

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ЦИНКОМ И СЕРЕБРОМ НА МЕХАНИЗМЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В Cu_2Te

Р.Б. БАЙКУЛОВ

*Институт физики НАН Азербайджана
AZ-1143, г. Баку, пр. Г. Джавида, 33*

Синтезированы Cu_2Te , $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$, выращены их монокристаллы. Высокотемпературным рентгендифрактометрическим методом исследованы структурные превращения. Показано, что Cu_2Te в интервале температур 290÷1000К претерпевает пять структурных превращений. Число превращений сокращается до двух в $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ и одного $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$.

В [1] показано, что Cu_2Te при комнатной температуре кристаллизуется в гексагональной структуре с параметрами решетки $a_0=4.237\text{Å}$, $c_0=7.274\text{Å}$, пр. гр. $D_{6h}^1\text{-P6}/\text{mmm}$, $Z=2$, $\rho=7.33\text{г}/\text{см}^3$. Согласно [2,3] для Cu_2Te при комнатной температуре характерна ромбическая структура с параметрами решетки $a=a_0\sqrt{3}=7.319$, $b=3a_0\sqrt{3}=22.236$, $c=5c_0=36.458\text{Å}$ являющаяся сверхструктурой гексагональной фазы.

В [4-10] с помощью ДТА измерения электропроводности и рентгенографическим методом показано, что в температурном интервале 290÷900К в кристалле Cu_2Te наблюдается пять структурных превращений: при 433, 531, 590, 633 и 835К. В [1] установлено, что кристаллы Cu_2Te в температурном интервале 290÷453К двухфазные. Они состоят из ромбической фазы с параметрами решетки, соответствующими параметрам решетки приведенным в [2,4] и гексагональной фазы с параметрами решетки $a=4.1481$, $c=7.1833\text{Å}$.

В данной работе рассматриваются полиморфные превращения в Cu_2Te и влияние частичного изоморфного замещения атомов меди атомами цинка и серебра на процессы фазообразования и температуру полиморфных превращений.

С этой целью были синтезированы и выращены методом Бриджмена монокристаллы Cu_2Te , $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$.

Гомогенные образцы состава Cu_2Te , $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$ получали прямым синтезом элементов (медь электролитическая, цинк, серебро и теллур «ОЧ») в двустенных ампулах из высококачественного кварца с внутренним диаметром 1.2 и длиной 10 см, которые обладают высокой термической стойкостью и обеспечивают качественную герметичность, что исключает окисление синтезируемых веществ в случае растрескивания одной из ампул.

С целью предотвращения взрыва, а также для полной гомогенизации расплавленного цинка ($T_{\text{пл.}}=692.4\text{К}$), серебро ($T_{\text{пл.}}=1233.5\text{К}$) с теллуrom ($T_{\text{пл.}}=725\text{К}$) и медью ($T_{\text{пл.}}=1375\text{К}$) температуру в печи медленно повышали до температуры плавления теллура и выдерживали при этой температуре 3ч., после чего далее повышали со скоростью 50К/час до точки выше температуры плавления Cu_2Te ($T_{\text{пл.}}=1375\text{К}$). После двухчасовой выдержки при этой температуре с циклическим вибрированием, ампулы с образцами медленно охлаждали до 420К и проводили гомогенизирующий отжиг в течении 400ч.

Для получения монокристаллов Cu_2Te , $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$, использовали экспериментально найденную комбинацию методов Бриджмена и медленного охлаждения. Синтезированные полукристаллические вещества загружали в ампулы специально изготовленные для метода Бриджмена.

Вакуумированные до давления 10^{-3} Па ампулы с соответствующим составом помещали в печь, температура которой регулировалась с помощью терморегулятора. Далее температуру медленно поднимали до температуры плавления соединения. После трехчасовой выдержки ампула опускалась со скоростью 2 мм/ч. В третьей зоне печи, имеющей постоянную температуру 400 К, образцы в ампуле отжигали в течении трех недель.

Исследования при высоких температурах проводились на дифрактометре ДРОН-3М (Cu K_α излучение, Ni-фильтр) с высокотемпературной приставкой УРВТ-2000 в вакууме (10^{-1} а). Угловое разрешение съемки составляло $\sim 0.1^\circ$. Использовался режим непрерывного сканирования. В экспериментах ошибка определения углов не превышала $\Delta\theta = \pm 0.02^\circ$.

