

Полиморфные превращения и термическое расширение кристаллов $\text{AgCuSe}_{0.5}(\text{S},\text{Te})_{0.5}$

© Ю.И. Алыев, Ю.Г. Асадов, Р.Д. Алыева, С.Г. Джабаров

Институт физики им. Г.М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана, AZ-1073 Баку, Азербайджан

E-mail: yusifafshar@gmail.com, yusifasadov@rambler.ru, sakin@jinr.ru

(Получена 10 марта 2016 г. Принята к печати 7 ноября 2016 г.)

Методом высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии проведено исследование кристаллов состава $\text{AgCuSe}_{0.5}(\text{S},\text{Te})_{0.5}$. Показано, что состав $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ при комнатной температуре состоит из $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ и AgCuSe . Эти фазы при 695 К превращаются в единую гранецентрированную кубическую фазу, превращение обратимо. Состав $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ при комнатной температуре трехфазный, включает Cu_2Te , AgCuSe и кубическую фазу. При 444 К обе орторомбические фазы одновременно превращаются в алмазоподобную кубическую фазу, при превращении кубическая фаза играет роль затравки. Из температурной зависимости параметров решетки рассчитаны коэффициенты теплового расширения существующих фаз в обоих составах по основным кристаллографическим направлениям.

DOI: 10.21883/FTP.2017.06.44554.8233

1. Введение

Соединение AgCuSe образуется при соотношении компонентов $\text{Ag}_2\text{Se}:\text{Cu}_2\text{Se} = 1:1$ по перитектической реакции при температуре 1033 К [1]. Структура низкотемпературной фазы AgCuSe в [2,3] определена как тетрагональная с параметрами решетки $a = 4.083 \text{ \AA}$, $c = 6.30 \text{ \AA}$, $Z = 2$, пространственная группа (пр.гр.) $P4/nmm$, плотность $\rho = 7.91 \text{ г/см}^3$. Позднее в [4,5] кристаллическая структура AgCuSe определена как орторомбическая с параметрами решетки $a = 4.105 \text{ \AA}$, $b = 20.350 \text{ \AA}$, $c = 6.310 \text{ \AA}$, $Z = 10$, $\rho = 7.885 \text{ г/см}^3$. Последняя является сверхструктурой тетрагональной решетки. Параметр b орторомбической решетки кратен 5 параметрам b тетрагональной решетки. По данным [4], в орторомбической структуре AgCuSe атомы Ag находятся в плоскостях, перпендикулярных оси c . Около каждого из них располагаются 4 атома Ag на расстоянии 2.96 \AA и 6 атомов Se на расстояниях 2.67 \AA (4Se), 3.59 \AA (1Se), 3.64 \AA (1Se). Атомы Se образуют вытянутые тетраэдры, в центре которых находятся атомы Cu. Расстояния Se–Se равны 3.03 \AA , расстояния Cu–Se равны $2.06\text{--}2.50 \text{ \AA}$, наименьшее расстояние Cu–Ag составляет 2.98 \AA .

В [6,7] показано, что орторомбическая модификация при 504 К превращается в высокотемпературную гранецентрированную кубическую (ГЦК) модификацию с параметром элементарной ячейки $a = 6.0694 \text{ \AA}$. Превращения в AgCuSe — обратимые.

В данной работе рассмотрены полиморфные превращения в $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ и $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.

2. Экспериментальная часть

Для формирования указанных составов выбрали метод прямого синтеза. В качестве реактора были применены двухстенные ампулы с внутренним диаметром 1 см и

длиной 10 см из высококачественного кварца, который обладает большой термической стойкостью, в результате была обеспечена высокая герметичность, что исключает загрязнение и окисление синтезируемых веществ в случае растрескивания одной из двух ампул. Ампулы заполнялись исходными веществами Ag, Cu, Se, S или Te в количествах, необходимых для каждого состава, эвакуировались до давления 10^{-3} Па, а затем запаивались. Участвующие исходные компоненты имели следующую чистоту: Cu — электролитическая, Ag — 99.999, S, Se и Te — марки В5. Ампулы с компонентами составов $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ и $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ помещали в печь и для предотвращения взрыва, а также для полной диффузии расплавленных селена, серы или теллура с серебром и медью температуру печи медленно повышали сначала до температуры плавления серы ($T_m = 391 \text{ К}$), потом селена ($T_m = 493 \text{ К}$), потом теллура ($T_m = 725 \text{ К}$); ампулы выдерживали при этой температуре 4 ч. После этого температуру печи повышали со скоростью 50 К/ч выше температуры плавления AgCuSe ($T_m = 1039 \text{ К}$). После выдержки в течение 3 ч при этой температуре с циклическим вибрированием ампулы с образцами медленно охлаждали до 400 К , и при этой температуре с целью гомогенизации полученные образцы отжигались в течение 200 ч. Для установления структуры синтезированных образцов был проведен микроструктурный и рентгенофазовый анализ.

