

УДК 548.736.3

**ВЛИЯНИЕ ДЕФИЦИТА КАТИОНОВ НА СТРУКТУРЫ И
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ МОДИФИКАЦИЙ В
КРИСТАЛЛАХ Cu_{2-x}Te ($X=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$)**

Ю.Г.АСАДОВ, Ф.Ю.АСАДОВ, А.Г.БАБАЕВ

*Институт физики НАН Азербайджана
г.Баку, 370143, пр. Г.Джавида, 33*

Высокотемпературным рентгендифрактометрическим методом исследовались структурные превращения в кристаллах Cu_{2-x}Te . Показано, что увеличение дефицита катионов влияет на структуры модификаций, температурную область их существования и механизм процесса превращений.

На физические свойства кристаллов сильно влияют вакансии, дислокации, дефекты упаковки, атомы примесей в небольших количествах. Кроме того, в зависимости от внешних условий (температура, давление, сильные электрические и магнитные поля) в кристаллах происходят такие процессы, как полиморфные превращения, рекристаллизация, распад твердых растворов, термическая деструкция, упорядочивание и т. д., которые коренным образом изменяют физические и механические свойства твердых тел, имеющих постоянный химический состав.

Среди этих проблем полиморфизм является одной из основных в физике твердого состояния. Чтобы получить более ясное представление о проблеме полиморфизма, необходимо принять во внимание структуру кристалла до и после превращения, а так же механизм процесса превращения одной кристаллической структуры в другую.

Представляют так же большой интерес соединения, у которых содержание одного из компонентов отклоняется от стехиометрического состава. К таким соединениям относятся халькогениды меди.

Данная работа посвящена структурным превращениям в стехиометрических и нестехиометрических соединениях системы Cu_{2-x}Te .

На диаграмме состояний системы Cu – Te обнаружены, а в природе найдены как минералы соединения Cu_2Te (вейсит), Cu_4Te_3 (рикардит) и CuTe (вулканит) с температурами плавления 1393К, 1000К и 903К, соответственно. К настоящему времени кроме указанных соединений синтезированы нестехиометрические составы $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ и расшифрованы их кристаллические структуры. Показано, что параметры гексагональной решетки $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ отличаются от параметров гексагональной решетки Cu_2Te различной степенью кратности, т.е. $a=a_0$, $c=3c_0$ для $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ и $a=2a_0$, $c=3c_0$ для $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$.

Нами были синтезированы составы Cu_{2-x}Te ($X=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) синтезировались и методом Бриджмена выращены их монокристаллы. Рентгенофазовым анализом показано, что при комнатной температуре кристаллы Cu_2Te , $\text{Cu}_{1.95}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.90}\text{Te}$ – двухфазные, а $\text{Cu}_{1.85}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ – однофазные. Параметры кристаллической решетки, рассчитанные при комнатной температуре, удовлетворительно согласуются с литературными данными, которые приведены в Таблице 1.

Таблица 1

Кристаллографические данные Cu_{2-x}Te при комнатной температуре

Состав	Сингония	Параметры решеток			Z	Пр.гр	V(Å ³)	ρ(г/см ³)	Лит
		a(Å)	b(Å)	c(Å)					
Cu ₂ Te	Гексагональная	4,1481	-	7,1833	2	P6/mmm	107.0386	7.896	1
	Орторомбическая	7,319	22,236	36,548	104	-	5948.0146	7.389	2
Cu _{1.95} Te	Гексагональная	8,372	-	21,589	24	C ¹ _{3v} P3m1	1310.4150	7.643	3
	Орторомбическая	7,325	22,255	36,331	104	-	5922.6024	7.328	
Cu _{1.90} Te	Гексагональная	8,3765	-	21,6036	24	C ¹ _{3v} P3m1	1310.8314	7.544	4
	Орторомбическая	7,319	22,236	36,548	104	-	5948.0146	7.205	
Cu _{1.85} Te	Гексагональная	8,3673	-	21,6190	24	C ¹ _{3v} P3m1	1310.7630	7.448	5
Cu _{1.80} Te	Гексагональная	8,3624	-	21,6010	24	C ¹ _{3v} P3m1	1308.1382	7.366	6
Cu _{1.75} Te	Гексагональная	4,1753	-	21,6954	24	C ¹ _{3v} P3m1	327.5374	7.258	6

