной температуре в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ зафиксировано восемь дифракционных отражений, пять из которых с индексами (008), (009), (00.10), (00.12) и (00.15) принадлежат гексагональной фазе, а (1.10.10), (475) и (4.8.10) принадлежат орторомбической фазе (табл.7).

После записи дифракционных отражений при комнатной температуре включалась нагревательная печь и после каждых 100K проводились контрольные записи. Отметим, что до температуры 573K в числах и интенсивностях дифракционных отражений изменений не происходит. Как показано в табл.7, при 634K в прежнем интервале углов фиксируется пять дифракционных отражений, т.е. нечетные отражения (009) и (00.15) гексагональной фазы и отражения от плоскости (48.10) орторомбической фазы исчезают. Если оставшиеся четные отражения от гексагональной фазы сократить в два раза, то плоскости отражения (008), (00.10) и (00.12) станут (004), (005) и (006), соответственно. Параметры решеток, рассчитанные по этим отражениям, будут $a=8.357\text{\AA}$, $c=10.852\text{\AA}$, которые обнаружены в [2] для состава 35.3 мол.% Te.

Таблица 7. Расчет дифрактограммы $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ при различных температурах

Т, К	$d_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$	I/I_0	орторомбическая		гексагональная		параметры крист. реш.
			$d_{\text{расч.}}, \text{\AA}$	hkl	$d_{\text{расч.}}, \text{\AA}$	hkl	
290	7.178	18	-	-	7.176	101	орторомб. $a=7,328$ $b=22.195$ $c=35.951 \text{\AA}$
	5.395	13	5.399	004	-	-	
	3.970	30	-	-	3.965	127	
	3.614	100	-	-	3.611	210	
	3.601	46	3.599	006,100	-	-	
	3.371	4	-	-	3.370	155	
	3.228	7	3.228	103	3.229	232	
	3.129	3	-	-	3.129	072	
	2.699*	4	2.699	008	2.699	254	
	2.544	4	2.545	106	2.543	177	
	2.399*	13	2.399	009	2.399	270	
	2.356	4	-	-	2.357	304	
	2.168	5	2.166	108	2.167	327	
	2.159*	5	2.159	0010	2.160	0104	
	2.088	8	2.085	110	2.088	0106	гексагон. $a=4.171$ $c=21.574 \text{\AA}$
	2.002	25	2.002	109	2.004	2710	
	1.839*	4	-	-	1.839	11010,210 5	
	1,800*	11	1.800	0012,200	-	-	
	1.550*	2	-	-	1.549	475	
	1.440	14	1.440	0015,209	-	-	
	1.439*	4	-	-	1.436	530	
	1.412	2	-	-	1.412	4101	
	1.410*	1	-	-	1.410	4810	
	1.358	14	1.350	0016,212	-	-	
	1.336	2	-	-	1.336	549	
	1.271	2	1.270	0017,216	-	-	
	1.245	2	1.249	217	1.246	588	
	1.210	5	1.200	0018,300	1.210	622	
	1.139	6	1.137	0019,306	1.139	670	
	1.087	2	-	-	1.087	6710	
673	2.712	100	2.713	008	2.713	254	орторомб. $a=7,328$ $b=22.195$ $c=35.951 \text{\AA}$ гексагон. $a=4.171$ $c=21.574 \text{\AA}$
	2.171	29	2.170	0010	2.160	0104	
	1.843	21	-	-	1.842	2105	
	1.809	78	1.809	0012	1.802	384,0020	
	1.555	34	-	-	1.555	475	
873	1.829	100	1.829	311			ГЦК $a=6.066 \text{\AA}$

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

При охлаждении кристалл $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ в обратной последовательности возвращается в первоначальное состояние. Параметр a элементарной ячейки гексагональной фазы в функции температуры рассчитан по отражениям (200), параметр c по отражениям (001), а параметры элементарной ячейки a , b и c орторомбической фазы рассчитаны по отражениям (1.10.10), (475) и (2.8.10), результаты которых графически представлены на рис.7. Как видно, значения параметров a и c гексагональной фазы до температуры 573К линейно растут и после этой температуры наклон линейного роста меняется. Параметр a орторомбической фазы в интервале температур 293-773К растет линейно, а параметры b и c при 573К скачком увеличиваются. Такое поведение постоянных решеток фаз в основном связано с упорядочением и разупорядочением атомов металла и вакансий.

При температуре выше 573К из серии отражений от плоскостей типа (001) гексагональной фазы исчезают отражения, где $l \neq 2n$. Если принять $(200)_h \square (400)_h$ и оставшиеся отражения от плоскостей (008), (00.10) и (00.12) сократить в два раза то параметры, рассчитанные по отражениям (400), (500) и (600), будут $a=8.357\text{\AA}$ и $c=10.852\text{\AA}$, которые совпадают с параметрами, приведенными в [2] для состава 35.3 мол.% Te.