Порошкограмма от состава $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$, снятая при комнатной температуре, индицируется на основе параметров моноклинной решетки $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ и орторомбической решетки AgCuSe , т.е. при комнатной температуре состав $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ оказывается двухфазным (табл. 1).

Анализ порошкограммы, полученной при комнатной температуре от состава $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, показал, что вещество состоит из трех фаз. Как видно из табл. 2, фаза I по размерам элементарной ячейки соответствует орторомбической фазе Cu_2Te , фаза II индицируется на

Таблица 1. Расчет дифрактограмм $AgCuSe_{0.5}S_{0.5}$ при различных температурах

Т, К (эксп.)	θ	I/I_0	$d, \text{Å}$ (эксп.)	$Cu_{1.96}Se$		$AgCuSe$		Параметры кристаллической решетки
				$d, \text{Å}$ (расч.)	hkl	$d, \text{Å}$ (расч.)	hkl	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
293	18°00'	30	2.897	2.898	243	2.890	150	$Cu_{1.96}S$ Моноклинная $a = 26.897 \text{ Å}$ $b = 15.745 \text{ Å}$ $c = 13.565 \text{ Å}$ $\beta = 90.13^\circ, Z = 128$ пр. гр. $P2_1/n$ $\rho = 5.870 \text{ г/см}^3$ $AgCuSe$ Орторомбическая $a = 4.086 \text{ Å}$ $b = 20.533 \text{ Å}$ $c = 6.275 \text{ Å}$ $Z = 10$ пр. гр. $P4/nmm$ $\rho = 7.883 \text{ г/см}^3$
	19°30'	80	2.682	2.690	10.0.0	2.681	0.42	
	20°24'	100	2.568	2.569	044	—	—	
	21°36'	50	2.432	2.437	162	—	—	
	23°30'	70	2.245	2.245	942	—	—	
	25°06'	40	2.111	2.111	326	—	—	
	25°36'	50	2.072	2.073	11.2.3	—	—	
	26°36'	60	1.999	1.998	645	2.012	220	
	28°24'	90	1.882	1.882	027	1.890	191	
	31°24'	40	1.718	1.717	275, 390	1.710	0.10.2	
	33°42'	50	1.613	1.614	038	—	—	
	37°24'	10	1.474	1.473	908, 286	—	—	
	39°06'	30	1.419	1.419	938	1.411	243	
	41°24'	10	1.354	1.354	078, 1.0.10	—	—	
45°54'	10	1.247	1.246	0.5.10	1.247	0.10.4		
48°00'	20	1.205	1.205	0.6.10	1.204	115		
373	17°55'	30	2.909	2.910	243	2.909	150	$Cu_{1.96}S$ Моноклинная $a = 26.856 \text{ Å}$ $b = 15.811 \text{ Å}$ $c = 13.608 \text{ Å}$ $\beta = 90.13^\circ, Z = 128$ пр. гр. $P2_1/n$ $\rho = 5.759 \text{ г/см}^3$ $CuAgSe$ Орторомбическая $a = 4.107 \text{ Å}$ $b = 20.664 \text{ Å}$ $c = 6.374 \text{ Å}$ $Z = 10$ пр. гр. $P4/nmm$ $\rho = 7.672 \text{ г/см}^3$
	19°28'	80	2.686	2.686	10.0.0	2.684	042	
	20°19'	100	2.578	2.579	044	—	—	
	21°27'	45	2.448	2.447	162	—	—	
	23°28'	70	2.248	2.248	942	—	—	
	25°00'	40	2.118	2.118	326	—	—	
	25°33'	50	2.075	2.074	11.2.3	—	—	
	26°32'	60	2.004	2.004	645	2.014	220	
	28°18'	90	1.888	1.888	027	1.906	191	
	31°17'	35	1.724	1.724	275, 390	1.724	0.10.2	
	33°34'	45	1.619	1.619	038	—	—	
	37°17'	10	1.478	1.478	908	—	—	
	38°59'	25	1.423	1.423	938	1.411	243	
	41°12'	10	1.359	1.359	1.0.10	—	—	
45°44'	10	1.250	1.250	0.5.10	1.250	0.10.4		
47°46'	20	1.209	1.209	0.6.10	1.201	115		
473	17°49'	30	2.925	2.926	243	2.925	150	$Cu_{1.96}S$ Моноклинная $a = 26.905 \text{ Å}$ $b = 15.852 \text{ Å}$ $c = 13.753 \text{ Å}$ $\beta = 90.13^\circ$ $Z = 128$ $\rho = 5.759 \text{ г/см}^3$ $AgCuSe$ Орторомбическая $a = 4.142 \text{ Å}$ $b = 20.664 \text{ Å}$ $c = 6.374 \text{ Å}$ $Z = 10$ пр. гр. $P4/nmm$ $\rho = 7.607 \text{ г/см}^3$
	19°26'	75	2.691	2.691	10.0.0	2.712	042	
	20°10'	100	2.596	2.597	044	—	—	
	21°22'	50	2.456	2.456	162	—	—	
	23°24'	70	2.254	2.255	942	—	—	
	24°45'	40	2.138	2.138	326	—	—	
	25°27'	50	2.083	2.082	11.2.3	—	—	
	26°30'	60	2.006	2.006	645	2.030	220	
	28°00'	90	1.907	1.908	027	1.915	191	
	31°05'	40	1.734	1.734	275, 390	1.734	0.10.2	
	33°12'	50	1.635	1.635	038	—	—	
	37°17'	10	1.490	1.490	908, 286	—	—	
	38°59'	30	1.434	1.434	938	1.425	243	
	41°12'	10	1.374	1.374	078, 1.0.10	—	—	
45°44'	10	1.262	1.262	0.50.10	1.262	0.10.4		
47°46'	20	1.220	1.221	0.6.10	1.216	115		