1. Cu_2Te . Монокристаллы Cu_2Te при комнатной температуре двухфазные и состоят из гексагональной фазы с параметрами решетки $a = 7.319 \text{ \AA} \approx a_0 \sqrt{3}$, $b = 22.236 \text{ \AA} \approx 3c_0$, $c = 36.458 \text{ \AA} \approx 5c_0$, являющейся сверхструктурой гексагональной фазы ($a_0 = 4.237 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.274 \text{ \AA}$, пр. гр. $R\bar{6}/m\bar{m}m$, $Z=2$ – фаза Новотного [1]). В интервале температур 290–418 К двухфазность кристалла сохраняется. При 448 К из двухфазного образца выделяется вторая гексагональная фаза с параметрами решетки $a = 8.4191 \text{ \AA}$, $c = 21.8733 \text{ \AA}$.

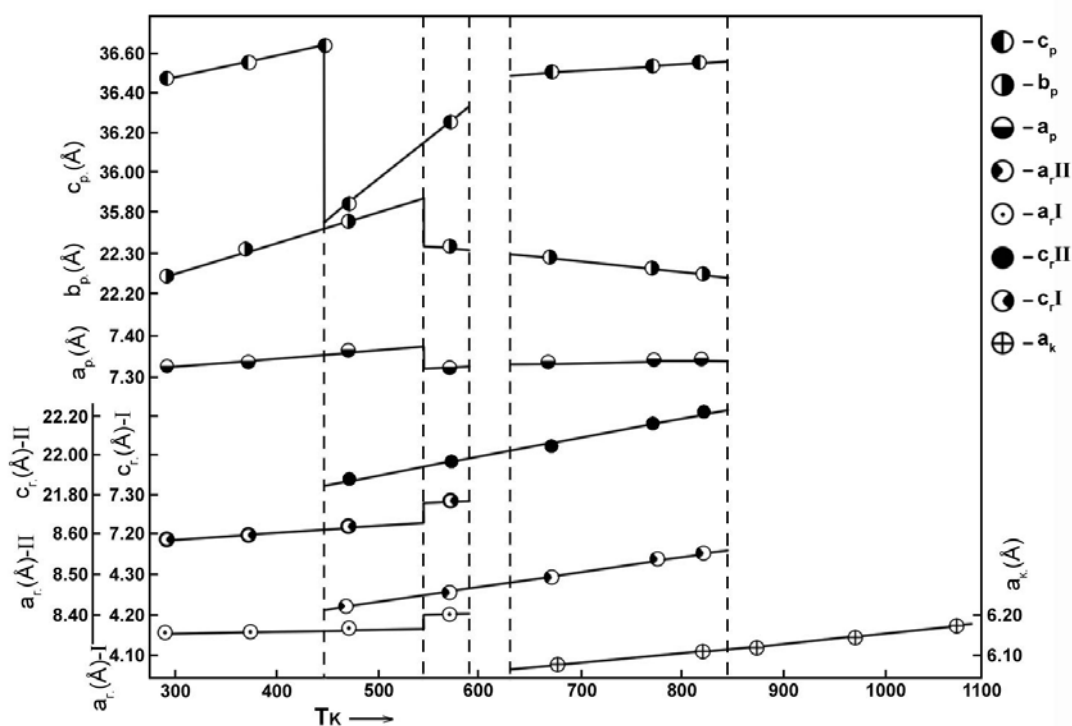


Рис.1.

Температурная зависимость параметров кристаллической решетки существующих модификаций Cu_2Te .

Как видно из Рис.1, образованная вторая гексагональная модификация не влияет на параметры первой гексагональной модификации. Но с образованием этой гексагональной модификации значение параметра c ромбической модификации резко сокращается $\Delta c = 0.72 \text{ \AA}$. Это дает нам основание сделать вывод, что вторая гексагональная модификация образуется за счет ромбической модификации. При 504 К параметры a и c первой гексагональной модификации растут скачком, а параметры a и b ромбической модификации скачком уменьшаются. В этом случае,

вероятно, между модификациями происходят катионные перемещения. При 590К ромбическая и первая гексагональная модификации превращаются во вторую гексагональную модификацию и кристалл Cu_2Te становится однофазным. Так как параметры второй гексагональной модификации в данном случае не меняются, значит можно подтвердить, что в этом процессе вторая гексагональная модификация играет роль эпитаксии. Таким образом, кристалл Cu_2Te становится однофазным в интервале температур 590÷638К. При 638К с появлением отражения от плоскости (111) высокотемпературной ГЦК модификации заново восстанавливается ромбическая модификация. При 848К ромбическая и вторая гексагональная модификации превращаются в ГЦК модификацию с параметрами решетки $a=3.1140\text{Å}$.