Известно, что для Cu_{2-x}Te , как и для других халькогенидов меди, характерен недостаток атомов металла. В этих нестехиометрических соединениях каркас решетки образуют анионы S^{2-} , Se^{2-} и Te^{2-} , а катионы Cu^{1+} (ионный радиус 0.98) и Cu^{2+} (0.80) статистически распределяются в тетраэдрических или октаэдрических пустотах между двумя плотноупакованными слоями халькогена. В зависимости от температуры и величины x в структуре происходят отклонения в степени упорядочения атомов металла, вакансии и размерах решетки сверхструктуры, соответствующие различным формам упаковки дефектных слоев.

В $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ при изоморфном замещении части атомов Cu атомами Zn^{2+} (0.83) полученный образец при комнатной температуре становится двухфазным и как показано в схеме, это замещение сильно влияет на стабильность структуры отдельных фаз и температуры превращения.

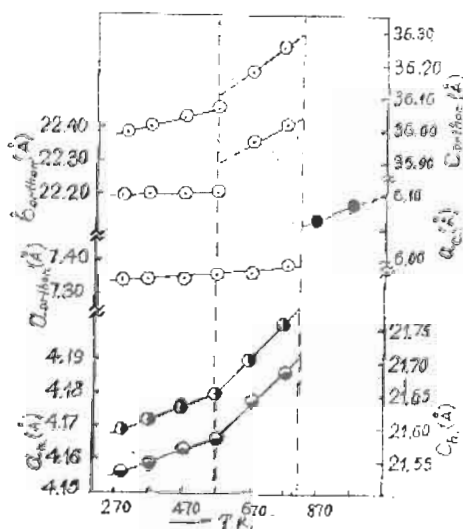


Рис.7. Температурные зависимости параметров решетки фаз, существующих в кристаллах $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$

Обсуждение результатов.

В диаграмме 2 подытожены результаты исследования структурных превращений в $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Все образцы, независимо от количества атомов цинка, которые изоморфно замещают атомы меди, при комнатной температуре двухфазные, т.е. состоят из гексагональной и орторомбической фазы. Исключение составляют кристаллы

