

## ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ЦИНКОМ И СЕРЕБРОМ НА МЕХАНИЗМЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В $\text{Cu}_2\text{Te}$

Р.Б. БАЙКУЛОВ

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

Синтезированы  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$  и  $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ , выращены их монокристаллы. Высокотемпературным рентгендифрактометрическим методом исследованы структурные превращения. Показано, что  $\text{Cu}_2\text{Te}$  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  $\text{Cu}_2\text{Te}$  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  $\text{Cu}_2\text{Te}$  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  $\text{Cu}_2\text{Te}$  наблюдается пять структурных превращений: при 433, 531, 590, 633 и 835К. В [1] установлено, что кристаллы  $\text{Cu}_2\text{Te}$  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  $\text{Cu}_2\text{Te}$  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  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$  и  $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$ .

Гомогенные образцы состава  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$  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.

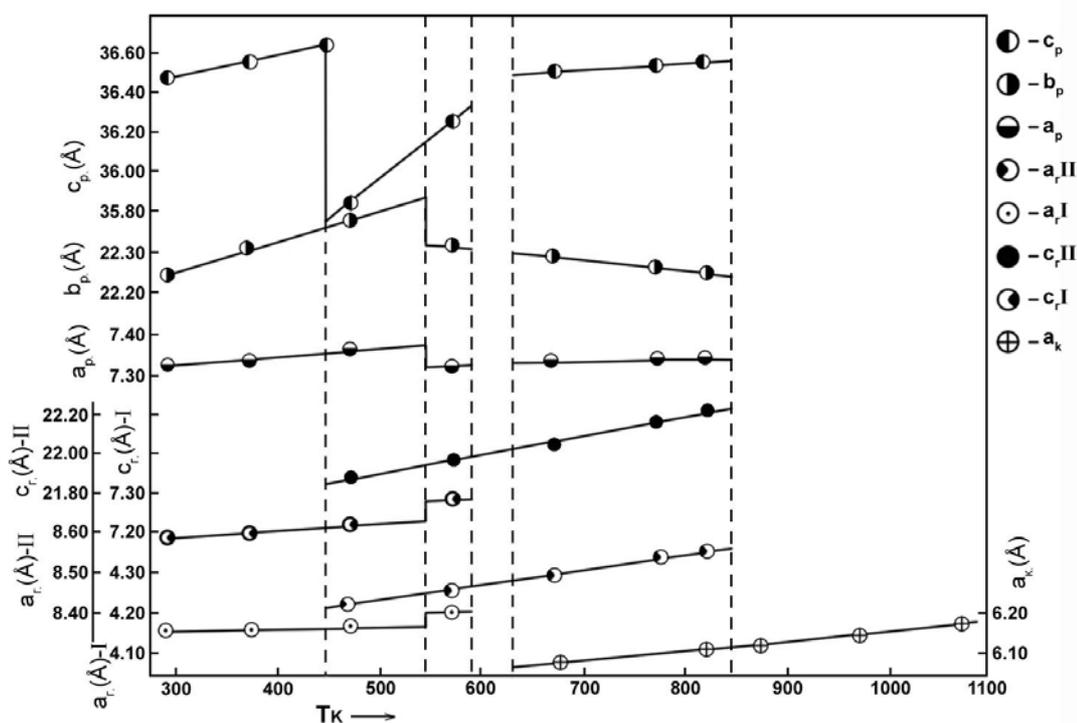
С целью предотвращения взрыва, а также для полной гомогенизации расплавленного цинка ( $T_{\text{пл.}}=692.4\text{К}$ ), серебро ( $T_{\text{пл.}}=1233.5\text{К}$ ) с теллуrom ( $T_{\text{пл.}}=725\text{К}$ ) и медью ( $T_{\text{пл.}}=1375\text{К}$ ) температуру в печи медленно повышали до температуры плавления теллура и выдерживали при этой температуре 3ч., после чего далее повышали со скоростью 50К/час до точки выше температуры плавления  $\text{Cu}_2\text{Te}$  ( $T_{\text{пл.}}=1375\text{К}$ ). 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  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$  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  $K_\alpha$  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.  $\text{Cu}_2\text{Te}$ .** Монокристаллы  $\text{Cu}_2\text{Te}$  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  $\text{Cu}_2\text{Te}$ .