На Рис.1 приведены температурные зависимости параметров элементарных ячеек всех существующих модификаций Cu_2Te в интервале температур 290÷900К. Все указанные структурные переходы обратимы и при охлаждении до комнатной температуры кристалл последовательно возвращается в первоначальное состояние.

Таблица 1.

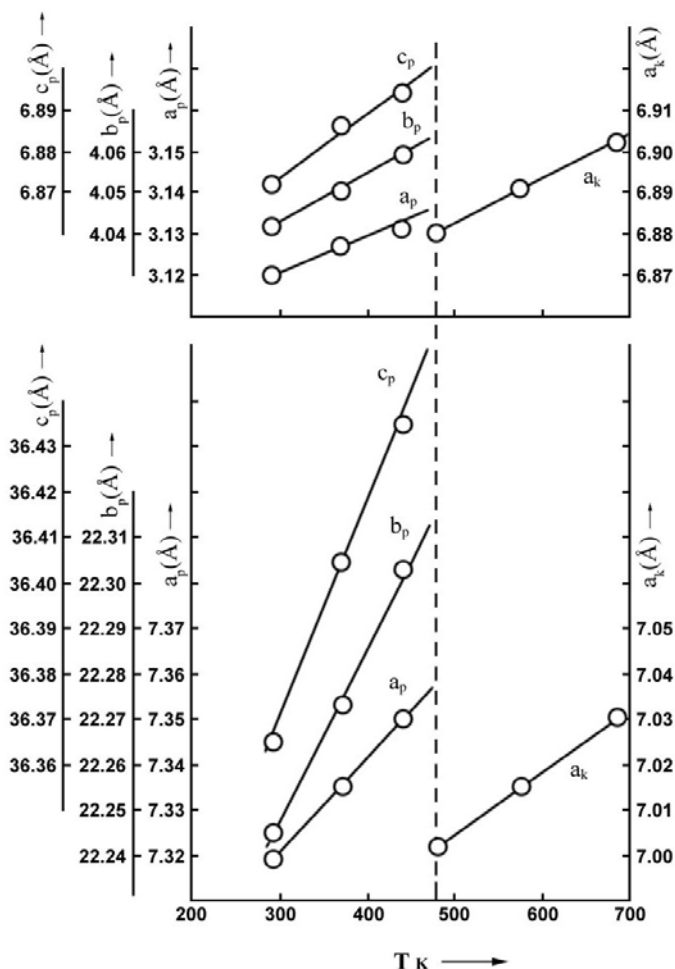
Тепловые расширения модификаций кристалла Cu_2Te .

| Cu_2Te | Температура (К) | $\alpha_{[100]}10^{-6}\text{K}^{-1}$ | $\alpha_{[010]}10^{-6}\text{K}^{-1}$ | $\alpha_{[001]}10^{-6}\text{K}^{-1}$ | $\bar{\alpha} = \frac{\sum \alpha_i}{3} \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ |
|------------------------|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|
| I-я Гексагональная | 290÷373 | 34.62 | | 17.78 | 16.77 |
| | 290÷473 | 34.73 | | 29.59 | 29.56 |
| | 290÷573 | 50.34 | | 45.59 | 45.18 |
| II-я Гексагональная | 473÷573 | 37.89 | | 37.99 | 37.92 |
| | 473÷673 | 39.52 | | 39.52 | 39.50 |
| | 473÷773 | 45.57 | | 43.87 | 45.01 |
| | 473÷821 | 45.80 | | 45.76 | 45.77 |
| Ромбическая | 290÷373 | 17.12 | 37.39 | 30.73 | 28.41 |
| | 290÷473 | 32.18 | 32.02 | -94.32 | -30.12 |
| | 290÷573 | -0.10 | 11.74 | -20.18 | -8.54 |
| | 290÷773 | 6.54 | 2.36 | 4.77 | 4.56 |
| | 290÷821 | 4.45 | 1.16 | 5.45 | 3.69 |
| ГЦК | 673÷773 | 32.883 | | | |
| | 673÷821 | 35.216 | | | |
| | 673÷873 | 32.883 | | | |
| | 673÷973 | 35.898 | | | |
| | 673÷1073 | 37.405 | | | |

