

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 536.424.1+544.6.018.42-16

РАЗМЫТЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ИЗ СУПЕРИОННОГО В НЕСУПЕРИОННОЕ СОСТОЯНИЕ В МОНОКРИСТАЛЛЕ $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$

© 2013 г. Н. Н. Биккулова, Ю. М. Степанов, Л. В. Биккулова, А. Р. Курбангулов,
А. Х. Кутов, Р. Ф. Карагулов

*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета
E-mail: bickulova@mail.ru*

Поступила в редакцию 15.01.2013 г.

Представлены результаты исследования фазового перехода из суперионного в несуперионное состояние в монокристалле $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ с помощью метода нейтронной дифракции. В суперионной фазе обнаружено диффузное гало, связанное с разупорядочением катионной подсистемы. Установлено, что фазовый переход из суперионного в несуперионное состояние представляет собой размытый фазовый переход I рода, происходящий в интервале температур 250–180 К.

DOI: 10.7868/S0023476113040061

ВВЕДЕНИЕ

Имеется множество экспериментальных данных, указывающих на протекание фазовых переходов не при одной строго определенной температуре, а в некотором, иногда довольно широком интервале температур. Такое явление получило название размытого фазового перехода. Под ним понимается переход I рода, для полного завершения которого требуется некоторое конечное изменение того или иного параметра (температуры, механического напряжения, гидростатического давления и т.д.).

Селенид меди $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ относится к полупроводниковым соединениям, в которых обнаружена высокая ионная проводимость. Помимо которой $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ характеризуется высокими значениями коэффициентов химической диффузии и самодиффузии. Селенид меди $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ существует в двух модификациях. При температуре ~403 К наблюдается полиморфное превращение низкотемпературной α -фазы в суперионную β -фазу. Температура фазового перехода понижается с увеличением степени нестехиометричности. Переход в суперионное состояние сопровождается разупорядочением катионной подрешетки [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Переход из суперионного состояния в несуперионное изучался на примере монокристалла состава $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, выращенного методом Бриджмена–Стокбаргера в форме цилиндра диаметром и длиной около 10 мм.

Информативным методом при изучении фазовых переходов в сильно разупорядоченных системах является метод нейтронной дифракции.

Структурные нейтронографические исследования проводились на дифрактометре E2 реактора НМИ (Берлин) на монохроматическом излучении с германиевым монохроматором Ge311 при длине волны $\lambda = 1.21 \text{ \AA}$. Низкотемпературные измерения выполнялись с использованием стандартной криопечи OF-2. Во время эксперимента кристалл был ориентирован так, что плоскость (110) совпадала с плоскостью эксперимента, определяемой волновыми векторами падающих и рассеянных нейтронов.

Лауэграммы монокристалла $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ при температурах 300, 250, 200, 190, 180, 150 К и при обратном нагреве – 200, 230, 300 К представлены на рис. 1, 2. Время экспозиции составляло 20 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На лауэграммах при 300 К наблюдаются рефлексы ГЦК-структуры, сверхструктурные рефлексы и широкие полосы диффузного рассеяния вдоль направлений [111]. Понижение температуры приводит к расщеплению основных дифракционных максимумов ГЦК-фазы. При 180–250 К наблюдаются рефлексы и несуперионной, и суперионной фазы, что позволяет утверждать, что в этом температурном интервале существует смесь α - и β -фаз. Ниже 180 К дифракционные максимумы, соответствующие кубической фазе, исчезают и появляются вновь при нагреве до 300 К. Эти изменения хорошо видны на примере отражения от плоскости (400) для β -фазы на рис. 3–5. Переход из несуперионного состояния в суперионное является обратимым, но для восстановления «исходной фазы» требуется больше времени (рис. 2).