Таблица 1 (продолжение).

1	2	3	4	5	6	7	8	9
573	17°47'	30	2.931	2.931	243	2.931	150	Cu _{1,96} S a = 26.936 Å b = 15.893 Å c = 13.775 Å β = 90.13° Z = 128 пр. гр. P2 ₁ /n ρ = 5.643 г/см ³
	19°24'	80	2.694	2.694	10.0.0	2.716	042	
	20°07'	100	2.602	2.602	044	—	—	
	21°20'	45	2.460	2.460	162	—	—	
	23°22'	70	2.257	2.258	942	—	—	
	24°42'	40	2.142	2.142	326	—	—	
	25°25'	50	2.086	2.850	11.2.3	—	—	
	26°17'	60	2.022	2.021	645	2.039	220	
	27°56'	90	1.911	1.910	027	1.923	191	
	31°02'	35	1.736	1.737	275	1.741	0.10.2	
	33°08'	45	1.638	1.638	038	—	—	
	36°51'	10	1.493	1.493	908	—	—	
	38°32'	25	1.437	1.437	938	1.430	243	
	40°35'	10	1.376	1.376	1.0.10	—	—	
45°06'	10	1.264	1.264	0.0.10	1.266	0.10.4		
47°06'	20	1.222	1.222	0.6.10	1.218	115		
673	17°44'	30	2.937	2.937	243	2.939	150	Cu _{1,96} S a = 26.963 Å b = 15.921 Å c = 13.793 Å β = 90.13° Z = 128 пр. гр. P2 ₁ /n ρ = 5.620 г/см ³
	19°23'	80	2.696	2.696	10.0.0	2.720	042	
	20°05'	100	2.606	2.606	044	—	—	
	21°15'	50	2.466	2.467	162	—	—	
	23°20'	70	2.260	2.260	942	—	—	
	24°40'	40	2.145	2.145	326	—	—	
	25°24'	50	2.087	2.087	11.2.3	—	—	
	26°15'	60	2.024	2.024	645	2.039	220	
	27°54'	90	1.913	1.913	027	1.923	191	
	30°57'	40	1.740	1.740	275	1.741	0.10.2	
	33°05'	50	1.640	1.640	038	—	—	
	36°48'	10	1.494	1.494	908	—	—	
	38°29'	30	1.438	1.438	938	1.430	243	
	40°32'	10	1.377	1.377	1.0.10	—	—	
45°01'	10	1.266	1.266	0.5.10	1.266	0.10.4		
47°00'	20	1.224	1.224	0.6.10	1.220	115		
773	16°19'	40	3.176	3.185	200			ГЦК AgCuSe _{0,5} S _{0,5} a = 6.356 Å пр. гр. Fm3m Z = 4 ρ = 6.376 г/см ³
	23°30'	65	2.246	2.245	220			
	27°52'	100	1.915	1.915	311			
	29°12'	70	1.834	1.835	222			
	34°19'	30	1.588	1.588	400			
	37°54'	80	1.457	1.458	331			
	39°04'	30	1.420	1.420	420			
	43°39'	50	1.297	1.297	422			
47°04'	90	1.222	1.223	333,511				
873	16°16'	40	3.196	3.182	200			ГЦК AgCuSe _{0,5} S _{0,5} a = 6.363 Å пр. гр. Fm3m Z = 4 ρ = 6.355 г/см ³
	23°27'	65	2.250	2.250	220			
	27°49'	100	1.918	1.919	311			
	29°10'	70	1.837	1.837	222			
	34°16'	30	1.590	1.591	400			
	37°51'	80	1.459	1.460	311			
	39°02'	30	1.422	1.423	420			
	43°36'	50	1.298	1.299	422			
47°01'	90	1.225	1.225	333				
973	16°13'	40	3.205	3.186	200			ГЦК AgCuSe _{0,5} S _{0,5} a = 6.372 Å пр. гр. Fm3m Z = 4 ρ = 6.328 г/см ³
	23°24'	65	2.254	2.253	220			
	27°46'	100	1.921	1.921	311			
	29°07'	70	1.840	1.840	222			
	34°13'	30	1.592	1.593	400			
	37°49'	80	1.460	1.462	331			
	39°00'	30	1.422	1.425	420			
	43°33'	50	1.299	1.301	422			
46°58'	90	1.225	1.226	333				

