

УДК546.548.1.736.3

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Cu}_3\text{Co}_{0.5}\text{Se}_2$ В.А.Гасымов, Дж.Хасани Барбаран¹, С.К.Оруджев¹, Г.Г.Гусейнов¹*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана**e-mail: v-gasymov@rambler.ru*¹*Институт физики Национальной АН Азербайджана**e-mail: g.guseinov@rambler.ru*

Синтезирован твердый раствор состава $\text{Cu}_3\text{Co}_{0.5}\text{Se}_2$ и методом высокотемпературной рентгенографии исследованы его структурно-фазовые переходы. Установлено, что в температурном интервале 100-773 К низкотемпературная ромбическая α -фаза при температуре 560 К переходит в промежуточную примитивную кубическую β -фазу, а β -фаза при 765 К – в высокотемпературную γ -фазу с симметрией $Fm\bar{3}m$.

Ключевые слова: *кристаллы, фазовые переходы, модификация.*

Известно, что термомагнитные и термоэлектрические материалы с малой решеточной теплопроводностью и высокой подвижностью носителей заряда имеют широкую область применения. К числу таких материалов относятся суперионные халькогениды Ag, Cu и различные твердые растворы на их основе [1–3]. Очевидно, что для эффективного использования этих материалов необходимо и наличие экспериментальных данных о влиянии внешних факторов на структуру и структурные изменения. Следует отметить, что для вышеуказанных материалов характерным свой-

ством является наличие полиморфных превращений с увеличением температуры. Естественно, определение температуры равновесия между возможными полиморфными модификациями, т.е. устойчивости, температурной области существования и структуры этих фаз имеет большое практическое значение.

Основываясь на вышеизложенное, нами было проведено исследование структурных фазовых превращений кристаллов $\text{Cu}_3\text{Co}_{0.5}\text{Se}_2$ в широком температурном интервале (100 – 773) К.

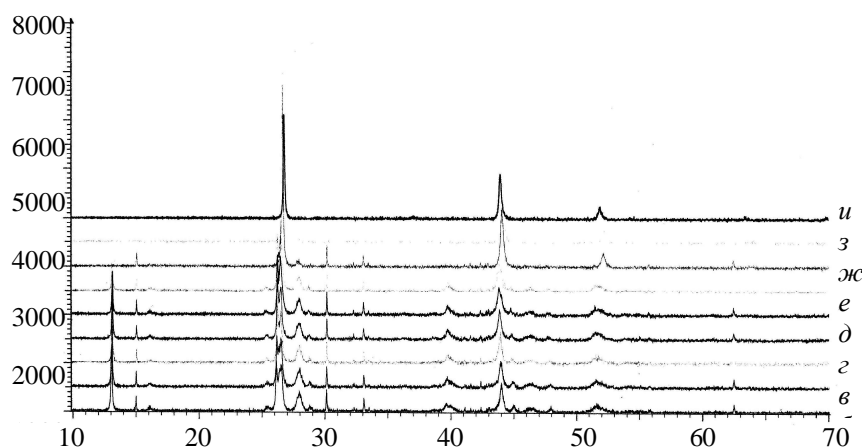
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Стимулом для синтеза $\text{Cu}_3\text{Co}_{0.5}\text{Se}_2$ явилась физико-химическая характеристика природного и синтетического умангита – Cu_3Se_2 , описанная в работах [4, 5]. Видно, что в такой записи химического состава баланс валентности не выполняется и раскрытый состав, по видимому, должен быть в виде $\text{Cu}^{2+}_2\text{Cu}^+\text{Se}_2$. Для объяснения этого положения нами сделана попытка получить полновалентное соединения (или твердый раствор) путем внедрения в состав Cu_3Se_2 атомов Co(Ni) с соотношением 1:0.5. $\text{Cu}_3\text{Co}_{0.5}\text{Se}_2$ синтезировали из элементов Cu, Co и Se, чистота которых была не менее 99.999, в эвакуированных $\sim 10^{-3}$ Па кварцевых ампулах в

наклонной печи ($\sim 15^\circ$). Ампулы длиной ~ 20 см с веществом (5 гр.) постепенно погружали в печь, температура которой заранее устанавливалась в точке 1250 К, по мере уменьшения непрореагировавшего селена. После полного погружения ампулы температуру печи повышали до температуры $T=1370$ К и выдерживали при данной температуре в течение 2.5 часов. Затем температуру печи снижали до 700 К и выдерживали при этой температуре в течение шести суток. Синтезированный и отожженный образец оказался компактным материалом темно-серого цвета, а в порошке – черного цвета.

Исследование фазовых превращений. Все температурные эксперименты по выявлению структурно-фазовых переходов в кристалле состава $\text{Cu}_3\text{Co}_{0,5}\text{Se}_2$ выполнены в Институте физики Национальной АН Азербайджана на порошковом дифрактометре "D8 ADVANCE" фирмы "Bruker", в вакууме (10^{-2} торр.), в области температур $100 < T < 773\text{K}$ при режиме: 40 кВ, 40 мА, CuK_α - $\lambda=1.5406\text{\AA}$, $10 < 2\theta < 80^\circ$.