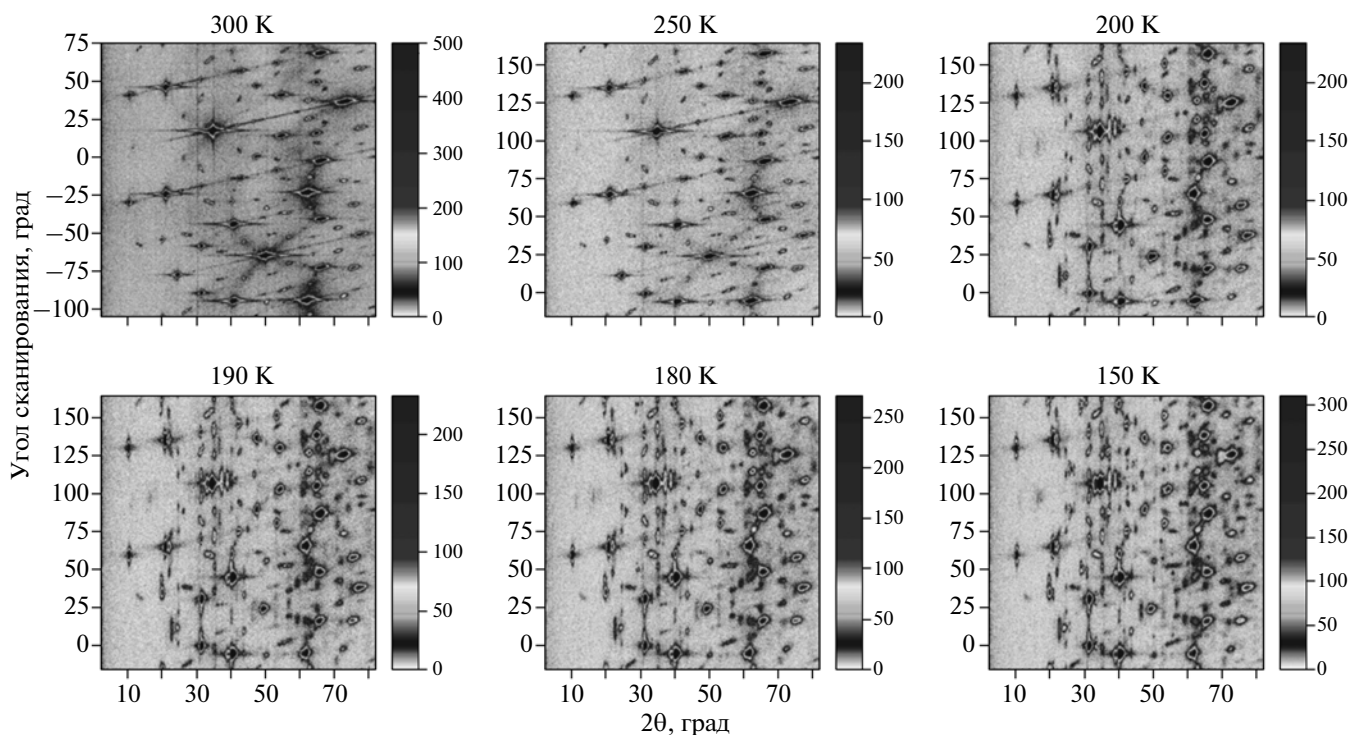


Рис. 1. Лауэграмма состава $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ при 300, 250, 200, 190, 180, 150 К (охлаждение).

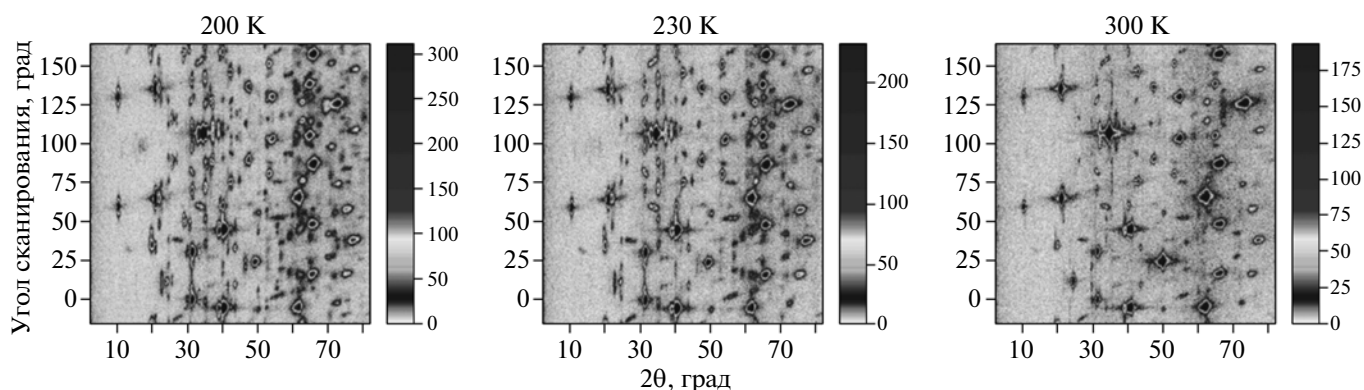


Рис. 2. Лауэграмма состава $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ при 200, 230, 300 К (нагрев).

