

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ И СЕРЕБРА

К.М. ДЖАФАРОВ

Институт физики АН Азербайджана

Баку 370143, пр. Г.Джавида, 33

(Поступило 12.02.96)

Синтезированы и выращены монокристаллы $Cu_{2-x}S$ (где $x = 0.04, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$), Ag_2S (Se, Te).

Температурно-дифрактометрическим методом исследованы структурные фазовые переходы в монокристаллах вышеуказанных бинарных и нестехиометрических соединений. Определены температуры равновесия между модификациями. Установлено, что структурные превращения происходят по типу монокристалл-монокристалл и между модификациями существует жесткая кристаллографическая связь.

В данном обзоре обобщены результаты исследований по кристаллохимии и полиморфных превращений в кристаллах системы Cu-S и Ag-S (Se, Te). В этих соединениях число атомов металла превращает число анионов S, Se, Te. Так как ионные радиусы S^{2-} , Se^{2-} и Te^{2-} больше ионных радиусов Cu^{1+} , Cu^{2+} и Ag^{1+} , структура вышеуказанных соединений преимущественно основана на плотнейшей упаковке ионов S, Se и Te, а параметры элементарной ячейки зависят от размеров этой упаковки, образуя иногда очень сложный атомный мотив, что приводит к формированию большой элементарной ячейки с низкой симметрией.

Важной особенностью этих соединений можно считать существование в них структурных фазовых переходов, сопровождающихся изменениями их кристаллических структур и физических свойств.

В отличие от системы Ag-S (Se, Te) в кристаллических структурах соединений Cu-S атомы меди распределены в двух различных валентных состояниях - Cu^{1+} и Cu^{2+} . Вхождение в структуру атомов меди в виде катионов Cu^{1+} , Cu^{2+} является основной причиной существования ряда нестехиометрических соединений. Известно, что в этих структурах катионы располагаются между слоями анионов и очень подвижны. Поэтому в зависимости от внешних условий (температуры, давления и др.) катионы легко перемещаются по многочисленным пустотам решетки аниона, вследствие чего кристаллическая структура становится неустойчивой.

1. Структурные переходы в кристаллах $Cu_{2-x}S$.

Методы синтеза и выращивания монокристаллов $Cu_{2-x}S$ (где $x = 0.04, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) подробно изложены в [1].

а) $Cu_{1,96}S$. От полированной поверхности образцов $Cu_{1,96}S$ размерами $5 \times 3 \times 1$ мм³ в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ при комнатной температуре зафиксировано 25 четких дифракционных отражений [1]. Анализ дифракционных данных показывает, что кристаллы $Cu_{1,96}S$ состоят из смеси юрлита и халькозина. Юрлит ($Cu_{1,96}S$) кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/n$, с периодами решетки $a = 26.897$, $b = 15.745$, $c = 13.565$ Å, $\beta = 90.13^\circ$ и $z = 8$ $Cu_{31}S_{16}$ [2]. С повышением температуры часть образца, состоящего из Cu_2S (элементарная моноклинная ячейка с параметрами $a = 15.246$, $b = 11.884$, $c = 13.494$ Å,

$\beta = 116.35^\circ$, пространственная группа $P2_1/n$ [2]) при 383K претерпевает фазовое превращение и переходит в фазу с гексагональной решеткой ($a = 3.96$, $c = 6.80$ Å). При дальнейшем нагреве моноклинная часть двухфазного образца при 468K также превращается в гексагональную фазу, далее при 723K гексагональная модификация превращается в ГЦК модификацию с параметром решетки $a = 5.68$ Å. При охлаждении вся дифракционная картина в каждом температурном интервале полностью восстанавливается.