Для установления возможных фазовых переходов в образце $\text{Cu}_3\text{Co}_{0,5}\text{Se}_2$, прежде всего, надо было определить кристаллографические параметры исходной низкотемпературной фазы. Поэтому приготовленные порошки $\text{Cu}_3\text{Co}_{0,5}\text{Se}_2$ помещали в ячейку головки дифрактометра, закрывали крышкой и после достижения вакуума снимали дифрактограммы при 100 и 300 К (см. рис. а, б).



Дифракционная картина $\text{Cu}_3\text{Co}_{0,5}\text{Se}_2$ при различных температурах:
a–100К; *б*–300К;
в–373К; *г*–423К;
д–473К; *е*–523К;
жс–573К; *з*–673К;
и–773К

Как это ясно видно из приведенных дифрактограмм, дифракционная картина в обоих случаях полностью повторяют друг друга, т.е. в интервале температур 100 – 300 К в образце не наблюдаются структурные изменения. Индексирование полученных данных низкотемпературной фазы по программе "ТОРАС" показало, что исследуемое вещество кристаллизуется в структурном типе $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ [6]. Уточненные по программе "EVA" кристаллографические параметры следующие: $a=11.7480$, $b=8.2291$, $c=4.2270\text{\AA}$, пр.гр.– $C222_1$, $Z=4$. Рентгенодифракционные данные низкотемпературной фазы $\text{Cu}_3\text{Co}_{0,5}\text{Se}_2$ приведены в таблице.

После определения основных кристаллографических параметров низкотемпературной фазы $\text{Cu}_3\text{Co}_{0,5}\text{Se}_2$ приступили к высокотемпературным исследованиям того же образца в режиме низкотемпературного варианта. Весь процесс исследования регулировался в автоматическом режиме. Были получены рентгенодифракционные картины при температурах: 373(в), 423(г), 473(д), 523(е), 573(ж), 673(з), 773(и) К. В указан-

ных температурных точках образец выдерживался в течение 25 минут. Полученные дифракционные картины представлены на рисунке.

Обработка дифракционных данных отдельных пиков и всей дифрактограммы показала, что в области температур от 100 до 523 К, кроме уменьшения интенсивности начального пика $2\theta=13.125^\circ$, в структуре существенных изменений не наблюдается. Существенные изменения в дифракционной картине образца наблюдаются в области $T=523 \div 573$ К. Если внимательно анализировать дифракционную картину при 523 и 573 К, то выясняется, что полностью погасли довольно сильный пик при $2\theta = 13.125^\circ$, удвоенные пики при $2\theta=26.20^\circ$, 26.53° , 43.35° и 44.00° низкотемпературной фазы, и одновременно резко увеличились интенсивности новых отражений при $2\theta=26.68^\circ$ и 44.02° . Установленные экспериментальные факты свидетельствуют о том, что около $T=573$ К произошел структурно-фазовый переход.

Рентгendifракционные данные для $\text{Cu}_3\text{Co}_{0.5}\text{Se}_2$ при различных температурах

$T_{\text{экс}}, \text{K}$	d	I/I_0	hkl	Параметры решетки
296	6.77348	21.2	110	Орторомбическая $a = 11.7480 \text{ \AA}$ $b = 8.2291 \text{ \AA}$ $c = 4.2270 \text{ \AA}$ $Z=4$ Пр.гр.- $C222_1$ $\rho=6.1669 \text{ q/sm}^3$ $V=408.647 \text{ \AA}^3$
	5.90905	1.4	200	
	5.51234	10	210	
	3.51229	1.7	310	
	3.39444	100	220	
	3.19555	16.7	211	
	2.96211	2.7	021	
	2.77339	5.6	410	
	2.70852	3.8	311	
	2.26410	14.3	510	
	2.06174	59.7	040	
	2.02388	10.7	112	
	1.95728	7.3	600	
	1.90273	2.6	610	
	1.76240	11.1	241	
	1.48378	17	251	
1.38606	1.3	820		
1.33794	2.9	260		
573	5.8984	18	200	Кубическая $a = 11.8448 \text{ \AA}$ $Z=16$ Пр.гр.- $\text{Pa}\bar{3}$ $\rho=6.0209 \text{ q/sm}^3$ $V=1661.817 \text{ \AA}^3$
	3.3451	100	222	
	3.1989	7	321	
	2.9612	20	400	
	2.7102	10	331	
	2.0527	36	440	
	1.7519	12	631	
	1.6467	3	720	
	1.4639	7	811	
	1.3332	5	840	
	1.1878	6	920	
	1.1188	5	951	
773	3.3426	100	111	Кубическая $a=6.021 \text{ \AA}$ $Z=2$ Пр.гр.- $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ $\rho=5.7773 \text{ q/sm}^3$ $V=218.277 \text{ \AA}^3$
	2.9981	15	200	
	2.1200	40	220	
	1.7312	16	222	
	1.4902	7	400	
	1.3431	7	420	
	1.2230	9	422	
	1.1492	6	333	

Обработкой дифракционных данных с использованием вышеуказанных программ установили, что при $T=573$ К низкотемпературная фаза образца переходит в примитивную кубическую фазу, названную авторами [7] псевдокубической, с удвоенным параметром $a=2a_0$. Параметры решетки этой фазы следующие: $a=11.8448$ Å, пр. гр.– $R\bar{3}$, $Z=16$ (см. таблицу).