Наблюдаемые при 300 К диффузные полосы в ГЦК-фазе исчезают при дальнейшем охлаждении и появляются вновь при обратном нагреве (рис. 2). Существование ярко выраженного диффузного гало в суперинной фазе связывается с разупорядочением подсистемы мобильных ионов меди.

Переход из суперинного состояния в несуперинное в селениде меди $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ сопровождается появлением дополнительных рефлексов на лауэграммах, что свидетельствует об образовании “зародышей” новой фазы. Сначала наблюдается образование “зародышей” α -фазы в области температур 180–250 К, с течением времени они пол-

ностью охватывают все “пространство” и при 180 К переход в низкосимметричную фазу завершается.

Таким образом, полученные экспериментальные данные согласуются с результатами [3] относительно существования смеси фаз. Уточнена температура фазового перехода в несуперинное состояние, составившая 180 К. На лауэграммах и усредненных интенсивностях в плоскости (110), полученных из лауэграмм, хорошо видно, что около 200 К еще наблюдаются рефлексы кубической ГЦК-структуры, что свидетельствует о незавершенности этого перехода.

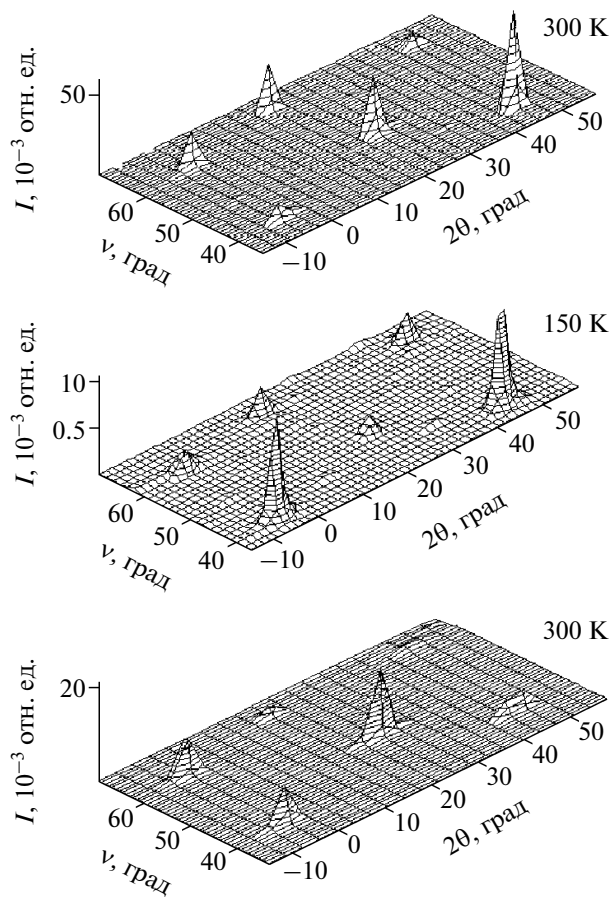


Рис. 3. Усредненные интенсивности в плоскости (110) (пик в центре – рефлекс ГЦК-структуры (400)).

