

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СУПЕРИОННОЕ СОСТОЯНИЕ

Н.Н. Биккулова¹, А.Х. Кутов², Г.Р. Акманова³, Л.В. Цыганкова¹

¹Стерлитамакский филиал Уфимского университета науки и технологий, Стерлитамак
²Нефтяной институт (филиал) Югорского государственного университета, Нижневартовск
³Уфимский университет науки и технологий, Уфа
bickulova@mail.ru

Аннотация

В данной работе представлены результаты исследований фазовых переходов в монокристаллическом соединении $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ и поликристаллическом соединении $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$.

Исходными материалами для получения селенидов меди являются селен (марки ОСЧ 17-4) и медь чистотой 99.999 %. Взвешивание элементов производилось с точностью 0.0001 г, масса навесок составляла 5–20 г.

Введение

Данные о структуре соединений $\text{Cu}_2\text{-}\delta\text{Se}$ в несуперионной фазе противоречивы. Суперионная фаза $\text{Cu}_2\text{-}\delta\text{Se}$ состоит из относительно жесткого ГЦК каркаса Se и «мягкой» подсистемы Cu, и является удобным модельным соединением для исследований фазовых переходов.

Соединение $\text{Cu}_2\text{-}\delta\text{Se}$ в последнее время привлекает все большее внимание как многообещающий термоэлектрический материал благодаря своим превосходным электрическим свойствам и чрезвычайно низкой теплопроводности.

Постановка задачи и методика исследования

Синтез проводился прямым спеканием соответствующих эквимольных количеств элементов при температуре 723 К в кварцевых ампулах, вакуумированных до $P=10\text{-}3$ Па. Тепловой процесс синтеза проводился со скоростью нарастания температуры 1 К в минуту с промежуточной выдержкой при температуре 423–523 К в течение 48 часов. Общее время нагрева и выдержки шихты составляло 100 часов. Полученная шихта растиралась затем в агатовой ступке и отжигалась для гомогенизации при температуре 673 К в вакууме 10–5 мм.рт. ст. в течение 100 часов.

Монокристаллические образцы выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера. При выращивании монокристаллов кристалл получали в форме цилиндра, образцы отжигались в вакууме при 773–823 К в течение двух недель. Полученные монокристаллы исследовались методом Лауэ и методом рентгеновской топографии.

Информативным методом при изучении фазовых переходов в сильно разупорядоченных системах является метод нейтронной дифракции. Поэтому структурные нейтронографические исследования проводились на дифрактометре E2 реактора HMI (г. Берлин) на монокроматическом излучении с германиевым монохроматором Ge311 при длине волны $\lambda = 1,21\text{Å}$. Во время эксперимента кристалл был ориентирован так, что плоскость (110) совпадала с плоскостью эксперимента определяемой векторами волновых векторов падающих и рассеянных нейтронов.

Результаты

Были получены лауэграммы монокристалла $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ при температурах 300 К, 250 К, 200 К, 190 К, 180 К, 150 К и при обратном нагреве – 200 К, 230 К, 300 К. Время экспозиции составило 20 часов.

На лауэграмме (рис.1а) при комнатной температуре наблюдаются рефлексы ГЦК структуры, сверхструктурные рефлексы и широкие полосы диффузного рассеяния вдоль направлений [111]. Понижение температуры приводит к расщеплению основных дифракционных максимумов ГЦК фазы.

В интервале температур 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 температуры 180 К дифракционные максимумы, соответствующие кубической фазе, исчезают и появляются вновь при нагреве до 300 К.