Примечание. Режим измерения: излучение CuK_α (длина волны 1.5418 Å), фильтр — Ni, 35 кВ, 10 мА. I/I₀ — относительные интенсивности, эксп. — эксперимент, расч. — расчет.

Таблица 2. Расчет дифрактограммы $AgCuSe_{0.5}Te_{0.5}$ при различных температурах

T, К (эксп.)	θ	I/I ₀	d, Å (эксп.)	Cu _{1,96} Se		AgCuSe		Кубическая		Параметры кристаллической решетки			
				d, Å (расч.)	hkl	d, Å (расч.)	hkl	d, Å (расч.)	hkl				
293	14°06'	30	3.165	3.1646	071,066	3.1550	022	1.7276	220	Cu ₂ Te Орторомбическая a = 7.319 Å b = 22.236 Å c = 36.458 Å Z = 104 пр. гр. P6/nmm ρ = 7.41 г/см ³			
	15°03'	50	2.970	2.9675	217								
	15°41'	100	2.852	2.8534	208								
	16°23'	40	2.734	2.7344	069								
	16°42'	20	2.682	—	—	2.6813	042						
	17°36'	10	2.549	2.5498	239	2.5437	080						
	18°56'	20	2.376	2.3736	088	2.3725	170						
	19°33'	70	2.304	2.3055	324	2.3101	062						
	20°12'	60	2.233	2.2322	097	—	—				2.2271	222	
	20°48'	30	2.171	2.1720	098	—	—						
	21°09'	40	2.137	2.1360	345	2.1312	152				2.0619	321	AgCuSe Орторомбическая a = 4.107 Å b = 20.412 Å c = 6.299 Å Z = 10 пр. гр. P4/nmm ρ = 8.00 г/см ³
	21°59'	10	2.059	—	—	2.0598	023						
	22°42'	30	1.998	1.9979	294	—	—				1.9287	400	Кубическая a = 7.715 Å Z = 8, пр. гр. Fd3m ρ = 7.94 г/см ³
	23°41'	5	1.920	1.9108	373	1.9169	221						
	26°22'	10	1.736	1.7358	441	—	—				1.7101	0.10.2	пр. гр. P4/nmm ρ = 8.00 г/см ³
	26°50'	10	1.708	1.7073	444	1.7101	0.10.2						
27°09'	10	1.690	1.6889	395	1.6917	261	—	—	Кубическая a = 7.715 Å Z = 8, пр. гр. Fd3m ρ = 7.94 г/см ³				
29°03'	5	1.588	1.5865	3.10.6	—	—							
32°18'	10	1.443	1.4423	514	1.4419	193	1.3638	440	Кубическая a = 7.715 Å Z = 8, пр. гр. Fd3m ρ = 7.94 г/см ³				
34°22'	20	1.366	1.3658	555	1.3653	310							
38°22'	10	1.242	1.2410	595	1.2414	224	1.1735	264					
41°00'	10	1.175	1.1758	651	1.1735	264							
373	15°40'	30	2.855	2.853	208	—	—	2.7325	220	Cu ₂ Te Орторомбическая a = 7.313 Å b = 22.361 Å c = 36.515 Å Z = 104 ρ = 7.36 г/см ³			
	16°21'	5	2.739	2.7385	069	—	—						
	16°38'	20	2.693	2.6958	219	2.6880	042						
	17°34'	20	2.554	2.5528	177	2.5549	080						
	18°15'	20	2.462	2.4641	178	—	—						
	18°36'	20	2.417	2.4161	302	—	—						
	19°30'	60	2.310	2.3051	324	2.3168	062						
	20°10'	100	2.236	2.2308	341	2.2277	171				2.2310	222	
	21°28'	30	2.106	2.1077	353	—	—				2.0656	321	AgCuSe Орторомбическая a = 4.1100 Å b = 20.4419 Å c = 6.3224 Å Z = 10 пр. гр. P4/nmm ρ = 7.82 г/см ³
	21°54'	40	2.067	2.0695	279	—	—						
	23°39'	10	1.922	—	—	1.9195	221				1.9322	400	Кубическая a = 7.729 Å Z = 8, пр. гр. Fd3m ρ = 7.90 г/см ³
	25°58'	10	1.760	1.7568	433	1.7604	260						
	27°07'	10	1.691	1.6925	395	1.6829	192				1.3662	440	Кубическая a = 7.729 Å Z = 8, пр. гр. Fd3m ρ = 7.90 г/см ³
	29°00'	10	1.590	1.5905	3.10.6	1.5805	004						
31°26'	10	1.478	1.4838	486	1.4782	144	1.4671	0.10.3	пр. гр. P4/nmm ρ = 7.82 г/см ³				
31°48'	5	1.463	1.4594	510	1.4671	0.10.3							
32°16'	5	1.444	1.4411	514	1.4493	2.10.0	1.3877	154	Кубическая a = 7.729 Å Z = 8, пр. гр. Fd3m ρ = 7.90 г/см ³				
33°36'	20	1.393	1.3901	545	1.3877	154							
34°20'	5	1.367	1.3662	555	1.3669	310	1.2751	283	Кубическая a = 7.729 Å Z = 8, пр. гр. Fd3m ρ = 7.90 г/см ³				
37°12'	10	1.275	1.2831	584	1.2751	283							
39°03'	10	1.224	1.2213	5.8.10	1.2275	045							
473	16°19'	40	2.743	2.7431	220					Кубическая a = 7.759 Å Z = 8 пр. гр. Fd3m ρ = 7.81 г/см ³			
	20°08'	100	2.240	2.2397	222								
	21°49'	75	2.074	2.0716	321								
	23°25'	30	1.940	1.9396	400								
	31°05'	30	1.493	1.4931	333								
34°12'	40	1.371	1.3715	440									
573	16°17'	40	2.749	2.7493	220					Кубическая a = 7.774 Å Z = 8 пр. гр. Fd3m ρ = 7.763 г/см ³			
	20°04'	100	2.246	2.2462	222								
	21°46'	75	2.078	2.0785	321								
	23°22'	30	1.944	1.9438	400								
	31°02'	30	1.495	1.4954	333								
34°10'	40	1.373	1.3727	440									