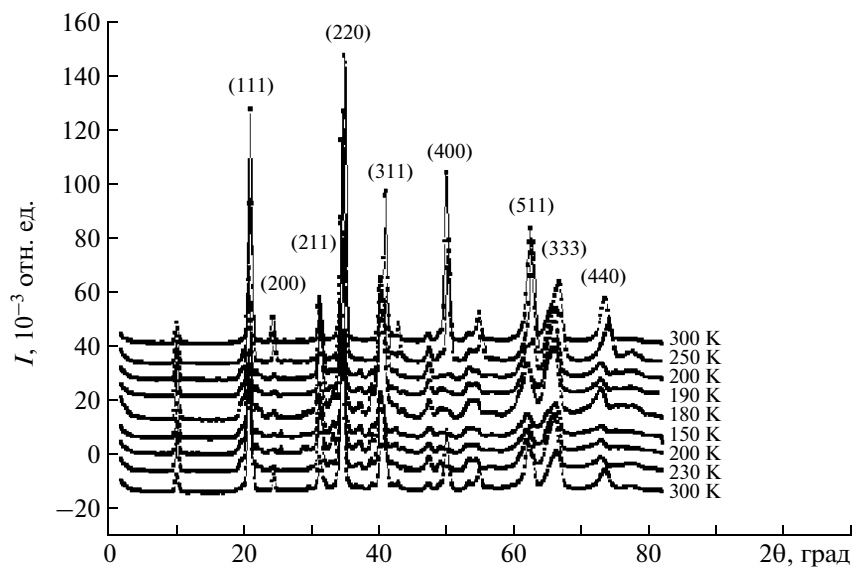


Рис. 4. Усредненные интенсивности в плоскости (110), полученные из лауэграмм для соединения $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ при различных температурах.

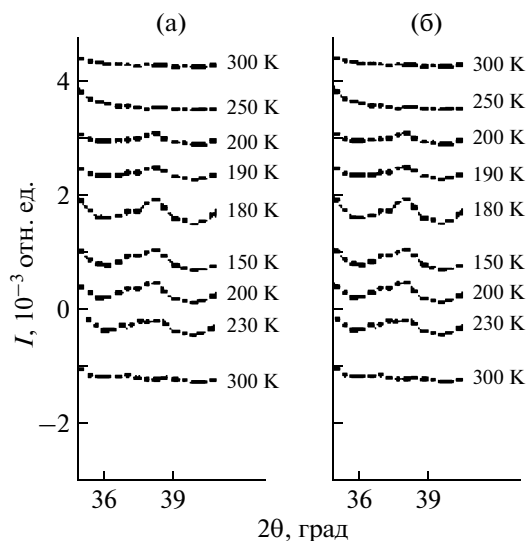


Рис. 5. Усредненные интенсивности в плоскости (110) для рефлексов (221) α -фазы (а) и (400) β -фазы (б), полученные из лауэграмм состава $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ при различных температурах.

С целью определения областей когерентного рассеяния суперионной и несуперионной фазы были проведены исследования рефлексов (221) α - и (400) β -фаз в интервале температур 300–150 К. С помощью программы Tv-tueb [4] определены интегральные интенсивности и уширение дифракционных максимумов (400) и (221). Как видно из рис. 6, интегральная интенсивность рефлекса (221) растет при охлаждении и при приближении к температуре фазового перехода, а уширение – уменьшается (рис. 6б, 6г). Для отражения от плоскости (400) кубической модификации при охлаждении наблюдается уменьшение интенсивности и увеличение уширения (рис. 6а, 6в).

Известно, что значение радиуса корреляции – это практически размер областей когерентного рассеяния, поэтому на основании полученных данных по уширению рефлексов можно получить температурную зависимость радиуса корреляции суперионной и несуперионной фазы и их величину. Согласно [5], радиус корреляции $\xi = \frac{2}{\Delta}$, где Δ – полуширина рефлекса. Температурные зависимости величин ξ для α - и β -фазы представлены на рис. 6. Размеры радиусов корреляции несуперионной фазы с уменьшением температуры увеличиваются и при 150 К достигают значения 102.83 Å, что составляет 17–18 элементарных ячеек (рис. 6е).

На основе экспериментальных данных об интенсивностях рефлексов проведено исследование температурных изменений среднеквадратичных смещений $\langle \bar{u}^2 \rangle$ атомов меди и селена (рис. 7). Для определения $\langle \bar{u}^2 \rangle$ атомов Se были выбраны ре-

флексы (111) и (311), в интенсивность которых основной вклад дают только атомы Se. Для ионов Cu были выбраны отражения от (220) и (400).