1. Cu₂Te. Монокристаллы Cu₂Te, как показано в Таблице 1, при комнатной температуре двухфазные и состоят из гексагональной фазы с параметрами решетки $a=4.1481\text{Å}$, $c=7.1833\text{Å}$ и орторомбической с параметрами решетки $a=7.319\approx a_0\sqrt{3}$, $b=22.236\text{Å}\approx 3c_0$, $c=36.458\text{Å}\approx 5c_0$, являющейся сверхструктурой гексагональной фазы ($a_0=4.237\text{Å}$, $c_0=7.274\text{Å}$, пр.гр.P6/mmm-D_{6h}, Z=2[1] – фаза Новотного).

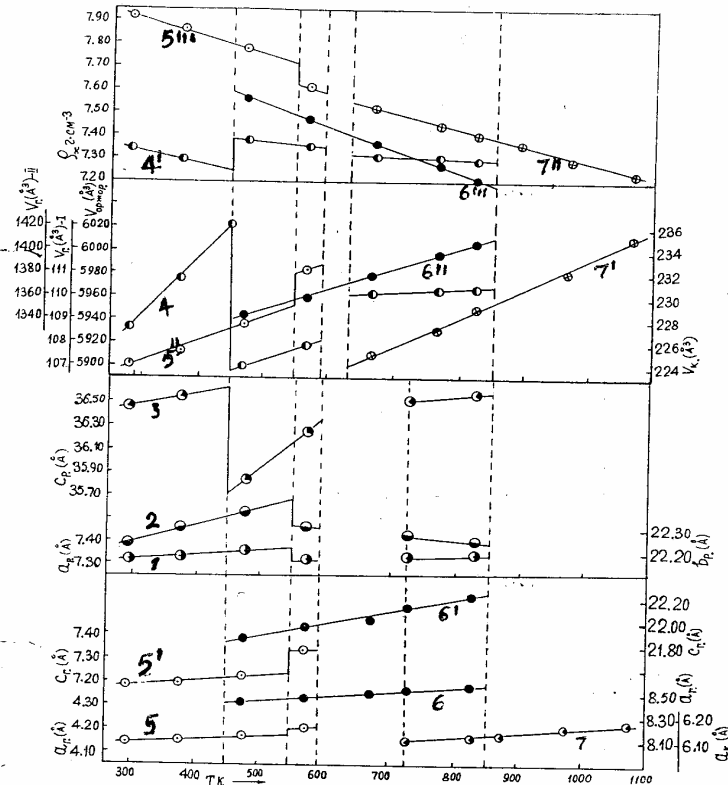


Рис.1.

Температурная зависимость параметров кристаллической решетки, объема и плотности существующих модификаций в Cu₂Te: 1, 2, 3, 4, 4'- параметры орторомбические a, b, c, V, ρ; 5, 5', 5'', 5'''- параметры a, c, V, ρ I-гексагональной, 6, 6', 6'', 6'''- параметры a, c, V, ρ II-гексагональной, 7, 7', 7''- параметры a, V, ρ ГЦК модификации соответственно.

Как видно из Рис.1., в интервале температур 290÷540К, параметры решетки $a(T)$ и $c(T)$ гексагональной и $a(T)$ и $b(T)$ орторомбической фазы растут монотонно. При 453К с образованием второй гексагональной фазы с параметрами ячейки

$a=8.4191 \text{ \AA}$, $c=21.8733 \text{ \AA}$ параметр c орторомбической фазы резко сокращается $\Delta c=0.72 \text{ \AA}$. Отсюда следует, что вторая гексагональная фаза выделилась из орторомбической фазы.

При 540К значение параметров решетки $a(T)$ и $c(T)$ первой гексагональной фазы скачком растет, а значение параметров решетки $a(T)$ и $c(T)$ орторомбической фазы, наоборот, скачком уменьшается. Это связано с перераспределением в решетке катионов и катионных вакансий.

При 590К орторомбическая и первая гексагональная фазы превращаются во вторую гексагональную фазу, и кристалл Cu_2Te в интервале температур 590-660К становится однофазным. Превращение первой гексагональной и орторомбической модификации во вторую гексагональную модификацию не влияет на монотонный рост параметров решетки последнего, потому что кристаллы второй гексагональной модификации в этом процессе играют роль эпитаксии.