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  $\text{Cu}_2\text{Te}$  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  $\text{Cu}_2\text{Te}$  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  $a=3.1140\text{\AA}$ .

На Рис.1 приведены температурные зависимости параметров элементарных ячеек всех существующих модификаций  $\text{Cu}_2\text{Te}$  в интервале температур 290÷900К. Все указанные структурные переходы обратимы и при охлаждении до комнатной температуры кристалл последовательно возвращается в первоначальное состояние.

**Таблица 1.**

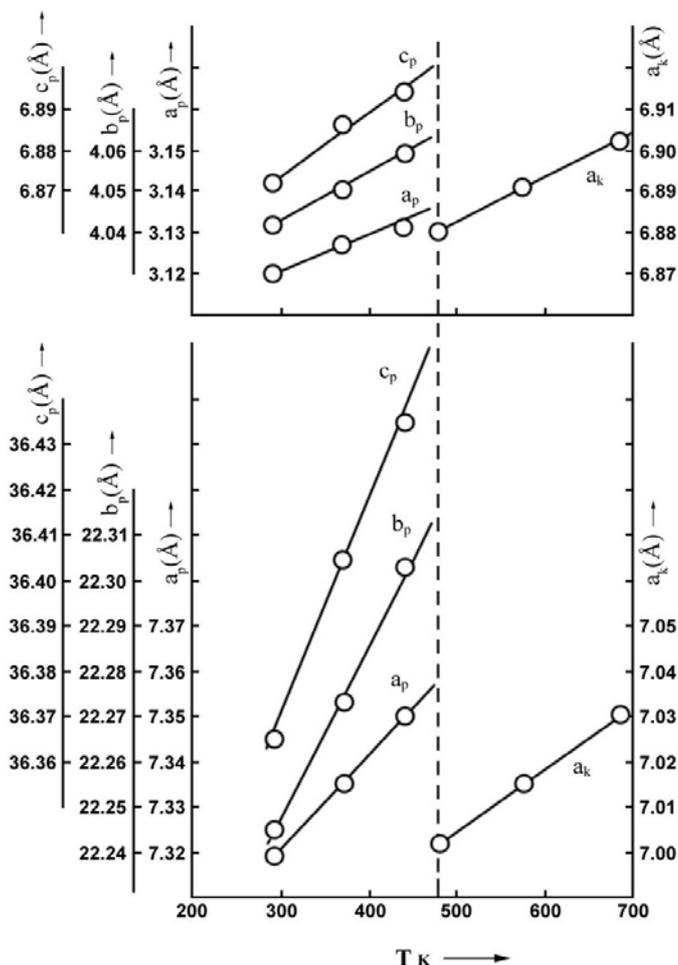
Тепловые расширения модификаций кристалла  $\text{Cu}_2\text{Te}$ .

$\text{Cu}_2\text{Te}$	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 Таблице1. Коэффициенты термического расширения, отнесенные к 290К первой гексагональной модификации  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , 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  $\text{Cu}_2\text{Te}$ :  $a=7.3193\text{Å}$ ,  $b=22.2435\text{Å}$ ,  $c=36.3636\text{Å}$  и на основе параметров ромбической фазы  $\text{CuAgTe}$ :  $a=3.1216\text{Å}$ ,  $b=4.0423\text{Å}$ ,  $c=6.8708\text{Å}$ . 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  $\text{Cu}_2\text{Te}$  и  $\text{CuAgTe}$ , причем относительное количество  $\text{Cu}_2\text{Te}$  больше, чем  $\text{CuAgTe}$ . 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  $a_1=7.009\text{Å}$  и  $a_2=6.878\text{Å}$ , 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  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , а другая –  $\text{CuAgTe}$ . Как было отмечено, низкотемпературная ромбическая фаза  $\text{Cu}_2\text{Te}$  через 4 промежуточных фазовых превращения при 848К превращается в высокотемпературную ГЦК фазу с параметром решетки  $a=6.114\text{Å}$ . Про вторую фазу  $\text{CuAgTe}$  известно то, что при комнатной температуре она кристаллизуется в структурном типе ромбической  $\text{CuTe}$  с параметрами решетки  $a=3.12\text{Å}$ ,  $b=4.05\text{Å}$ ,  $c=6.875\text{Å}$ ,  $\rho=8.20\text{Å}$ .