Примечание. Режим измерения: излучение $CuK\alpha$ (длина волны 1.5418 Å), фильтр — Ni, 35 кВ, 10 мА. I/I₀ — относительные интенсивности, эксп. — эксперимент, расч. — расчет.

основе параметров орторомбической решетки AgCuSe и фаза III при комнатной температуре соответствует метастабильно существующей кубической фазе в структуре типа алмаза.

Для получения монокристаллов $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ и $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ был применен метод Бриджмена [8] с добавлением третьей температурной зоны. Синтезированные поликристаллические вещества погружались в измельченном виде в ампулы (специально изготовленные для метода Бриджмена) длиной 10 см и внутренним диаметром 1 см. Эвакуированные до давления 10^{-3} Па ампулы помещались в верхней зоне печи, температура которой регулировалась с помощью терморегулятора. В первой зоне температуру печи подняли выше температуры плавления AgCuSe . После выдержки в течение 3 ч при указанной температуре включался электромотор, при помощи которого ампула опускалась со скоростью 0.2 см/ч.

При переходе вещества в ампуле через температуру плавления начинают расти кристаллы высокотемпературной модификации, с понижением температуры образуются кристаллы низкотемпературной модификации и растут внутри монокристалла высокотемпературной модификации. Монокристалличность этой модификации зависит в основном от разности плотностей матричного (ρ_1) и растущего (ρ_2) кристалла: при $\rho_1 \approx \rho_2$ происходят превращения типа монокристалл–монокристалл; при $\rho_1 \gg \rho_2$ и $\rho_1 \leq \rho_2$ происходят превращения типа монокристалл–поликристалл. Из такого поликристалла методом полиморфных превращений получение монокристаллов невозможно.

Поэтому монокристалличность низкотемпературной модификации не зависит от выбранного метода. При понижении температуры за счет процесса упорядочения от единого монокристалла высокотемпературной модификации выделяется несколько фаз, различающихся составом и структурой.