Из зависимостей параметров решетки всех модификаций рассчитаны тепловые расширения по главным кристаллографическим направлениям, которые выведены в Таблице 1. Коэффициенты термического расширения, отнесенные к 290К первой гексагональной модификации Cu_2Te , в интервале температур 290÷590К имеют определенные анизотропии, тогда как у второй гексагональной модификации, образовавшейся при температуре 448К, анизотропия теплового расширения ($\alpha_{[100]}=\alpha_{[001]}$) отсутствует. Резко выраженные анизотропии тепловых расширений имеет ромбическая модификация.

2. $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$. Из кристаллического слитка $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$ вырезается тонкая пластинка размером $2 \times 4 \times 4$ мм и при комнатной температуре полученные дифрактограммы индицируются на основе параметров решетки ромбической фазы Cu_2Te : $a=7.3193\text{\AA}$, $b=22.2435\text{\AA}$, $c=36.3636\text{\AA}$ и на основе параметров ромбической фазы CuAgTe : $a=3.1216\text{\AA}$, $b=4.0423\text{\AA}$, $c=6.8708\text{\AA}$. Отсюда следует, что кристаллы $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$ при комнатной температуре являются двухфазными, т.е. кристаллизуются в ромбической структуре Cu_2Te и CuAgTe , причем относительное количество Cu_2Te больше, чем CuAgTe . В дифракционных отражениях зафиксированных в интервале температур от комнатной до 423К изменений не происходит. Только при $469 \pm 1\text{K}$ низкотемпературный двухфазный кристалл $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$ превращается в две примитивные кубические фазы с параметрами решетки $a_1=7.009\text{\AA}$ и $a_2=6.878\text{\AA}$, отличающимися параметрами элементарной ячейки и интенсивностями дифракционных отражений, где $I^1_{(220)} > I^2_{(220)}$, $I^1_{(222)} > I^2_{(222)}$, $I^1_{(320)} > I^2_{(320)}$ и $I^1_{(400)} > I^2_{(400)}$. При дальнейшем нагреве обе примитивные кубические фазы сохраняли свою индивидуальность, а при обратном охлаждении ниже 469К превращались в две упорядоченные фазы, одна из которых по параметрам решетки идентична низкотемпературной фазе Cu_2Te , а другая – CuAgTe . Как было отмечено, низкотемпературная ромбическая фаза Cu_2Te через 4 промежуточных фазовых превращения при 848К превращается в высокотемпературную ГЦК фазу с параметром решетки $a=6.114\text{\AA}$. Про вторую фазу CuAgTe известно то, что при комнатной температуре она кристаллизуется в структурном типе ромбической CuTe с параметрами решетки $a=3.12\text{\AA}$, $b=4.05\text{\AA}$, $c=6.875\text{\AA}$, $\rho=8.20\text{\AA}$.

На Рис.2 приведена температурная зависимость параметров решетки



$\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$. Как видно из Рис.2, параметры $a(T)$, $b(T)$, $c(T)$ обеих ромбических и $a(T)$ обеих примитивных кубических решеток растет линейно. В Таблице2 приведены коэффициенты линейного расширения, рассчитанные из параметров решеток существующих фаз.

Рис.2.
Температурные зависимости параметров решетки обеих ромбических и кубических фаз $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$.

Как видно из Таблицы 2, ромбическая фаза кристаллизуется по структурному типу Cu_2Te и сильно деформируется в направлении $[100]$, т.е. $\alpha_{[100]} > \alpha_{[010]} \approx \alpha_{[001]}$, а ромбическая фаза, кристаллизующаяся по структурному типу CuAgTe , деформируется в направлении $[010]$, т.е. $\alpha_{[100]} < \alpha_{[010]} > \alpha_{[001]}$. Это является одной из причин неустойчивости обеих ромбических фаз, которые при 469К переходят каждая в свою высокотемпературную примитивную кубическую фазу.

Таблица 2.