б) $Cu_{1,96}S$. Зафиксированные у образца $Cu_{1,96}S$ при 293K десять дифракционных пиков индифицируются на основе как ромбической, так и моноклинной сингоний, т.е. при комнатной температуре образец является двухфазным. Двухфазный кристалл при 377K становится однофазным и индифицируется на основе гексагональной ячейки с периодами решетки $a = 3.91$, $c = 6.70$ Å [1]. При дальнейшем повышении температуры гексагональная модификация при 453K превращается в ГЦК модификацию ($a = 5.622$ Å). Установлено, что при охлаждении кубическая модификация переходит не в гексагональную, а в новую тетрагональную модификацию с параметрами решетки $a = 3.99$, $c = 11.29$ Å. Тетрагональная модификация стабилизируется при комнатной температуре. При повторном нагреве эта модификация при 430K превращается в ГЦК модификацию. Переходы между этими модификациями являются обратимыми.

в) $Cu_{1,96}S$. При комнатной температуре девять пиков, зафиксированных у образца, можно отнести к ромбической, моноклинной и ГЦК фазе, метастабильно существующей при комнатной температуре [1].

При 366K в прежнем интервале углов фиксируются четыре отражения: три - от плоскостей (111), (222) и (333) ГЦК решетки и одно от плоскости (483) моноклинной решетки. При 393K, вслед за ромбической, моноклинная модификация также превращается в ГЦК модификацию и при выше указанной температуре остаются только отражения от ГЦК решетки. Все структурные переходы в монокристалле обратимы и происходят по типу монокристалл-монокристалл.

г) $Cu_{1,96}S$. При комнатной температуре в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ зафиксировано 13 четких дифракционных отражения, принадлежащих ромбической (аналит), моноклинной (юрлит) и метастабильно существующей ГЦК модификациям [1].

При 311К ромбическая, а при 391 моноκлинная модификация превращается в ГЦК модификацию. Между решетками ромбической, моноκлинной и ГЦК модификациями $Cu_{1,80}S$ обнаруживается жесткая кристаллографическая связь наблюдаемая в $Cu_{1,85}S$.

д) $Cu_{1,75}S$. При комнатной температуре от моноκристалла $Cu_{1,75}S$ было зарегистрировано 12 четких дифракционных отражений [1]. Кристаллы $Cu_{1,75}S$ также состоят из смеси ромбической, моноκлинной и ГЦК фаз. При 308К ромбическая, а при 389К моноκлинная фазы превращаются в гранецентрированную кубическую фазу. На основании серии лауэграмм, снятых для отдельных фаз при прямом и обратном превращениях, установлено, что переходы в $Cu_{1,75}S$ происходят по типу моноκристалл-моноκристалл.

Таким образом, результаты проведенных температурно-рентгенодифрактометрических исследований кристаллов $Cu_{2-x}S$ позволяют выяснить приблизительную картину структурных переходов в этих сложных кристаллах. Этими исследованиями точно определены температуры равновесия фаз, тип структурных превращений и параметры решеток отдельных модификаций.

Из схемы структурных переходов (рис.1) видно, что при различных значениях x высокотемпературные модификации всех составов $Cu_{2-x}S$ имеют ГЦК решетку, параметр элементарной ячейки которой в зависимости от дефицита меди линейно уменьшается от $a=5.72 \text{ \AA}$ для Cu_2S до $a=5.54 \text{ \AA}$ для $Cu_{1,75}S$ (рис. 2).

ной фазы.

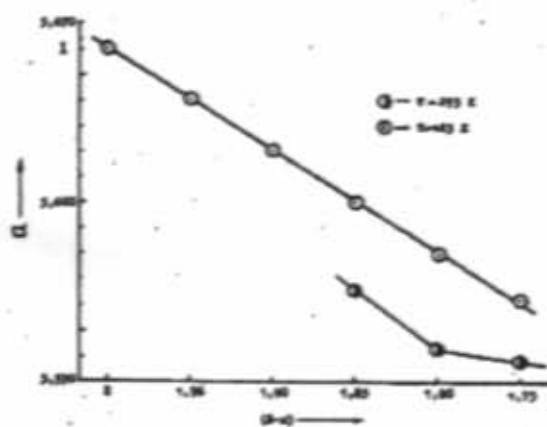


Рис. 2. Зависимость периода решетки высокотемпературной ГЦК модификации от состава $Cu_{2-x}S$.