Исследования при высоких температурах проводились на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, длина волны 1.5418 Å, Ni-фильтр) с высокотемпературной приставкой URVT-2000 в вакууме, при остаточном давлении 10^{-2} Па. Условие разрешения записи составляло $\sim 0.1^\circ$. Использовали режим непрерывного сканирования. В экспериментах ошибка определения дифракционных углов θ не превышала $\Delta\theta = \pm 0.02^\circ$.

3. Обсуждение результатов

$\text{AgCuSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$. Для изучения полиморфных превращений в $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ при комнатной температуре изготовили образец размером $4 \times 4 \times 2$ мм. В интервале углов $10 \leq 2\theta \leq 100^\circ$ были зарегистрированы 16 дифракционных отражений (табл. 1), анализ которых подтверждает существование в образце двух фаз, одна из которых по размерам элементарной ячейки идентична низкотемпературной моноклинной фазе $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ с параметра-

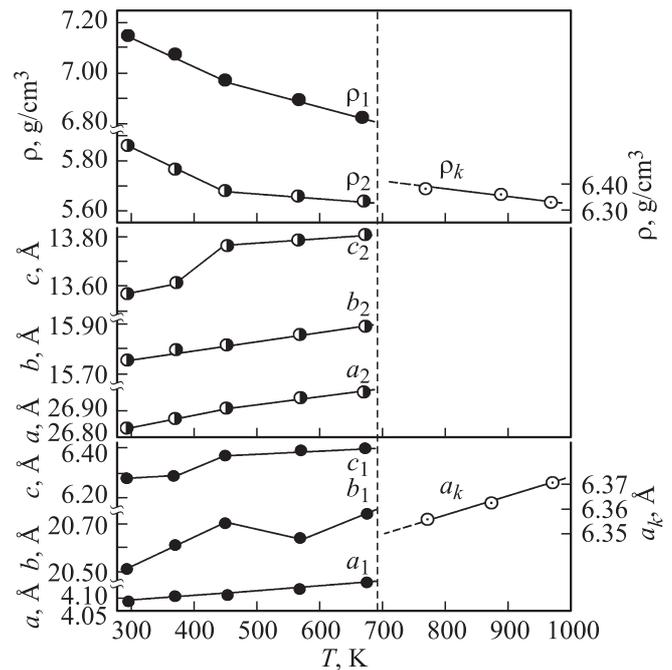


Рис. 1. Температурные зависимости параметров кристаллической решетки (a , b , c) и плотности (ρ) существующих фаз в $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$: орторомбическая фаза AgCuSe — a_1 , b_1 , c_1 , ρ_1 ; моноклинная фаза $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ — a_2 , b_2 , c_2 , ρ_2 ; кубическая фаза — a_k , ρ_k .

ми решетки $a = 26.897$ Å, $b = 15.745$ Å, $c = 13.565$ Å, $\beta = 90.13^\circ$, $Z = 128$, пр.гр. $P21/n$ [6], а другая имеет элементарную ячейку низкотемпературной орторомбической фазы AgCuSe с параметрами $a = 4.086$ Å, $b = 20.533$ Å, $c = 6.275$ Å, $Z = 10$, пр.гр. $P4/nmm$ [4].

После записи дифракции при комнатной температуре, не нарушая ориентации кристалла, включали печь и через каждые 100 К проводили контрольные записи. Надо отметить, что с ростом температуры число отражений и их интенсивности, зарегистрированные при комнатной температуре, остаются постоянными. Только при 773 К в прежнем интервале углов регистрируются 9 новых отражений, принадлежащих высокотемпературной ГЦК модификации с параметром элементарной ячейки $a = 6.356$ Å, $Z = 4$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$, $\rho = 6.376$ г/см³ (табл. 1). Установлено, что температура равновесия между низкотемпературной и высокотемпературной модификациями составляет $T_0 = 695$ К.

В интервале температур 293–973 К рассчитаны параметры решетки существующих модификаций в $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$, которые приведены в табл. 1 и графически на рис. 1. Как видно из рис. 1, параметр a_1 орторомбической и параметры a_2 и b_2 моноклинной фаз в интервале температур 293–673 К растут линейно, а параметр b_1 уменьшается в интервале от 473 до 573 К и после этой температуры растет. Параметр c_1 орторомбической и параметр c_2 моноклинной фаз при 473 К отклоняются от линейности и после 473 К растут линейно. Несмотря