Коэффициенты теплового расширения $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$.

| Модификация | Температура (К) | $\alpha_{[100]} 10^{-6} \text{K}^{-1}$ | $\alpha_{[010]} 10^{-6} \text{K}^{-1}$ | $\alpha_{[001]} 10^{-6} \text{K}^{-1}$ | $\bar{\alpha} = \frac{\sum \alpha_i}{3}$ |
|------------------------|-----------------|--|--|--|--|
| Cu_2Te | 293÷373 | 29.7 | 16.7 | 16.0 | 20.8 |
| | 293÷423 | 29.8 | 22.7 | 13.6 | 20.0 |
| CuAgTe | 293÷373 | 25.6 | 30.6 | 27.7 | 28.0 |
| | 293÷423 | 23.7 | 37.9 | 26.0 | 29.2 |
| P_1 | 473÷573 | 0.80 | | | |
| P_2 | 473÷573 | 17.3 | | | |

Надо отметить, что кристаллы состава $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$ при комнатной температуре двухфазные и кристаллизуются в структурном типе Cu_2Te и CuAgTe , но ни температуры превращений, ни структуры высокотемпературных модификаций не соответствуют их высокотемпературным модификациям.

3. $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$. Зафиксированные от кристалла $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ при комнатной температуре (290К) дифракционные отражения индицируются на основе параметров сверхструктурной ромбической модификации Cu_2Te , где $a=7.3192\text{\AA}$, $b=22.2362\text{\AA}$, $c=36.4581\text{\AA}$ и некоторые из зафиксированных отражений индицируются также на основе параметров решетки гексагональной модификации, где $a=4.2478\text{\AA}$, $c=7.2335\text{\AA}$. После выявления двухфазности кристалла $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ включали печь и через каждые 50К проводили контрольные дифракционные

записи. Температуры образца перед началом каждой записи поддерживали постоянной в течении 30мин. При этих условиях, вплоть до 773К, число отражений и их интенсивность, зафиксированные при комнатной температуре, остаются постоянными. При $811 \pm 2\text{K}$ ромбическая модификация полностью превращается в гексагональную модификацию.

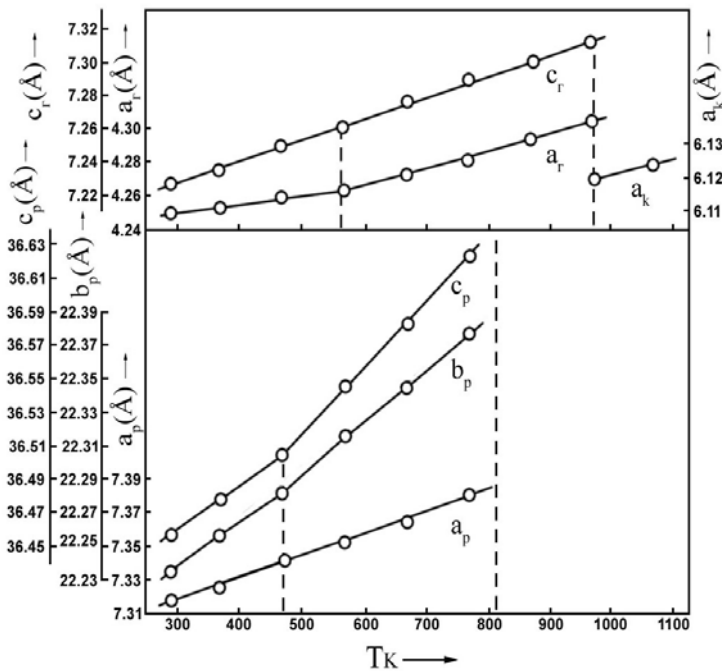


Рис.3.

Температурные зависимости параметров решетки ромбических, гексагональных и кубических модификаций $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ЦИНКОМ И СЕРЕБРОМ
НА МЕХАНИЗМЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В Cu₂Te

При переходе ромбической модификации в гексагональную последняя играет роль затравки. По этой причине на температурной зависимости параметров элементарной ячейки гексагональной модификации скачка не наблюдается (Рис.3). При 970К гексагональная модификация превращается в высокотемпературную ГЦК модификацию с параметрами $a=6.1187\text{Å}$. При охлаждении образца до комнатной температуры дифракционная картина полностью восстанавливается в обратной последовательности.