При 640К с появлением отражений (111) высокотемпературной ГЦК фазы восстанавливаются отражения, принадлежащие орторомбической фазе. Орторомбическая и вторая гексагональная модификации при 821К превращаются в ГЦК модификацию. В этом случае кристаллы ГЦК модификации являются готовыми зародышами, поэтому при превращении второй гексагональной и орторомбической модификации в ГЦК модификацию параметр a решетки ГЦК кристалла не отклоняется от линейного роста.

2. $\text{Cu}_{1.95}\text{Te}$. Методом ДТА и электронографии в [3] показано, что $\text{Cu}_{1.95}\text{Te}$ при комнатной температуре состоит из смеси ромбоэдрической α_I -и орторомбической α_{II} фаз.

Параметры решетки ромбоэдрической модификации $a_I=4.3 \text{ \AA}$ и $c_I=7.4 \text{ \AA}$ подобны параметрам решетки фазы Новотного [8]. Параметры решетки орторомбической модификации $a=2a_I$, $b=2a_I$ и $c=nc_I$ $n=2, 4$ и 5 . Отмечено, что больше всего заметен $5c_I$. С повышением температуры α_I при 548К и α_{II} при 448К превращается в новую орторомбическую β модификацию. Несоразмерная по отношению к α_{II} фазе β фаза при 593К превращается в γ - орторомбическую фазу с параметрами решетки $a=2a_n$, $b=2a_n$ и $c=nc_n$, где $2 < n < 14$. При 638К орторомбическая β фаза превращается в δ гексагональную фазу с параметрами решетки, соответствующими фазе Новотного.

Важно отметить, что α_{II} , β и γ - фазы являются сверхструктурой гексагональной фазы. Гексагональная δ -фаза при 848К превращается в ГЦК фазу с параметром решетки $a=6.10 \text{ \AA}$.

3. $\text{Cu}_{1.90}\text{Te}$. При комнатной температуре монокристаллы $\text{Cu}_{1.90}\text{Te}$, как и кристаллы Cu_2Te , двухфазные и состоят из гексагональной и орторомбической модификаций с параметрами решетки $a=8.3705 \text{ \AA}$, $c=21.6036 \text{ \AA}$ и $a=7.3213 \text{ \AA}$, $b=22.2329 \text{ \AA}$, $c=36.389 \text{ \AA}$, соответственно. Гексагональная и орторомбическая модификации монокристалла $\text{Cu}_{1.90}\text{Te}$ параллельно существуют до 673К. Если не обращать внимания на отклонения от линейности параметров $b(T)$ и $c(T)$ орторомбической модификации при 370К, как показано на Рис.2(а,в) параметры решеток обеих модификаций в зависимости от температуры монотонно растут до 673К и при этой температуре орторомбическая модификация превращается в гексагональную модификацию. В интервале температур 673÷773К кристалл $\text{Cu}_{1.90}\text{Te}$ становится однофазным, а при 773К с появлением отражений от высокотемпературной ГЦК модификации параметр c гексагональной модификации скачком сокращается, а параметр a скачком растет. При 873К гексагональная модификация полностью превращается в ГЦК модификацию с параметром

решетки $a=6.0956\text{\AA}$. Как показано на Рис.2(а) параметр решетки ГЦК модификации в зависимости от температуры растет монотонно.