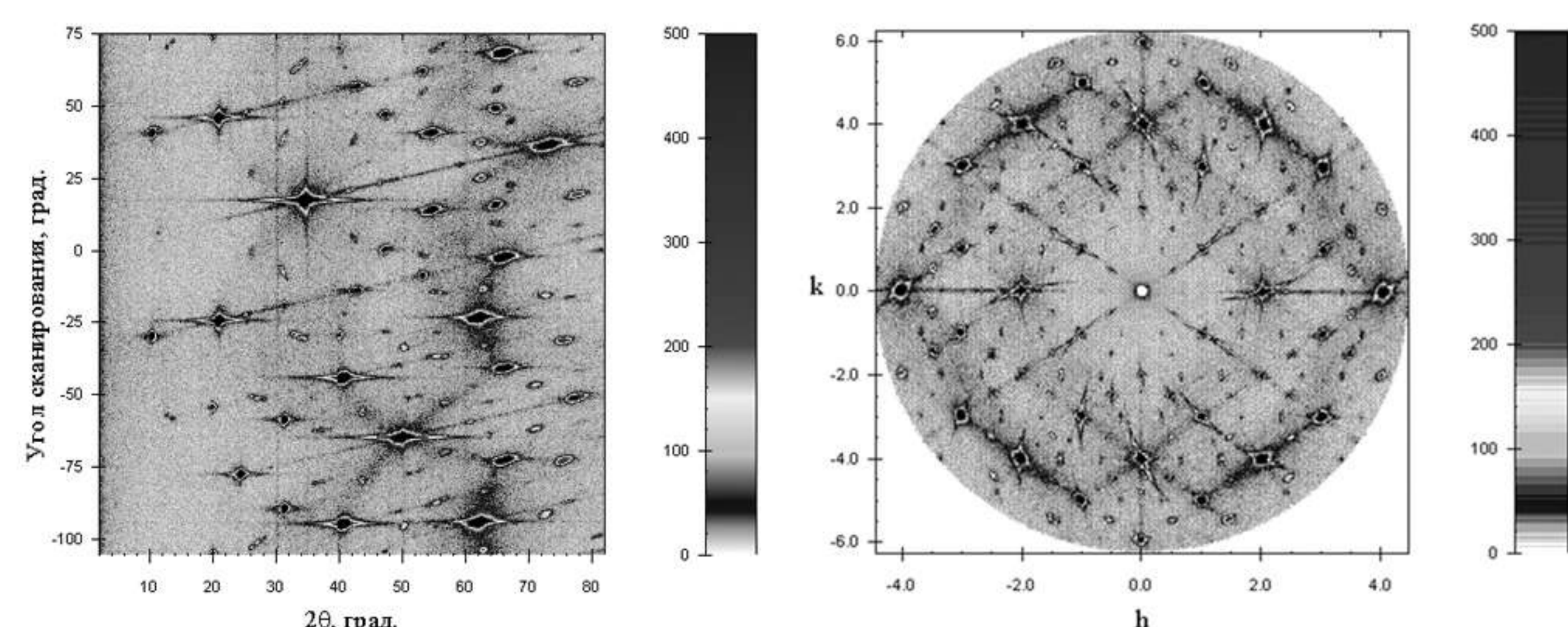


Рис.1. Лауэграмма (а) и обратная решетка (б) состава $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ при 300 К

Переход из несуперионного состояния в суперионное является обратимым, но для восстановления «исходной фазы» требуется больше времени.

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

Переход из суперионного состояния в несуперионное 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 полностью охватывают все «пространство» и при температуре 180 К переход в низкосимметричную фазу завершается.

Уточнена температура фазового перехода в несуперионное состояние и она составляет 180 К, а не 200 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. Согласно [1] при 180 К наблюдаются аномалии на температурной зависимости электрофизических свойств, связанные с переходом в несуперионное состояние.

На основе экспериментальных данных об интенсивностях рефлексов было проведено исследование температурных изменений среднеквадратичных смещений атомов меди и селена. Для определения атомов Se были выбраны рефлексы (111) и (311), в интенсивность которых основной вклад дают только атомы Se. Для ионов Cu, аналогичным образом, были выбраны отражения от (220) и (400). Для атомов меди величина среднеквадратичных смещений при комнатной температуре составляет 2,75(3) Å, что находится в хорошем согласии с данными рентгено- и нейтроноструктурного анализа. В селениде меди $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ ионы меди и селена обладают большими амплитудами тепловых колебаний. В области смеси фаз обнаружены флуктуации среднеквадратичных смещений атомов.

Соединение $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ при 300 К кристаллизуется в кубической ГЦК решетке с параметром $a=5,763(5)\text{Å}$ и при 180 К переходит в моноклинную с параметрами $a=7,091(1)\text{Å}$, $b=12,352(4)\text{Å}$, $c=7,129(3)\text{Å}$ и $\beta=107,54(0)^\circ$.

Таким образом, фазовый переход из суперионного в несуперионное состояние представляет собой размытый фазовый переход I рода, происходящий в интервале температур 250–180 К. В суперионной фазе обнаружено диффузное гало, связанное с разупорядочением катионной подсистемы.

Поликристаллический образец селенида меди $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ был исследован с помощью метода ЯМР в Лаборатории кинетических явлений Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург). Измерения ЯМР спектров ^{77}Se были выполнены в диапазоне температур 100–450 К во внешнем магнитном поле $H = 92.82$ кЭ.