В рассмотренных кристаллах, благодаря метастабильно существующим при комнатной температуре высокотемпературным ГЦК модификациям низкотемпературных ромбической и моноκлинной фаз, при обратном превращении последняя плоскость (111) кубической решетки, вероятно, играет роль кристалла-матрицы, как в эпитаксиальном росте.

2. Структурные переходы в моноκристаллах Ag_2S (Se, Te).

Для исследования структурных фазовых превращений в халькогенидах серебра моноκристаллы $Ag_2S(Se,Te)$ выращены методом сублимации и газотранспортной реакции. Образцы синтезировались из компонент, которые имели чистоту: Ag - 99,999%, S - марки "ОЧ", Se - марки "B5", Te - 99,999%. Условия синтеза подробно изложены в [3].

У синтезированного образца $Ag_2S(Se,Te)$ были сняты порошкограммы. Рассчитанные межплоскостные расстояния каждого соединения индицируются на основе параметров элементарной ячейки их низкотемпературных фаз. Моноκристаллы Ag_2S , выращенные методом сублимации, имели форму дендритных игл длиной 10-13 мм. Кристаллы Ag_2S и Ag_2Te , выращенные газотранспортной реакцией в двухзонной печи, были достаточно большими и хорошо ограниченными (газоноситель I_2). Надо отметить, что при получении моноκристаллов указанными методами сначала образуется и растет высокотемпературная кубическая модификация. Только при охлаждении ниже температуры равновесия фаз моноκристаллы высокотемпературной $\beta-Ag_2S(Se,Te)$ превращаются в низкотемпературную $\alpha-Ag_2S(Se,Te)$, т.е. при комнатной температуре имеем кристаллы $\alpha-Ag_2S(Se,Te)$, полученные после $\beta \rightarrow \alpha$ превращения.

а) Ag_2S . У моноκристаллического образца $\alpha-Ag_2S$ с размерами $4 \times 3 \times 2 \text{ мм}^3$ были зафиксированы семь пиков (табл.1), которые индицируются на основе моноκлинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=4.33, b=6.91, c=7.87 \text{ \AA}, \beta=99^\circ 35'$, пр.гр. $P2_1/m$, в элементарной ячейке содержится $z=4Ag_2S$ [3].

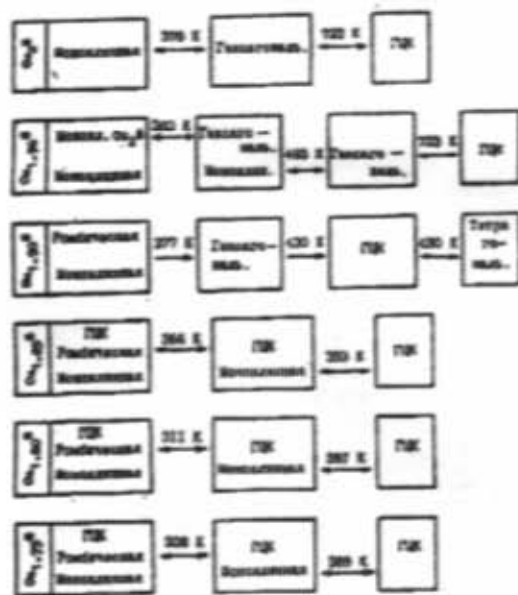


Рис. 1. Схема структурных переходов в $Cu_{2-x}S$

Анализ дифракционных данных $Cu_{2-x}S$ показал, что при комнатной температуре на дифракционные отражения от плоскостей типа (111), (222) и (333) ГЦК решетки накладываются отражения от плоскостей типа (202), (404) и (606) ромбической и (333), (666) и (999) моноκлинной решеток. Кроме того, плоскости типа (h00) решетки ромбической фазы параллельны плоскостям типа (0k0) решетки моноκлинин

После записи дифракционных отражений при комнатной температуре, не изменяя ориентации кристалла проводили контрольную запись через каждые 50К. Только при 463К в прежнем интервале углов были зафиксированы два отражения с индексами (110) и (211), принадлежащих β - Ag_2S , которая кристаллизуется в объемноцентрированной кубической (ОЦК) структуре с параметром решетки $a=4.88 \text{ \AA}$, пр. гр. $\text{Im}\bar{3}m - O_h^2$, $z=2\text{Ag}_2\text{S}$.