На Рис.3 приведены температурные зависимости параметров элементарных ячеек всех фаз для Cu_{1.50}Zn_{0.50}Te существующих в интервале температур 290÷1000К. Видно, что параметры a_p , c_T и a_K в зависимости от температуры растут линейно, а на кривых $b_p=f(t)$ и $c_p=f(t)$ при 470К и $a_r=f(t)$ при 570К наблюдаются небольшие перегибы. Это вероятно связано с перераспределением катионов.

Таблица 3.

Тепловые расширения модификаций кристалла Cu_{1.50}Zn_{0.50}Te.

| Cu _{1.50} Zn _{0.50} Te | Температура (К) | $\alpha_{[100]}10^{-6}K^{-1}$ | $\alpha_{[010]}10^{-6}K^{-1}$ | $\alpha_{[001]}10^{-6}K^{-1}$ | $\bar{\alpha} = \frac{\sum \alpha_i}{3}$ |
|--|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| Ромбическая | 293 | - | - | - | - |
| | 293÷373 | 11.95 | 11.86 | 6.96 | 10.26 |
| | 293÷473 | 17.46 | 11.29 | 7.06 | 11.94 |
| | 293÷573 | 17.13 | 12.59 | 8.61 | 12.78 |
| | 293÷673 | 16.54 | 13.12 | 8.95 | 12.87 |
| | 293÷773 | 17.65 | 13.31 | 9.45 | 13.47 |
| | Гексагональная | 293 | - | - | - |
| 293÷373 | 14.42 | | 1.21 | 10.02 | |
| 293÷473 | 14.39 | | 11.90 | 13.56 | |
| 293÷573 | 14.71 | | 13.73 | 14.38 | |
| 293÷673 | 14.25 | | 14.99 | 14.50 | |
| 293÷773 | 15.65 | | 15.90 | 15.73 | |
| 293÷873 | 18.35 | | 13.28 | 16.66 | |
| 293÷973 | 19.53 | | 16.37 | 18.48 | |
| ГЦК | 973÷1073 | 13.24 | | | 13.24 |

В Таблице3 приведены коэффициенты теплового расширения существующих модификаций Cu_{1.50}Zn_{0.50}Te. Как видно из табл.3 коэффициенты термического расширения по основным кристаллографическим направлениям ромбической и гексагональной модификаций не так сильно отличаются, сильная анизотропия отсутствует.

На Рис.4 представлены схемы структурных превращений в кристаллах Cu₂Te, Cu_{1.50}Ag_{0.50}Te и Cu_{1.50}Zn_{0.50}Te. Видно, что изоморфное замещение части атомов меди атомами Ag и Zn в Cu₂Te приводит к сокращению числа сложных фазовых переходов, т.е. в кристалле Cu_{1.50}Ag_{0.50}Te, при комнатной температуре состоящем из двух ромбических фаз, каждая из которых при 469К превращается в свою примитивную кубическую фазу, а в Cu_{1.50}Zn_{0.50}Te, при комнатной температуре состоящем из ромбической и гексагональной фаз, ромбическая фаза при 811К превращается в гексагональную, а гексагональная фаза при 970К переходит в высокотемпературную ГЦК. Превращения в рассмотренных кристаллах обратимы и происходят по типу монокристалл-монокристалл.