Среднеквадратичные смещения атомов рассчитывались по формуле

$$\langle \bar{u}^2 \rangle = \frac{3\lambda^2}{16\pi^2} \left[\ln \frac{I(\theta_2) f(\theta_1) P_1 |S_1|^2 R(\theta_1)}{I(\theta_2) f(\theta_2) P_2 |S_2|^2 R(\theta_2)} \right] \times \frac{1}{\sin^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_2},$$

где λ – длина волны излучения; I – интегральная интенсивность рефлексов, определяемая с помощью программы Tv-tueb; $f(\theta)$ – угловой множитель, для нейтронного рассеяния принимает значения $f(\theta) = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$; P – множитель повторяемости; R – абсорбционный множитель; S – структурный множитель интенсивности, определяемый по формуле

$$|S|^2 = \left[\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2,$$

где x, y, z – координаты базиса, H, K, L – индексы интерференции.

Для атомов меди (рис. 7б) величина среднеквадратичных смещений при комнатной температуре составляет 2.75(3) Å, что находится в согласии с данными рентгено- и нейтронструктурного анализа. В селениде меди $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ ионы меди

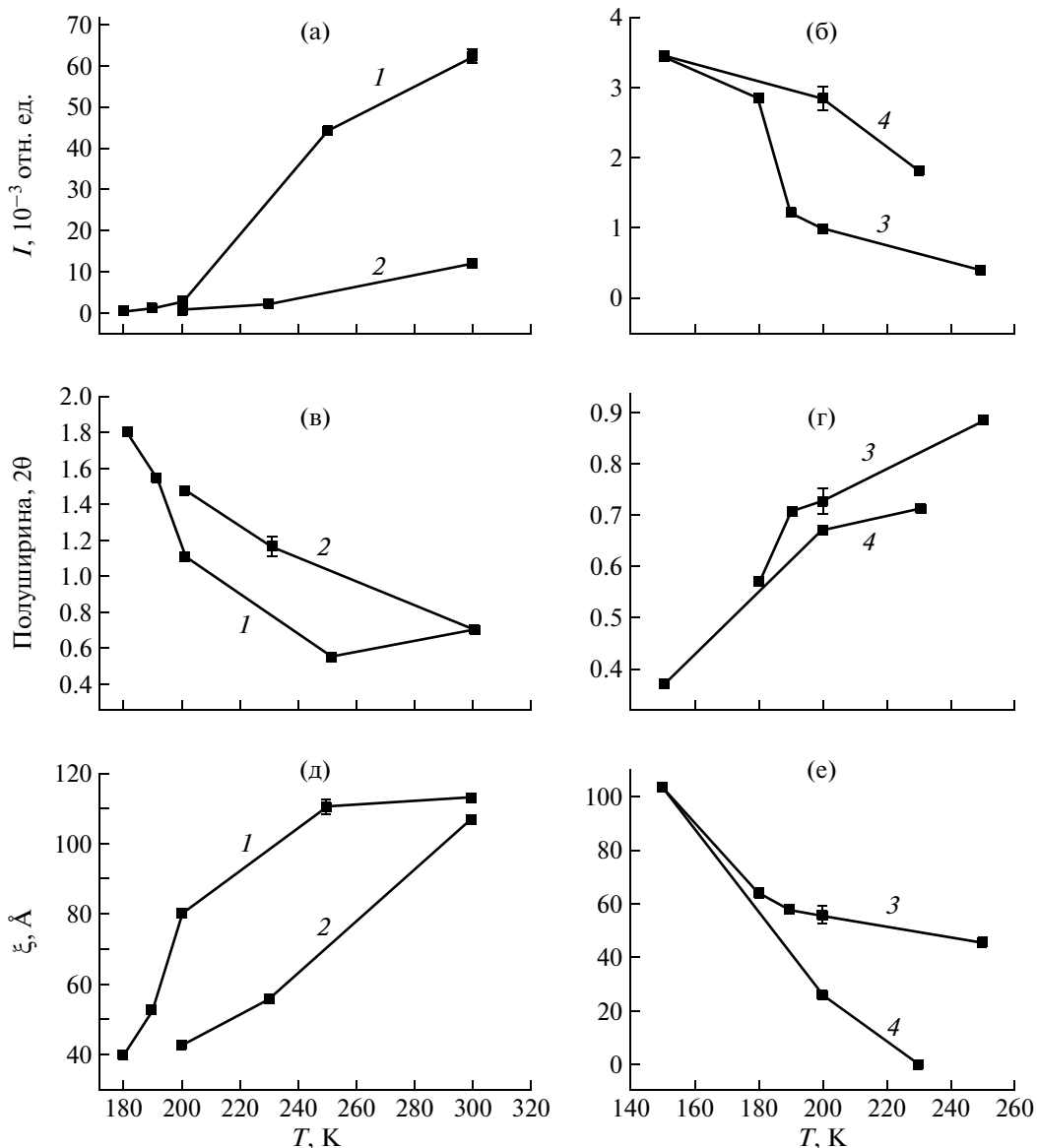


Рис. 6. Температурные зависимости интегральных интенсивностей, ширины диффузных рефлексов (400) (а, в) и (221) (б, г) на половине высоты, величины радиуса корреляции суперинной (д) и несуперинной (е) фазы. 1, 3 – при охлаждении, 2, 4 – при обратном нагреве.

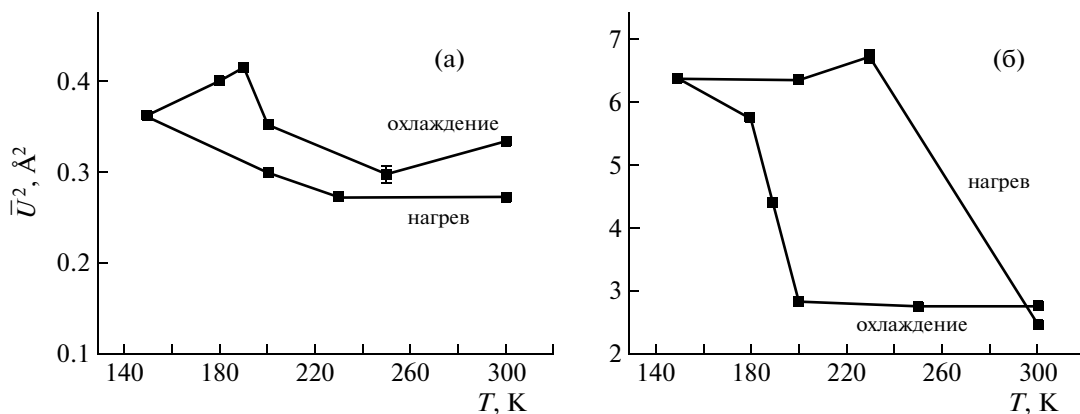


Рис. 7. Температурная зависимость средневквдратичных смещений атомов Se (а) и меди (б) в суперинной фазе.

и селена обладают большими амплитудами тепловых колебаний. В области смеси фаз обнаружены флуктуации среднеквадратичных смещений атомов. Аналогичное явление наблюдается и в других суперионных проводниках [6].