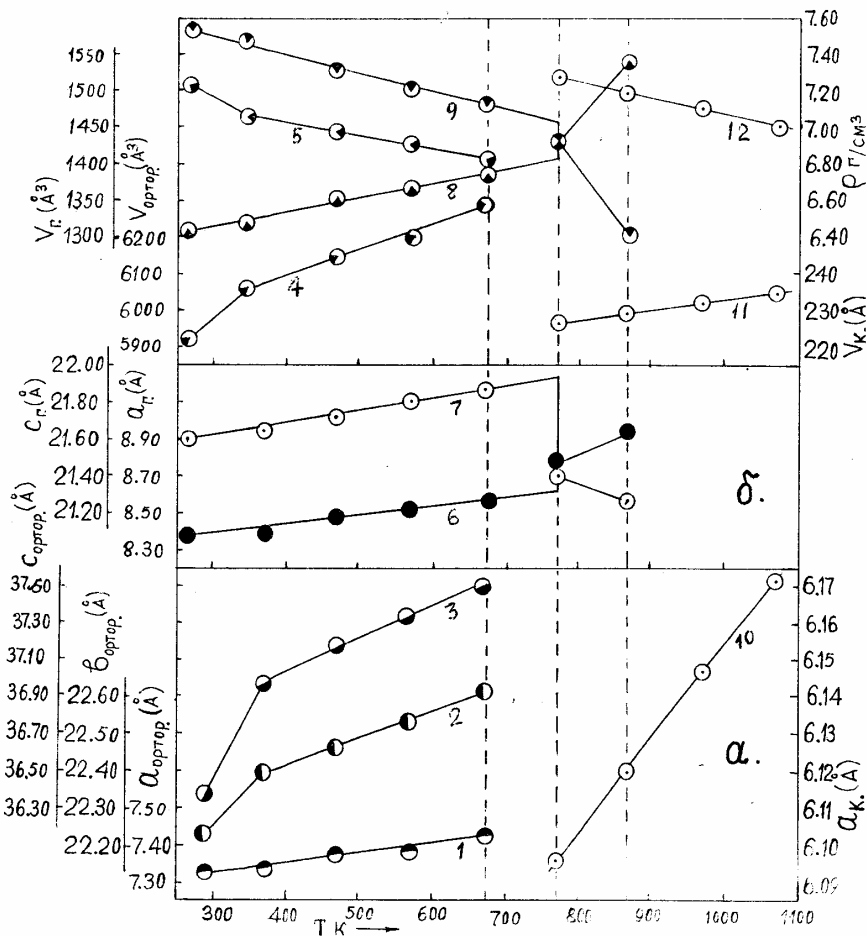


Рис.2.

Температурная зависимость параметров кристаллической решетки, объема и плотности существующих модификаций в $\text{Cu}_{1.90}\text{Te}$. 1, 2, 3, 4, 5 - параметры a , b , c , V , ρ орторомбической, 6, 7, 8, 9 - параметры a , c , V , ρ гексагональной, 10, 11, 12 - параметры a , V , ρ - ГЦК модификации соответственно.

Надо отметить, что орторомбическая фаза с вышеуказанными параметрами принадлежит соединению Cu_2Te , и гексагональная фаза с вышеуказанными параметрами - нестехиометрическому составу $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$. Макроскопическое разделение этих двух фаз не возможно. Таким образом, прораствание двух фаз является достаточно тесным и может рассматриваться как следствие определенной сегрегации катионов Cu в пределах тетраэдрического и октаэдрического каркаса, остающегося в основном непрерывным для обеих фаз. Богатая катионами фаза обладает орторомбической структурой, а обедненная фаза – гексагональной структурой. Взаимное влияние двух существующих структур должно отразиться в незначительных искажениях обеих структур. Эти взаимные искажения структур обеих фаз, в основном, связаны с сильнейшей анизотропией коэффициента теплового расширения. Коэффициенты теплового расширения для гексагональной фазы в интервале температур составляют $\alpha_{[100]}=65.07$, $\alpha_{[001]}=33.72 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$ и для орторомбической $\alpha_{[100]}=25.66$, $\alpha_{[010]}=47.93$, $\alpha_{[001]}=93.89 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$. Эти выводы относятся также к соединениям Cu_2Te и $\text{Cu}_{1.95}\text{Te}$, которые при комнатной температуре так же двухфазные.

4. $\text{Cu}_{1.85}\text{Te}$. Монокристаллы $\text{Cu}_{1.85}\text{Te}$ при комнатной температуре однофазные и кристаллизуются в гексагональной сингонии с параметрами решетки: $a=8.3673\text{\AA}$, $c=21.6190\text{\AA}$. В интервале температур 290-673K параметры $a(T)$, $c(T)$ и $V(T)$ монотонно растут, а плотность $\rho_x(T)$ монотонно уменьшается. При 707K гексагональная фаза превращается в ГЦК фазу с параметром решетки $a=6.1030\text{\AA}$.