Таблица 3. Тепловое расширение кристалла $AgCuSe_{0.5}S_{0.5}$

Состав	T, K	$\alpha_{[100]}$	$\alpha_{[010]}$	$\alpha_{[001]}$	$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}}{3}$	$\beta = \alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}$
AgCuSe	293–373	52.007	55.423	17.917	41.782	125.347
	293–473	66.623	47.370	83.170	65.721	197.163
	293–573	45.451	27.320	61.998	44.923	134.769
	293–673	49.592	28.080	47.778	41.817	125.450
$Cu_{1.96}S$	293–373	18.638	38.901	42.388	33.309	99.927
	293–473	17.810	23.288	81.091	40.730	122.189
	293–573	16.109	23.137	57.132	32.126	96.378
	293–673	14.126	23.232	46.365	27.908	83.723
$AgCuSe_{0.5}S_{0.5}$	773–873	11.013			11.013	33.039
	773–973	12.587			12.587	37.761

Примечание. $\alpha_{[100]}$, $\alpha_{[010]}$, $\alpha_{[001]}$ — коэффициенты теплового расширения по направлениям [100], [010], [001] в единицах $10^{-6} K^{-1}$.

Таблица 4. Коэффициенты теплового расширения (в $10^{-6} K^{-1}$) кристалла $AgCuSe_{0.5}Te_{0.5}$

Состав	T, K	$\alpha_{[100]}$	$\alpha_{[010]}$	$\alpha_{[001]}$	$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}}{3}$	$\beta = \alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}$
Cu_2Te	293–373	17.079	70.268	24.605	37.317	111.951
AgCuSe	293–373	9.310	12.854	45.642	22.542	67.627
$AgCuSe_{0.5}S_{0.5}$, кубическая	293–373	22.683			22.683	68.049
	293–473	31.684			31.684	95.052
	293–573	27.312			27.312	81.936

на такое поведение параметров решетки обеих модификаций в зависимости от температуры, в числах дифракционных отражений и их интенсивностях существенных изменений не происходит.

Рассчитанные из температурной зависимости параметров решетки существующих модификаций в составе $AgCuSe_{0.5}S_{0.5}$ коэффициенты теплового расширения α приведены в табл. 3. Как видно из таблицы, в модификации, соответствующей структуре $Cu_{1.96}S$, тепловое расширение в направлении [010] заметно отличается от [100] и [001], т.е. $\alpha_{[100]} < \alpha_{[010]} > \alpha_{[001]}$.

Кристаллы $AgCuSe_{0.5}S_{0.5}$, состоящие из двух фаз при комнатной температуре, при повышении температуры, как видно из анизотропии теплового расширения, деформируют друг друга. На границе раздела этих фаз образуется зародыш ГЦК модификации, который растет за счет этих фаз. Из единой ГЦК модификации при охлаждении выделяются две фазы, т.е. кристалл возвращается в первоначальное состояние.

$AgCuSe_{0.5}Te_{0.5}$. При комнатной температуре от произвольно ориентированного состава $AgCuSe_{0.5}Te_{0.5}$ в интервале углов $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ были зарегистрированы 22 дифракционных отражения, которые совпали с отражениями, зарегистрированными от порошкограммы синтезированного образца (табл. 2). Как видно из табл. 2, $AgCuSe_{0.5}Te_{0.5}$ при комнатной температуре состоит из трех фаз: фаза I по размерам элементарной ячейки идентична низкотемпературной орторомбической Cu_2Te

с параметрами кристаллической решетки $a = 7.319 \text{ \AA}$, $b = 22.236 \text{ \AA}$, $c = 36.458 \text{ \AA}$, фаза II обладает элементарной ячейкой, отвечающей низкотемпературной орторомбической модификации AgCuSe и кубическая фаза III имеет алмазаподобную структуру с параметром решетки $a = 7.319 \text{ \AA}$.

На дифрактограмме большинство рефлексов от наблюдаемых трех фаз накладываются друг на друга. Причиной многофазности состава $AgCuSe_{0.5}Te_{0.5}$ в основном является перераспределение анионов (Se, Te) и катионов (Ag, Cu). После записи дифрактограммы при комнатной температуре включали печь и через каждые 50 К проводили контрольные записи. Температуру образца перед началом каждой записи поддерживали постоянной в течение 40 мин. При этих условиях остается трехфазность образца $AgCuSe_{0.5}Te_{0.5}$, и при 444 К обе орторомбические фазы превращаются в кубическую фазу (см. табл. 2). Превращение обратимое, т.е. при охлаждении образец возвращается в первоначальное состояние.