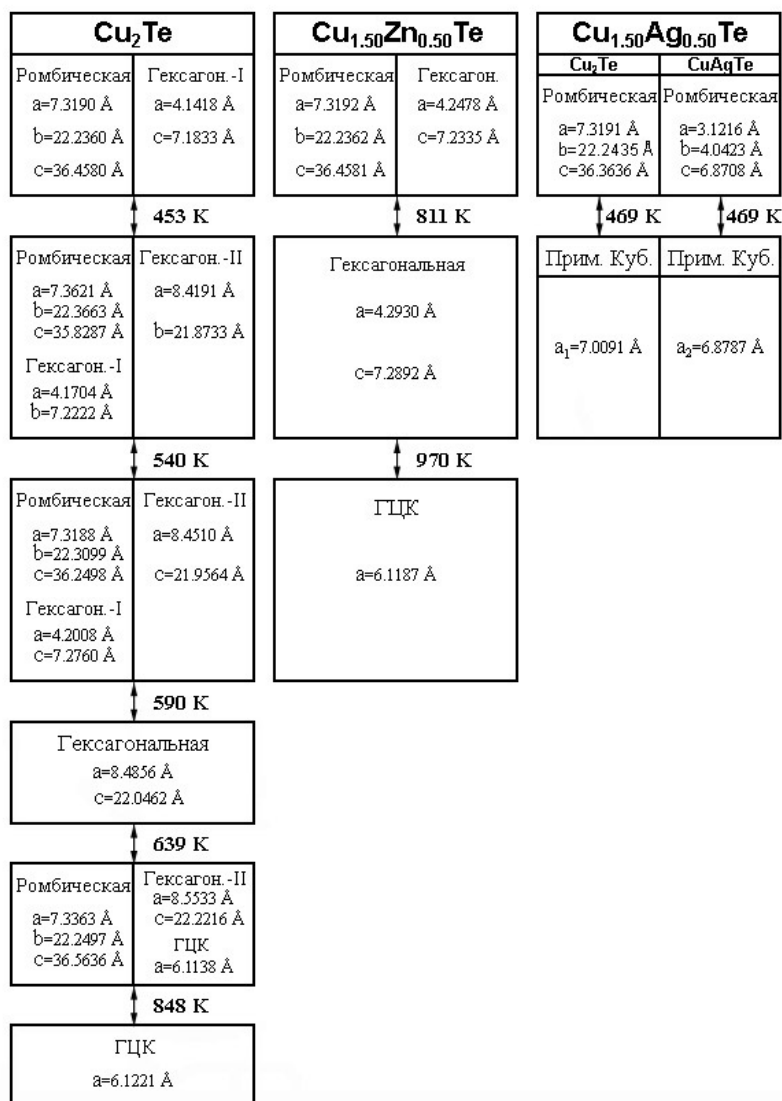


Рис.4.

Схема структурных превращений в Cu_2Te , $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ и $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$.

1. Н. Novotny, *Z. Metallkunde*, **V37** (1946) 40.
2. L. Patzak, *Z. Metallkd*, **V47** (1956) 418.
3. Р.Б. Баранова, В.П. Арефьев, С.А. Семилетов, *Изв. АН СССР, Неорг. материалы*, **13** (1977) 2157.
4. R. Blachnik, M. Lasoka, U. Walbrecht, *J. Solid. State Chem.*, **48** (1983) 431.
5. А.А. Чипиженк, М.И. Цыпин, *Изв. АН СССР, Неорг. материалы*, **7** (1971) 417.
6. P. Kubashevsky, I. Nolting, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **V77** (1973) 70.
7. H. Gravermann, H. Wallbuura, *Z. Mettalkd.*, **V47** (1956) 433.
8. F. Gustaviano, H. Luguët, J. Bougnot, *Mater. Res. Bull.*, **8** (1973) 935.
9. J. Bougnot, F. Gustaviano, H. Luguët, D. Sodini, *Mater. Res. Bull.*, **5** (1970) 763.
10. N. Vourourtris, C. Monolikas, *Phys. Status Solidi A*, **111** (1989) 491.
11. Yu. G. Asadov, L. V. Rustamova, G. B. Gasimov, et. al, *Phase transitions.*, **38** (1992) 247.

**SİNK VƏ GÜMÜŞ ATOMLARI İLƏ AŞQARLAMANNIN Cu_2Te -da
TEMPERATURA VƏ FAZA KEÇİDİ MEKANİZMİNƏ TƏSİRİ**

R.B. BAYKULOV

Cu_2Te , $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$ və $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ tərkibləri sintez edilmiş və onların monokristalları göyərtilmişdir. Yüksək temperatur difraktometrik metodla quruluş çevrilmələri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki Cu_2Te bizləşməsində 290÷1000K temperatur intervalında beş quruluş çevrilməsi baş verir. Quruluş çevrilmələrinin sayı $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ -da ikiyə, $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$ -da isə birə azalır.

**EFFECT OF Zn AND Ag ATOMS ON THE TEMPERATURE AND THE MECHANISM
OF PHASE TRANSITIONS IN Cu_2Te CRYSTALS**

R.B.BAYKULOV

The monocrystals of Cu_2Te , $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$ and $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ synthesized ingots have been obtained. The structural phase transitions have been studied by high-temperature X-ray diffraction methods. It has been found that in Cu_2Te at 290÷1000K temperature interval five structural transformation take place. The number of phase transitions in $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ are lessen twice and in $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$ in once.

Редактор: Г.Аждаров