На Рис.3(а) представлены температурные зависимости $a(T)$, $c(T)$ гексагональной и $a(T)$ ГЦК фаз, а на Рис.3(в) - $V(T)$, $\rho_x(T)$ гексагональной и $V(T)$, $\rho_x(T)$ ГЦК фаз. Как видно из Рис.3., в случае $\text{Cu}_{1.85}\text{Te}$ в температурном поведении параметров решетки аномальных изменений не происходит.

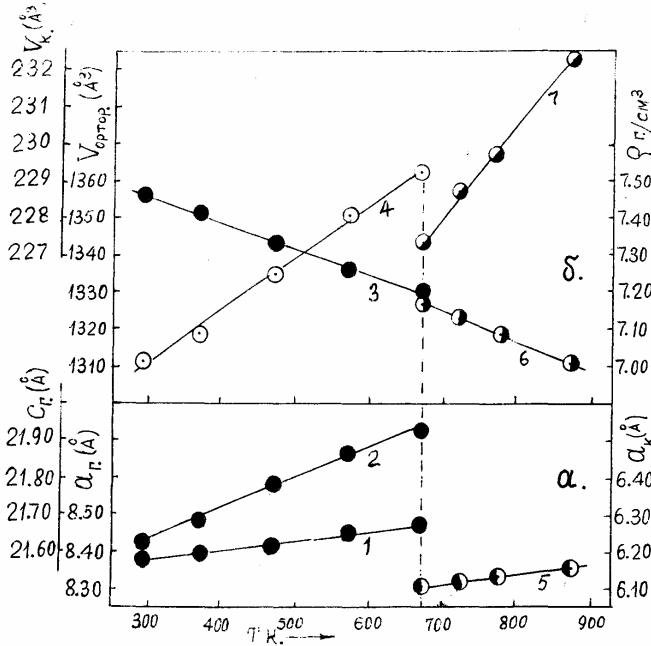


Рис.3.

Температурная зависимость параметров кристаллической решетки, объема и плотности существующих модификаций в $\text{Cu}_{1.85}\text{Te}$: 1, 2, 3, 4- параметры a , c , V , ρ гексагональной, 5, 6, 7- параметры a , V , ρ ГЦК модификации соответственно.

5. $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$. Монокристаллы состава $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$, как и $\text{Cu}_{1.85}\text{Te}$ при комнатной температуре кристаллизуются в гексагональной сингонии с параметрами решетки $a=8.3624\text{Å}$, $c=21.6010\text{Å}$. В интервале температур $290\div 673\text{K}$ параметры $a(T)$, $c(T)$ растут монотонно (Рис.4(а)). При 730K гексагональная модификация превращается в высокотемпературную ГЦК модификацию с параметром решетки $a=6.083\text{Å}$. По параметру решетки так же рассчитаны $V(T)$, $\rho_x(T)$ гексагональной и ГЦК фаз (Рис.4(в)).

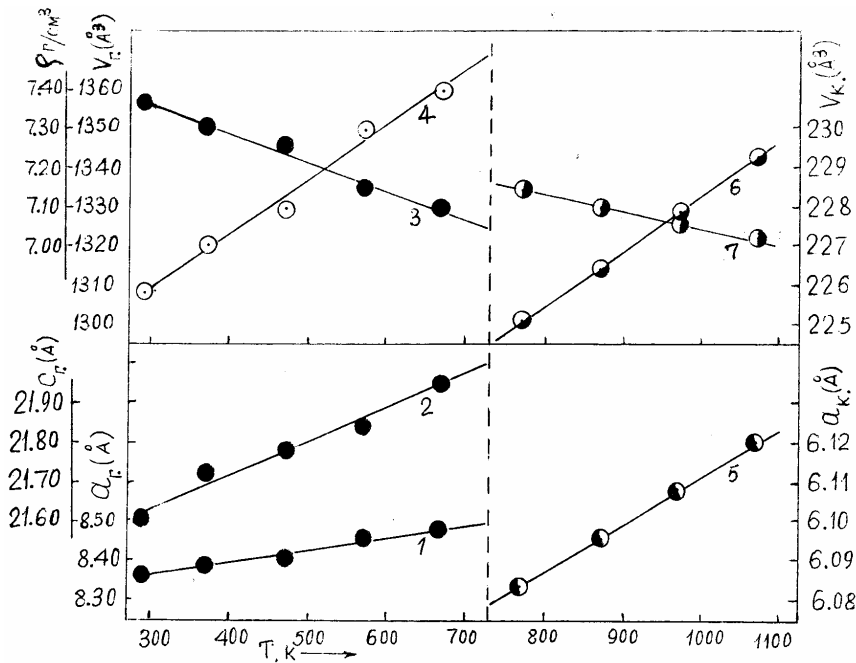


Рис.4.