На рис.2 представлены температурные зависимости скоростей спин-спиновой и спин-решеточной релаксации (T_2^{-1} и T_1^{-1}) ^{77}Se в $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$

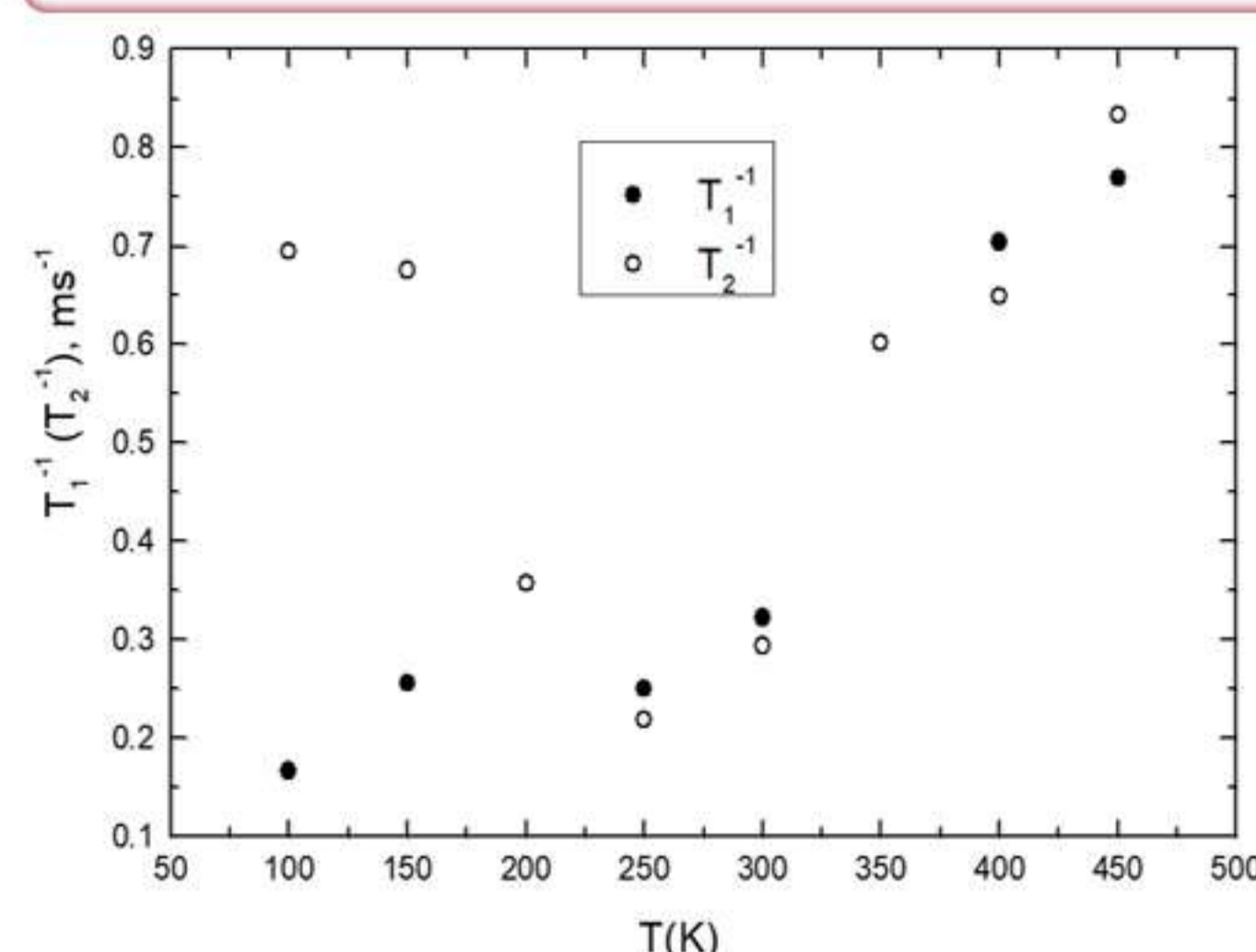


Рис.1. Лауэграмма (а) и обратная решетка (б) состава $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ при 300 К

Спектр ЯМР ^{77}Se в $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ представляет собой одиночную линию с шириной на половине высоты ~ 4 кГц при температуре 250 К. По форме линия представляет собой смесь гауссовой и лоренцевой линий. Таким образом, все позиции Se в данной структуре должны быть кристаллографически эквивалентны, что соответствует данным рентгеновской дифракции [2] и не имеется примесных фаз, содержащих селен.

При повышении температуры выше 250 К сдвиг этой линии возрастает, что согласуется с поведением магнитной восприимчивости. В области температур 100–200 К сдвиг практически не меняется.

Литература

- N.N. Bikkulova, Y.M. Stepanov, L.V. Bikkulova, A.R. Kurbangulov, A.K. Kutov, R.F.Karagulov // Crystallography Reports. 2013. V. 58. № 4. P. 622–627.
- N.N. Bikkulova, L.V. Tsyganokova, A.R. Kurbangulov, A.K. Kutov, K.N. Mikhalev, R.A. Yakshibaev, G.R. Akmanova, A.V. Bikkulova // Ionics. 2019. V. 25. № 2. P. 887–890.