При превращении $\alpha \rightarrow \beta$ рассчитанная микроплотность α - и β - Ag_2S изменяется скачком $\rho_\beta - \rho_\alpha = 0.03 \text{ г.см}^{-3}$. Было замечено, что при многократном $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращении кристалл β -фазы с каждым разом получался более совершенным, чем матричный α -кристалл.

В данном случае сохранению монокристалличности матричного и растущего кристаллов при взаимных $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращениях благоприятствует незначительное изменение плотности и приблизительно одинаковая упаковка атомов серы в обеих решетках. Если сравнить атомные структуры, то становится очевидным, что каркасы решеток обеих фаз принадлежат атомам серы. Атомы серы в решетке моноклинной модификации упакованы как в объемноцентрированной кубической модификации. Упорядоченное расположение атомов Ag между слоями S приводит к деформации упаковки атомов серы, вследствие чего появляется моноклинные симметрии. При нагреве моноклинные решетки атомов S расширяются, и вследствие этого слегка сместившись от кубической упаковки атомы серы получают возможность вернуться к кубической упаковке. При этом катионы Ag^+ , получившие большое количество пустот типа тетраэдров и октаэдров (их в решетке 42), распределяются неупорядоченно.

б) Ag_2Se . От естественной грани монокристалла α - Ag_2Se размером $5 \times 3 \times 2 \text{ мм}^3$ с габитусом, относящимся к высокотемпературной модификации, при комнатной температуре зафиксированы семь четких дифракционных отражений (табл.2), которые однозначно индексируются на основе ромбической решетки с параметрами $a=7.05$, $b=7.85$, $c=4.33 \text{ \AA}$; пр. гр. $P22_2$, $x=4\text{Ag}_2\text{Se}$. После записи дифрактограммы при комнатной температуре была включена печь, и через каждые 50К проводилась запись. До температуры 393К число и интенсивность дифракционных отражений, по сравнению с комнатной, существенно не изменяются, и только в зависимости от температуры они смещаются в сторону малых углов. При 433К в прежнем интервале углов зарегистрированы три отражения от плоскостей (200), (211) и (220) высокотемпературной ОЦК модификации с $a=4.98 \text{ \AA}$; прот. гр. O_h^2 , $\text{Fm}\bar{3}m$, $z=2\text{Ag}_2\text{Se}$. Установлено, что температура равновесия между α - и β -модификациями равна $408 \pm 1 \text{ К}$. Показано, что микроплотность кристалла Ag_2Se при $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращении скачком изменяется $\rho_\beta - \rho_\alpha = 0.66 \text{ г.см}^{-3}$. Эта разность оказалась достаточной для образования поверхностного рельефа. Несмотря на это, при превращениях $\alpha \leftrightarrow \beta$ монокристалличность образца сохраняется и даже улучшается до четырехкратного превращения. При дальнейшем увеличении кратности превращений из-за накопления напряжений и дефектов монокристалличность резко ухудшается.

в) Ag_2Te . При комнатной температуре от образца с размерами $6 \times 4 \times 2 \text{ мм}^3$ в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ были зафиксированы 14 дифракционных отражений (табл.3), которые индексируются на основе моноклиновой решетки с параметрами $a=8.09$, $b=4.48$, $c=8.96 \text{ \AA}$, $\beta=123^\circ 20'$; пр. гр. $P2_1/c$, $z=4\text{Ag}_2\text{Te}$.

Таблица 1.

Расчет дифрактограммы Ag_2Se . Излучение $\text{Cu } K_\alpha (\lambda_0 = 1.5418 \text{ \AA})$

№	$d_{\text{теор.}}$ Å	Моноклинные		Параметры элементарной ячейки, Å	Т, К
		$d_{\text{факт.}}$ Å	hkl		
1	3.1568	3.1568	021	$a=4.236$ $b=6.909$ $c=7.888$	299
2	2.8373	2.8367	$\bar{1}22$		
3	2.6619	2.6607	120		
4	2.5826	2.5803	022		
5	2.4574	2.4587	112		
6	2.2082	2.2081	031		
7	1.9920	1.9909	131		
1	3.4399	3.4394	110	ОЦК $a=4.864$	463
2	1.9853	1.9857	211		

Таблица 2.