Температурная зависимость параметров кристаллической решетки, объема и плотности существующих модификаций в $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$: 1, 2, 3, 4 - параметры a , c , V , ρ гексагональной 5, 6, 7 - параметры a , V , ρ ГЦК модификаций соответственно.

6. $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$. Состав $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ при комнатной температуре кристаллизуется со слоисто-гексагональной структурой с параметрами решетки $a=4.1753\text{Å}$, $c=21.6954\text{Å}$. От слоистого монокристалла $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ при комнатной температуре в

интервале углов $10^0 \leq 2\theta \leq 100^0$ были зафиксированы 12 отражений типа $(00l)$: (002) , (003) , (004) , (006) , (008) , (009) , (00.10) , $(200,00.12)$, (00.14) , (00.16) , $(300,00.18)$ и (00.19) . Интенсивности и число этих отражений остаются постоянными до 593К. При 593К все нечетные отражения исчезают и остаются отражения с четными индексами $(00.2l)$: (002) , (004) , (006) , (008) , (00.12) , (00.16) и (00.18) . Если индексы оставшихся отражений сократить на два, то получаем: (001) , (002) , (003) , (004) , (006) , (008) и (009) . Параметры, рассчитанные по этим отражениям, $a=8.4076\text{\AA}$ и $c=10.9216\text{\AA}$ соответствуют параметрам решетки, приведенным в [4], для состава 35.3 мол% Те.

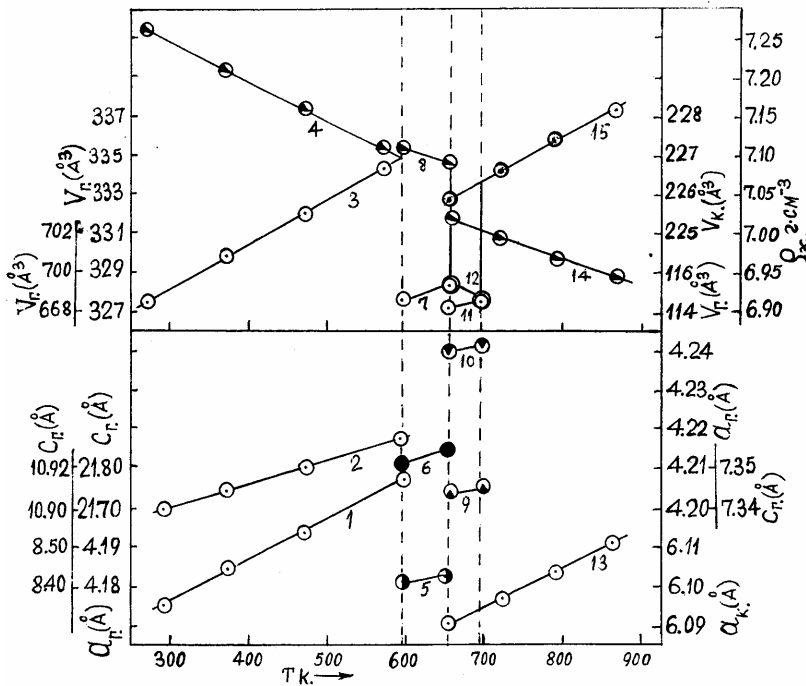


Рис.5.

Температурная зависимость параметров кристаллической решетки, объема и плотности существующих модификаций в $\text{Cu}_{1.85}\text{Te}$: 1, 2, 3 4 - параметры a , c , V , ρ гексагональной, 5, 6, 7, 8 - параметры a , c , V , ρ гексагональной, 9, 10, 11, 12 - параметры a , c , V , ρ гексагональной, 13, 14, 15 - параметры a , c , ρ ГЦК модификаций соответственно.