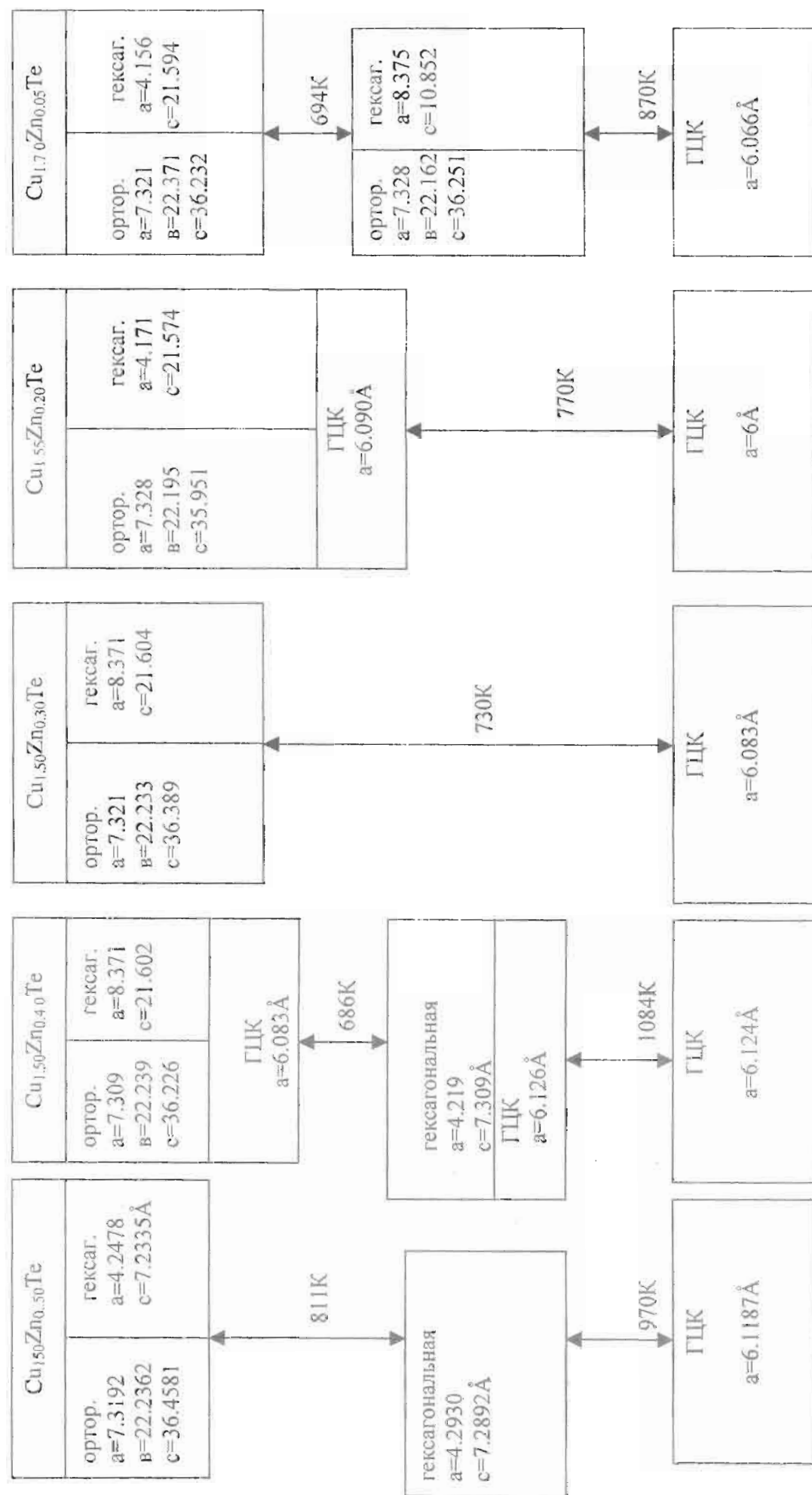


Рис. 8 Схема структурных превращений в кристаллах $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

$\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1.55}\text{Zn}_{0.20}\text{Te}$, где кроме гексагональной и орторомбической фазы, при комнатной температуре метастабильно существуют также их высокотемпературные кубические фазы.

При сравнении диаграмм (рис.1 и 8) становится ясно, что частичное замещение атомов меди атомами цинка в Cu_{2-x}Te ($x=0.15, 0.20, 0.25$) стало причиной появления орторомбической фазы с параметрами решетки : $a \approx c_0$, $b \approx 3c_0$, $c=5c_0$ (при $c_0=7.291\text{\AA}$), которая является сверхструктурой гексагональной фазы. Если обратить внимание на температурную зависимость параметров решетки сверхструктурной орторомбической фазы в $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ (рис.2), $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (рис.3), $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.40}\text{Te}$ (рис.4), $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$ (рис.5), $\text{Cu}_{1.55}\text{Zn}_{0.20}\text{Te}$ (рис.6), $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (рис.7), то сразу можно заметить, что значение параметра a растет линейно, а значения параметров b и c ведут себя по-разному.

- [1] Yu.G.Asadov, L.V.Rustamova, K.M.Jafarov, G.B.Gasimov, A.G.Babayev Phase transitions, 1991
- [2] R.Blachnik, M.Lasocka, U.Wallbrueht J.Solid State Chem., 1983, 48, pp.437-438
- [3] H.Novotny Z.Metallkd., 1946, v.37, pp.40-42
- [4] P.B.Баранова, А.С.Авилов, З.Г.Пинскер Кристаллография, 1973, т.18, вып.6, N2, с.1164-1176
- [5] L.Patzak Z.Metallkd., 1956, v.47, pp.418-420
- [6] P.W.Bridgman Proc.Amer. acad.arts. sci., 1925, 60,p.305
- [7] P.B.Баранова Кристаллография, 1968, т.13, N5, с.803-808
- [8] N.Vouroutzis, C.Monolikas Phys.Status Solidi A, 1989,v.111,pp.491-497

$\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_y\text{Te}$ - DA STRUKTUR FAZA KEÇİDLƏRİ

**ƏSƏDOV Y.Q, HƏMİDOVA S.S., BAYKULOV R.B.,
ƏSƏDOV F.Y., MƏHƏRRƏMOVA F.H.**

Məqalə mühüm yarımkeçirici birləşmələrdən olan $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_y\text{Te}$ monokristallarında struktur faza keçidlərinin tədqiqinə həsr edilmişdir.

Bu məqsədlə $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.50, 0.55, 0.30$; $y=0.50, 0.40, 0.30, 0.20, 0.05$) tərkibləri sintez edilmiş və monokristalları göyərdilmişdir. Alınmış monokristallar yüksək temperaturlu rentgendifraktometr üsulu ilə 293-1200K temperatur intervalında tədqiq edilərək, göstərilən temperatur intervalında baş verən bütün struktur faza keçidləri müəyyən edilmişdir. Hər kristaldakı fazaların qəfəs parametrlərin temperaturdan asılılıq qrafiklərindən əsas kristalloqrafik istiqamətlərdə istidən genişlənmə əmsalları hesablanmışdır.

STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS IN $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_y\text{Te}$

**ASADOV YU.G., HAMIDOVA S.S., BAYKULOV R.B.,
ASADOV F.YU., MAHARRAMOVA F.H.**

The paper is devoted to the investigation of structural phase transitions in $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x=0.50, 0.55, 0.30$; $y=0.50, 0.40, 0.30, 0.20, 0.05$) semiconductor monocrystals. For this purpose $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_y\text{Te}$ monocrystals were synthesized and grown. By the high temperature X-ray diffraction method over the range 293-1200K structural phase transitions in these compounds have been revealed.

From the temperature dependences of crystal lattice parameters for basic crystallographic directions temperature coefficients of thermal expansion have been calculated.