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  $\text{Cu}_2\text{Te}$  и сильно деформируется в направлении  $[100]$ , т.е.  $\alpha_{[100]} > \alpha_{[010]} \approx \alpha_{[001]}$ , а ромбическая фаза, кристаллизующаяся по структурному типу  $\text{CuAgTe}$ , 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.**

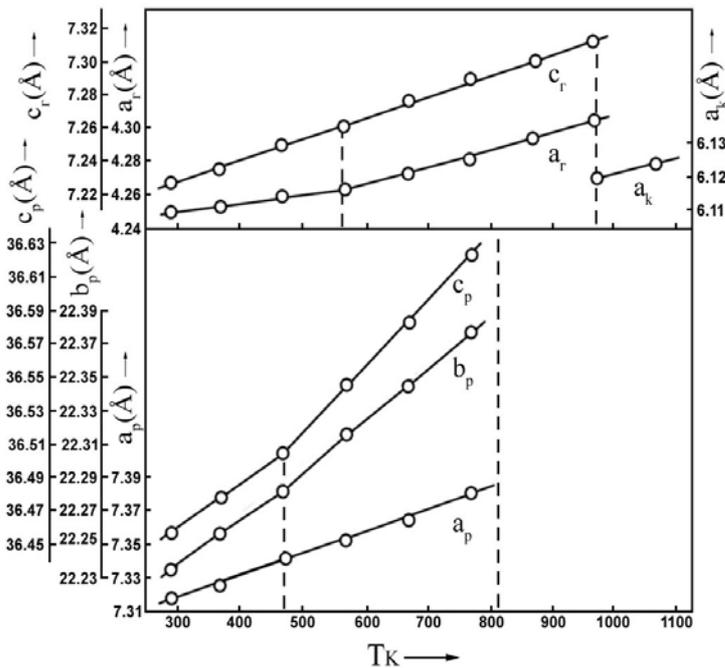
Коэффициенты теплового расширения  $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$ .

Модификация	Температура (К)	$\alpha_{[100]} 10^{-6} \text{K}^{-1}$	$\alpha_{[010]} 10^{-6} \text{K}^{-1}$	$\alpha_{[001]} 10^{-6} \text{K}^{-1}$	$\bar{\alpha} = \frac{\sum \alpha_i}{3}$
$\text{Cu}_2\text{Te}$	293÷373	29.7	16.7	16.0	20.8
	293÷423	29.8	22.7	13.6	20.0
$\text{CuAgTe}$	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  $\text{Cu}_2\text{Te}$  и  $\text{CuAgTe}$ , 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  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , 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  $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$ .

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<sub>1.50</sub>Zn<sub>0.50</sub>Te существующих в интервале температур 290÷1000К. Видно, что параметры  $a_p$ ,  $c_r$  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.