Расчет дифрактограммы Ag_2Se . Излучение $\text{Cu } K_\alpha (\lambda_0 = 1.5418 \text{ \AA})$

№	$d_{\text{теор.}}$ Å	Ромбическая		Параметры элементарной ячейки, Å	Т, К
		$d_{\text{факт.}}$ Å	hkl		
1	2.6212	2.6212	220	$a=7.065$ $b=7.847$ $c=4.326$	299
2	2.4465	2.4531	130		
3	2.0852	2.0871	012		
4	1.8918	1.8906	140		
5	1.7227	1.7197	410		
6	1.5694	1.5700	050		
7	1.4129	1.4100	500		
1	2.4800		200	ОЦК $a=4.980$	439
2	2.033		211		
3	1.7617		220		

Расчет дифрактограммы α и β - Ag_2Se .
Излучение $\text{Cu } K_{\alpha}$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$), фильтр-Ni, Режим: 35 kv, 8mA

T, K	$d_{\text{теор.}}$, \AA	Моноклинная		Параметры элементарной ячейки, \AA
		$d_{\text{теор.}}$, \AA	hkl	
299	3.3708	3.3795	200	$a=8.09$ $b=4.48$ $c=8.96$ $\beta=123^{\circ}20'$
	3.1568	3.1687	$\bar{1}12$	
	2.9857	2.9910	$\bar{2}11$	
	2.8739	2.8724	012	
	2.4504	2.4459	$\bar{1}13$	
	2.3171	2.3154	112	
	2.2429	2.2436	211, 020	
	2.1838	2.1800	013	
	2.1443	2.1452	$\bar{1}21$	
	2.0212	2.0170	202	
	1.9272	1.9233	$\bar{1}14$	
	1.7693	1.7757	$\bar{2}23$	
	1.5042	1.5006	114	
	1.3006	1.3043	$\bar{5}16, 124$	
473	3.8019	3.8021	111	ГЦК $a=6.585$
	2.3282	2.3282	220	
	1.9855	1.9855	311	
	1.6163	1.6463	400	
	1.5107	1.5107	331	
	1.4725	1.4725	420	
	1.3442	1.3442	422	
	1.2673	1.2673	511, 333	
	1.1641	1.1641	440	
	1.1131	1.1131	531	

С повышением температуры до 413K никаких изменений в дифракционной картине не наблюдается. Только при 433K в прежнем интервале углов фиксируется одно отражение при $2\theta=38^{\circ}40'$ от плоскости (220), принадлежащей высокотемпературной β -модификации с ГЦК решеткой, параметр элементарной ячейки которой равен 6.69 \AA ; пр. гр. F23, $z=4\text{Ag}_2\text{Te}$. Уточненная температура равновесия между α - и β -модификациями Ag_2Te равна $426 \pm 1 \text{ K}$.

При превращении моноклинной модификации Ag_2Te в гранцентрированную кубическую объем элементарной ячейки увеличивается на $\Delta V \sim 14.14 \text{ \AA}^3$, и, соответственно, плотность уменьшается на $\Delta \rho \sim 0.46 \text{ г.см}^{-3}$. Получившие свободу и множество позиций катионы в ГЦК решетке становятся более подвижными, и, в результате, доля ионной проводимости увеличивается. Это свойство максимально проявляется в высокотемпературной фазе AgI [4].

Упорядоченные низкотемпературные модификации халькогенидов серебра характеризуются структурой, в которой число позиций равно числу катионов и анионов. В таких бинарных соединениях структура становится устойчивой тогда, когда каждый ион соприкасается только с ионами противоположного знака. В данном случае ионный радиус катиона становится постоянным, а ионные радиусы анионов увеличиваются, т.е. $R(\text{S}^{2-}) < R(\text{Se}^{2-}) < R(\text{Te}^{2-})$. Отсюда следует, что структура Ag_2S должна быть более устойчивой,

чем структура Ag_2Se и Ag_2Te . Это подтверждает температурная точка структурных переходов в Ag_2S (Se, Te).