ВЫВОДЫ

В настоящей работе впервые получены экспериментальные подтверждения того, что фазовый переход из суперионного в несуперионное состояние соединения $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ представляет собой размытый фазовый переход I рода, происходящий в интервале температур 250–180 К. В этом интервале происходит зарождение новой фазы в виде нанокластеров, объемы которых постепенно увеличиваются. Несуперионная фаза кристаллизуется в моноклинной сингонии, которая представляет собой искаженную ГЦК-решетку вдоль направления [111]. Переход является обратимым – без разрушения монокристалла. В суперионной фазе обнаружено диффузное гало, которое предположительно связывается с разупорядочением кати-

онной подсистемы и анизотропным характером колебаний атомов в суперионной фазе.

Авторы выражают благодарность С.А. Данилкину, А.Н. Скоморохову за помощь при проведении экспериментов и В.А. Горбунову за предоставленные образцы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-96007-p2000калуга).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ischikawa I., Miyatani S.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1977. V. 42. № 1. P. 159.
2. *Биккулова Н.Н., Данилкин С.А., Фусс Х. и др.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 3. С. 414.
3. *Марков Ю.Ф., Кнорр К., Рогинский Е.М.* // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 7. С. 1305.
4. *Hoffmann Jens-Uwe, Schneider Rainer. Tvtueb* // http://www.hmi.de/bereiche/N/NE/uni_tuebingen/tvtueb/tvtueb.htm
5. *Ohtani T., Okada Y., Yokota Y. et al.* // J. Alloys Compounds. 1998. V. 279. P. 136.
6. *Geller S., Akridge J.R., Wilber S.A.* // J. Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 10. P. 5396.