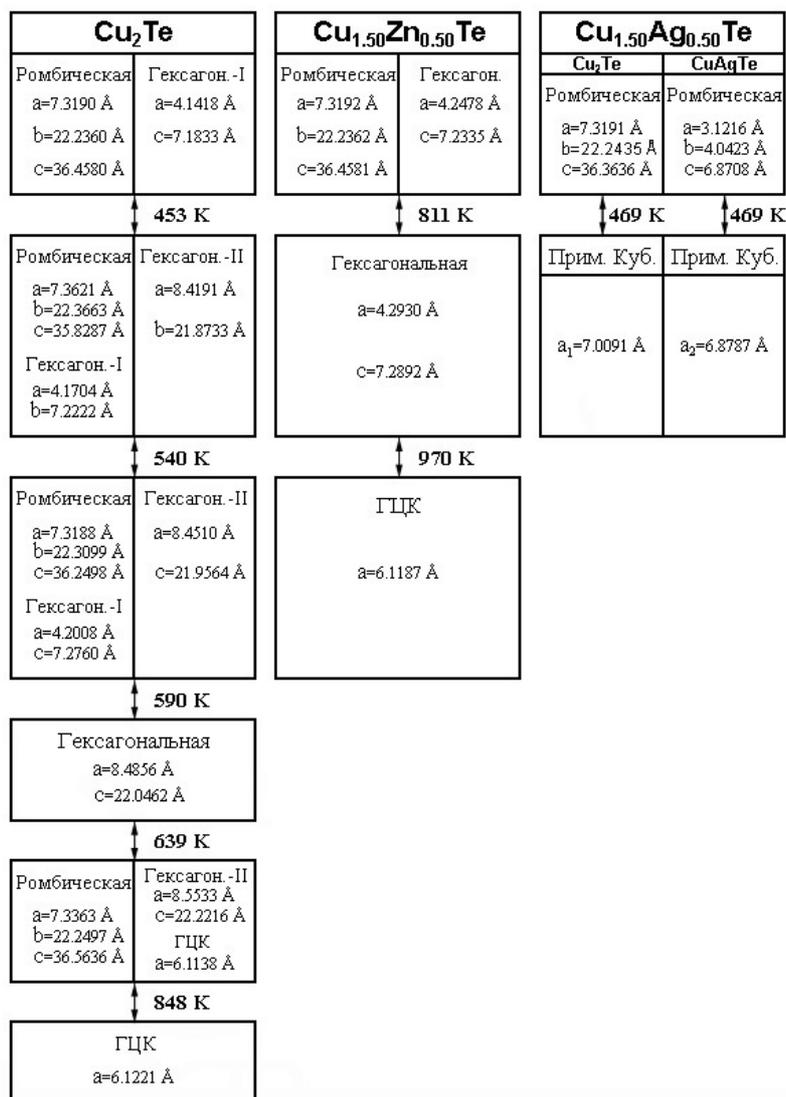
**Таблица 3.**

Тепловые расширения модификаций кристалла Cu<sub>1.50</sub>Zn<sub>0.50</sub>Te.

Cu <sub>1.50</sub> Zn <sub>0.50</sub> Te	Температура (К)	$\alpha_{[100]}10^{-6}\text{K}^{-1}$	$\alpha_{[010]}10^{-6}\text{K}^{-1}$	$\alpha_{[001]}10^{-6}\text{K}^{-1}$	$\bar{\alpha} = \frac{\sum \alpha_i}{3}$
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<sub>1.50</sub>Zn<sub>0.50</sub>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 Cu<sub>2</sub>Te, Cu<sub>1.50</sub>Ag<sub>0.50</sub>Te и Cu<sub>1.50</sub>Zn<sub>0.50</sub>Te. Видно, что изоморфное замещение части атомов меди атомами Ag и Zn в Cu<sub>2</sub>Te приводит к сокращению числа сложных фазовых переходов, т.е. в кристалле Cu<sub>1.50</sub>Ag<sub>0.50</sub>Te, при комнатной температуре состоящем из двух ромбических фаз, каждая из которых при 469К превращается в свою примитивную кубическую фазу, а в Cu<sub>1.50</sub>Zn<sub>0.50</sub>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  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$  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  $\text{Cu}_2\text{Te}$ -da  
TEMPERATURA VƏ FAZA KEÇİDİ MEKANİZMİNƏ TƏSİRİ**

**R.B. BAYKULOV**

$\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$  və  $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te}$  tərkibləri sintez edilmiş və onların monokristalları göyərdirilmişdir. Yüksək temperatur difraktometrik metodla quruluş çevrilmələri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki  $\text{Cu}_2\text{Te}$  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  $\text{Cu}_2\text{Te}$  CRYSTALS**

**R.B.BAYKULOV**

The monocrystals of  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cu}_{1.50}\text{Ag}_{0.50}\text{Te}$  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  $\text{Cu}_2\text{Te}$  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