При 620К с появлением отражений от плоскости (111) высокотемпературной ГЦК модификации в прежнем интервале углов фиксируется три отражения: (006) , (00.12) , (00.18) . Сокращая эти индексы на три, получим $(002,100)$, $(004,200)$, $(006,300)$. Рассчитанные по этим отражениям параметры решетки гексагональной фазы равны $a=4.2402\text{\AA}$, $c=7.3440\text{\AA}$, которые соответствуют гексагональной фазе Cu_2Te (фаза Новотного [8]).

Наличие двух фаз у монокристалла $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ сохраняется до температуры 698К. Выше этой температуры гексагональная модификация полностью превращается в высокотемпературную ГЦК модификацию. Слои в гексагональной плотноупакованной решетке соответствуют плоскости (001) , а в ГЦК решетке (111) . Разница в этих структурах заключается лишь в различной последовательности слоев. При превращении ГПУ в ГЦК плоскость (111) ГЦК фазы становится параллельной плоскости (001) матричного кристалла.

Как показано на Рис.5., параметры $a(T)$ и $c(T)$ гексагональной фазы в интервале температур 290÷598К растут монотонно. При 598К эта гексагональная фаза превращается во вторую и при 653К с появлением отражения от высокотемпературной ГЦК фазы вторая гексагональная фаза превращается в третью гексагональную фазу (близкую по параметрам решетки гексагональной фазе Cu_2Te). Кристаллы $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ двухфазные в интервале температур 653÷698К при 698К после полного превращения гексагональной фазы в ГЦК фазу становятся однофазным. При охлаждении кристалл возвращается к первоначальному состоянию.

Из вышеизложенного ясно, что все составы Cu_{2-x}Te ($X=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) при высоких температурах имеют ГЦК структуру. Так же стало ясно, что неупорядоченные высокотемпературные ГЦК фазы при понижении температуры стремятся к упорядочиванию катионов и катионной вакансии, что приводит кристаллы к более низкой симметрии.

1. Yu.G.Asadov, L.V.Rustamova, G.B.Gasimov, K.M.Jafrov, A.G.Babayev, *Phase Transitions*, **38** (1992) 247.
2. L. Z.Parzak, *Metalkunde*, **47** (1956) 418.
3. N.Vourtzis, C.Manolikas, *Phys.Stat.Sol.*,(a), **111** (1989) 491.
4. R.Blanchik, M.Lasoska, U.Walbrecht, *J.Sol.St.Chem.*, **48** (1983) 431.
5. Р.В.Баранова, А.С. Авилов., З.Г.Пинскер, *Кристаллография*, **18** (1973) 1169.
6. Р.В.Баранова, *Кристаллография*, **12** (1967) 266.
7. Р.В.Баранова, *Кристаллография*, **13** (1968) 803.
8. H.Novotny, *Z.Metallforsch.*, **37** (1946) 40.

**Cu_{2-x}Te ($X=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) KRİSTALLARINDA MODİFİKASİYALARIN
KRİSTAL QRULUŞUNA VƏ YAŞAMA TEMPERATUR SAHƏSİNƏ
KATIÖN ÇATIŞMAZLIĞININ TƏSİRİ.**

Yu.Q.ƏSƏDOV, F.Yu.ƏSƏDOV, A.Q.BABAYEV

Cu_{2-x}Te kristallarında mis atomlarının çatışmazlığının modifikasiyaların kristal quruluşuna və yaşama temperatur sahəsinə təsiri yüksəktemperatur rentqendifraktometrik metodu ilə öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, mis atomlarının Cu_2Te -dan $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ -ə kimi dəyişməsi kristalların quruluşunu, quruluş çevirmələrinin sayını və çevirmə temperaturunu dəyişdirir.

**INFLUENCE OF CATION DEFICIENCY ON STRUCTURES AND TEMPERATURE AREAS OF
EXISTENCE OF MODIFICATION IN CRYSTALS Cu_{2-x}Te ($X=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$)**

Yu.G.ASADOV, F.Yu.ASADOV, A.G.BABAYEV

Structural transformations in crystals Cu_{2-x}Te was investigated by method of high-temperature X-ray diffraction. Influences of increase of cation deficiency on the structure of modification, temperature area of their existence and mechanism of transformations was shown.

Редактор: А.Халилова