С дальнейшим повышением температуры до 773 К дифракционная картина по сравнению с промежуточной кубической фазой существенно упрощается. Исчезает часть слабых отражений, и увеличиваются интенсивности новообразованных пиков. Обработкой по программе автоиндексирования дифракционных данных этой фазы

установили, что около $T=773$ К примитивная кубическая фаза переходит в ГЦК фазу с параметрами $a=6.021$ Å, пр.гр.– $Fm\bar{3}m$, $Z=4$.

Корректируя температуру равновесия между полиморфными модификациями по методу погасания и появления дифракционных отражений при повышении и снижении температуры, установили, что ромбическая α -фаза $Cu_3Co_{0,5}Se_2$ при $T=560\pm 3$ К переходит в кубическую β -фазу симметрии – $R\bar{3}$, а β -фаза при $T=765\pm 3$ К – в высокотемпературную γ -фазу симметрии $Fm\bar{3}m$. Установленные фазовые превращения обратимы и происходят по схеме ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \alpha$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Как было отмечено выше, авторы [4] указывают, что умангит Cu_3Se_2 образуется при взаимодействии $Cu_{2-x}Se$ и $CuSe$ при температуре 408 К и при нагревании его выше $T=408$ К разлагается на $Cu_{2-x}Se$ и $CuSe$. Результаты данного исследования показали, что внедрение в решетку умангита атомов Со стабилизирует

устойчивость структуры и она стабильно существует до $T=573$ К, т.е. до первого фазового перехода,

- Можно предположить, что внедрение в составе умангита атомов двухвалентного Со предотвращает окисление части атомов Cu до двухвалентного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев С.А., Алиев Ф.Ф. Влияние флуктуаций на электронные и фононные процессы и термодинамические параметры Ag_2Te и Ag_2Se в области фазового перехода. //Физика и техника полупроводников. 2008. Т.42. №4. С.404-408.
2. Балапанов М.Х., Якшибаев Р.А., Мухамедьянов У.Х. Явления ионного переноса в твердых растворах суперионных проводников Cu_2Se Ag_2Se . //Физика твердого тела. 2003. Т.45. 34. С. 604-608.
3. Pierro P., Cleande Y. Relations activite composition dans les solutions solides Ag_2S - Cu_2S . //Rev. Chem. Miner. 1971. V.8. N1. P. 87-97.
4. Абрикосов Н.К., Банкина Б.Ф., Персиков Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука. 1975. 220 с.
5. Heyding R.D. The copper-selenium system. //Canad. J. Chem. 1966. V.44. p. 1233-1235.
6. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Rowder Diffraction Standarts (Card № 019-0401).
7. Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов. Тематический сборник. Новосибирск. 1964.С.52.

Cu₃Co_{0,5}Se₂ KRİSTALININ QURULUŞ-FAZA KEÇİDLƏRİ***V.Ə.Qasimov, C.Həsəni Bərbaran, S.K.Orucov, Q.H.Hüseynov***

Cu₃Co_{0,5}Se₂ tərkibli bərk məhlul sintez edilmiş və yüksək temperaturlu rentgendifraksiya üsulu ilə nümunədə geniş temperatur intervalında (100-773 K) quruluş dəyişiklikləri izlənmişdir. Aparılan təcrübi tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda rombik quruluşa malik Cu₃Co_{0,5}Se₂ kristalları ($a=11.7480$, $b=8.2291$, $c=4.2270$ Å, fəza qr. –C222₁, Z=4), 560 K-də aralıq primitiv kubik fazaya ($a=11.8448$ Å, fəza qr. –Pa, Z=16), o isə 765 K temperaturda üzə mərkəzləşmiş kubik fazaya ($a=6.021$ Å, fəza qr. –Fm3m, Z=2) keçir. Quruluş-faza keçidləri dönəndir və keçid prosesi ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \alpha$) sxemi üzrə baş verir.

Açar sözlər: kristallar, faza keçidləri, modifikasiya

***STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS
IN CRYSTALS Cu₃Co_{0,5}Se₂******V.A.Gasymov, J.Hasani Barbaran, S.K.Orujov, G.G.Guseinov***

A solid solution of Cu₃Co_{0,5}Se₂ has synthesized and its structural-phase transitions studied through the use of high-temperature radiography. It revealed that at a temperature range 100-773 K a low-temperature rhombic α -phase at 560 K goes into an intermediate cubic β -phase, and β -phase at 765 K into high-temperature γ -phase with Fm3m symmetry.

Keywords: crystals, phase transitions, modification

Поступила в редакцию 11.09.2011