В трехмерной плотнейшей упаковке обычно число тетраэдрических пустот вдвое больше, чем число атомов, а число октаэдрических пустот равно числу атомов. В этих пустотах можно поместить атомы меньшего размера, чем размеры пустот, соприкасающихся с основными атомами (анионами) радиуса R. В поведении решетки определенного типа решающую роль играют относительные размеры ионов, которые выражаются отношением радиусов $R_{\text{катиона}}/R_{\text{аниона}}$. Отношение ионных радиусов в соединениях $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$, $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$ равно 0.621, 0.585 и 0.536 соответственно. Сравнением $R_{\text{к}}/R_{\text{а}}$ для высокотемпературной модификации $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$ выявляется, что граница перехода от объемноцентрированной к гранцентрированной структуре находится между значениями 0.585 и 0.536. Отсюда следует, что при больших значениях относительных радиусов, как показано в [5], появляется объемноцентрированная кубическая структура. В кубической объемноцентрированной сферической упаковке пустот больше, чем в кубической гранцентрированной. В случае $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$ ионный радиус катиона не изменяется, поэтому относительно "малые" анионы, т.е. S^{2-} и Se^{2-} упаковываются в объемноцентрированные структуры, а сравнительно "большие" анионы Te^{2-} - в гранцентрированные структуры.

[1] Ю.Г. Асадов, Г.Б. Гасимов, Д.И. Исмаилов, К.М. Джафаров, Ф.Г. Магеррамова.

Препр. № 286. Баку, 1988, 61 с.
[2] Н.Т. Еванс. Zeit. Krist. 1979, D.150, p.299.

- [3] Ю.Г. Асадов, Ш.К. Кязимов, Г.Ш. Гасанов,
К.М. Джафаров. Препр. № 255, Баку, 1987, 43с.
[4] G. Tumbdt. Handbuch der Experimental physik.

- Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft. 1932. S.483.
[5] P. Ralfs. Z. Phys. Chem. 1936, B.31, p.157.

Q.M. Cafarov

MİS VƏ GÜMÜŞ HALKOGENİDLƏRİNİN MONOKRİSTALLARINDA QURULUŞ FAZA KEÇİDLƏRİ

$Cu_{2-x}S$ ($x=0.04, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) və $Ag_2S(Se,Te)$ birləşmələri sintez olunmuş və monokristalları göyərtilmişdir. Yüksəktemperaturlu rentgendifraktometrik üsulla onlarda quruluş faza keçidləri tədqiq olunmuşdur. Gümüş xalkogenidlərində anionların ion radiusu ilə bağlı quruluş oxşarlıqları və fərqli cəhətləri aşkar olunmuş və bunun homin kimyəvi birləşmələrdə faza keçidlərinə təsiri müəyyən edilmişdir.

$Cu_{2-x}S$ ($x=0.25, 0.20, 0.15$) monokristallarında otaq temperaturunda rombik və monoklinik fazalarla yanaşı yuxarı temperatur fazası olan, tərəfə mərkəzləşmiş kub faza da mövcuddur.

Bütün kristallar istiqamət yaddaşına malikdir ki, bu da onların faza çevrilmələrindən sonra əvvəlki vəziyyətə qayıtmasına imkan verir.

K.M. Jafarov

STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS IN Cu AND Ag CHALCOGENIDES SINGLE CRYSTALS.

High temperature X-ray diffraction investigations of structural transitions in Cu and Ag binary chalcogenides have been carried out.

At room temperature, a metastable high-temperature FCC modification is shown to exist in $Cu_{2-x}S$ with $x=0.25, 0.20$ and 0.15 along with orthorhombic (anitite) and monoclinic (djurite) phases.

This paper presents the structural similarities and differences connected with anion ionic radii and their effect on polymorphic transformations in three stoichiometric compounds of silver chalcogenides.

All crystals have an orientation "memory", which recovers their original orientation.

Редактор: P.Б. Шафисаде