На рис. 2 приведены температурные зависимости параметров решетки существующих фаз в $AgCuSe_{0.5}Te_{0.5}$ в интервале температур 293–573 К. Из рис. 2 видно, что параметры решетки обеих орторомбических и кубической фаз в зависимости от температуры растут линейно. При превращении обеих орторомбических фаз в кубическую температурная зависимость параметра $a = f(T)$ не отклоняется от линейности. Отсюда следует, что ку-

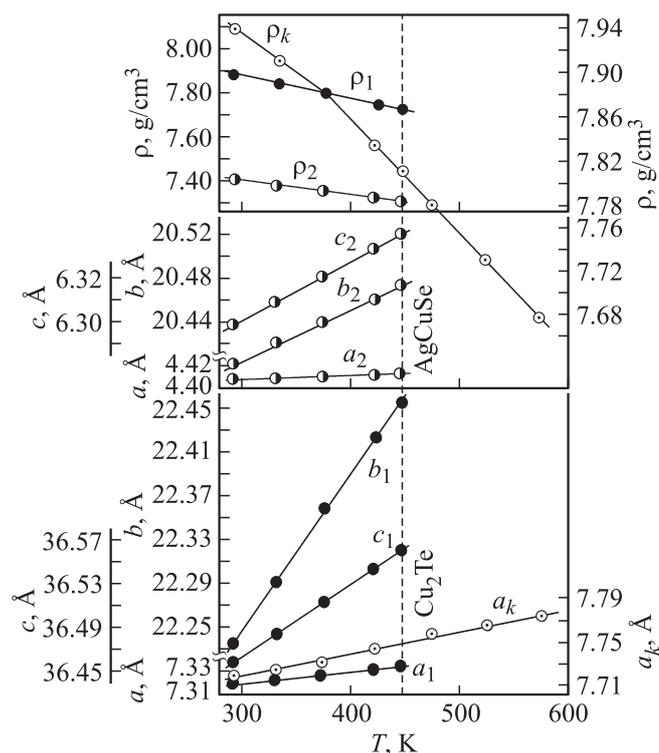


Рис. 2. Температурные зависимости параметров кристаллической решетки (a , b , c) и плотности (ρ) существующих фаз в $\text{AgCuSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$: орторомбическая фаза Cu_2Te — a_1 , b_1 , c_1 , ρ_1 ; моноклинная фаза AgCuSe — a_2 , b_2 , c_2 , ρ_2 ; кубическая модификация — a_k , ρ_k .

бическая фаза при превращении обеих орторомбических фаз играет роль готовой затравки.

Из температурной зависимости параметров решетки рассчитаны коэффициенты теплового расширения обеих орторомбических и кубических фаз, которые представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, коэффициенты теплового расширения в обеих орторомбических фазах по основным кристаллографическим направлениям имеют сильную анизотропию. Это является одной из основных причин нестабильности структуры обеих орторомбических фаз.

4. Заключение

Кристаллы AgCuSe при комнатной температуре имеют орторомбические структуры. Замещение половины анионов Se атомами S приводит к появлению $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ и AgCuSe , а при замещении половины анионов Se теллуrom кристалл становится трехфазным, т.е. имеются AgCuSe , Cu_2Te и кубическая фазы. При температуре 695 К $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ и AgCuSe превращаются в единую ГЦК фазу, а Cu_2Te и AgCuSe при 444 К превращаются в алмазоподобную кубическую фазу. В обоих случаях превращения обратимые.

Список литературы

- [1] М.Н. Агаев, Ш.М. Алекперова, М.И. Заргарова. Докл. АН АзССР, **27** (5), 20 (1971).
- [2] N.N. Bikkulova, G.N. Asylguzhina, A.N. Skomorokhov, Yu.M. Stepanov. Bull. Rus. Acad. Sci. Phys., **70** (4), 641 (2006).
- [3] I.W. Earley. Amer. Mineralogist., **35** (5–6), 345 (1950).
- [4] A.J. Frueh, G.K. Czamanke, C.H. Knight. Z. Krist., **108**, 389 (1957).
- [5] Y.G. Asadov, Y.I. Aliyev, A.G. Babaev. Phys. Part. Nucl., **46** (3), 452 (2015).
- [6] Ш.К. КЯЗЫМОВ, Г.Ш. ГАСАНОВ, Ю.Г. АСАДОВ. Докл. АН АзССР, **41** (11), 33 (1986).
- [7] R.B. Baikulov, Yu.G. Asadov. Inorg. Mater., **41** (4), 338 (2005).
- [8] A.L.N. Stevels, F. Jellinek. Rec. Trav. Chim., **90** (3), 273 (1971).

Редактор Л.В. Шаронова

Polymorphous transformations and thermal expansion of $\text{AgCuSe}_{0.5}(\text{S},\text{Te})_{0.5}$

Yu.I. Alyev, Yu.G. Asadov, R.D. Alyeva, S.G. Dzhabarov

Institute of Physics,
National Academy of Sciences of Azerbaijan,
AZ-1073 Baku, Azerbaijan