

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ ТЕЛЛУРИДЕ МЕДИ

Н.Н. Биккулова<sup>1</sup>, Г.Р. Акманова<sup>2</sup>, А.Р. Курбангулов<sup>1</sup>, Л.В. Биккулова<sup>1</sup>,  
З.А. Ягафарова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета  
г. Стерлитамак, пр. Ленина, 47;

<sup>2</sup>Башкирский государственный университет, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32;  
[bickulova@mail.ru](mailto:bickulova@mail.ru)

## PHASE TRANSFORMATIONS IN NONSTOICHIOMETRIC TELLURIDE OF COPPER

N.N. Bikkulova<sup>1</sup>, G.R. Akmanova<sup>2</sup>, A.R. Kurbangulov<sup>1</sup>, L.V. Bikkulova<sup>1</sup>,  
Z.A. Yagafarova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sterlitamak branch of Bashkir State University  
47 Lenina Avenue, Sterlitamak;

<sup>2</sup>Bashkir State University, 32 Zaki Validi str., Ufa;  
[bickulova@mail.ru](mailto:bickulova@mail.ru)

Работа посвящена исследованию фазовых переходов в смешанном ионно-электронном проводнике теллуриде меди нестехиометрического состава. Представлены экспериментально полученные кривые кулонометрического титрования при температурах 613 и 653К. Уточнены границы однофазных областей и рассчитаны параметры решетки трех составов в однофазной области в интервале температур 298–658К. Установлено, что фазовый переход из несуперионной фазы в суперионную в данном соединении представляет собой ряд последовательных фазовых переходов через узкие области гомогенности.

The work is dedicated to the study of the phase transitions in mixed ionic-electronic conductor copper telluride of non-stoichiometric composition. The experimentally obtained coulometric titration curves at temperatures of 613 and 653 K are presented. The boundaries of single-phase regions were clarified and the lattice parameters of three compositions in a single-phase region were calculated in the temperature interval 298-658K. It is established that the phase transition from the non-superionic phase to the superionic phase in the given compound is a series of consequent phase transitions through narrow homogeneity regions.

Одним из направлений исследований в современной физике конденсированного состояния является получение новых перспективных соединений и изучение их электрофизических свойств, обнаружение в них эффектов и явлений, которые могут быть использованы при создании приборов твердотельной электроники в сочетании с традиционными материалами. Наименее изученными являются системы со смешанным ионно-электронным характером проводимости, т.е. материалы, в которых высокая ионная проводимость проявляется на фоне преимущественной или сравнимой электронной проводимости – так называемые смешанные проводники. Теллурид меди нестехиометрического состава относится к суперионным проводникам со смешанной ионно-электронной проводимостью. Суперионные проводники – это соединения, обладающие рядом уникальных свойств, такими как: высокая ионная проводимость, низкая энергия активации ионной проводимости, высокие значения коэффициентов диффузии и т.д. Суперионное состояние твердых тел связано с существованием в определенном температурном диапазоне особого кристаллического состояния вещества с наличием неподвижной подрешетки атомов одного вида, внутри которого часть атомов другого сорта разупорядочена. Ионная проводимость хороших суперионных проводников достигает порядка  $10^3-10$  (Ом·см)<sup>-1</sup> [1].

Несмотря на то, что на сегодняшний день накоплен достаточный экспериментальный материал, не существует единого подхода к объяснению причин возникновения и теоретического обоснования механизма явления суперионной проводимости. Ранее нами были рассмотрены классические суперионные проводники – селениды меди нестехиометрического состава: построена фазовая диаграмма, определены границы областей гомогенности [2,3]. Согласно результатам исследований одним из факторов перехода в суперионное состояние в этих твердотельных соединениях с изменением температуры или состава является изменение характера химической связи, связанное с особенностями кристаллической структуры и взаимодействием жесткого остова с электронной подсистемой и разупорядоченной подрешеткой.

Целью настоящей работы является изучение фазовых переходов в теллуриде меди, являющейся соединением со смешанной ионно-электронной проводимостью со структурным разупорядочением. Для решения данной задачи на основе экспериментально полученных кривых титрования теллурида меди построена фазовая диаграмма, определены термодинамические параметры данного соединения в рассматриваемом диапазоне температур и составов.

Наиболее полная фазовая диаграмма системы Cu–Te представлена в работе [4], анализ которой показывает, что имеющиеся данные почти полностью предположительны. Поэтому исследование этого соединения является вполне актуальной, как в плане развития научных представлений о смешанных ионно-электронных проводниках, так и в связи с перспективами их практического применения. В диаграмме состояния  $Cu_{2-x}Te$  можно достоверно говорить лишь о наличии некоторой области гомогенности гексагональной модификации в пределах концентрации 33,3–36,4%(ат.) Te при комнатной температуре и области гомогенности ГЦК фазы 33,3–37,5% (ат.) Te при температурах 773–873 К [4,5].

Низкотемпературные фазы теллуридов меди нестехиометрического состава кристаллизуются в гексагональной сингонии, но существуют разногласия при определении параметров элементарной ячейки. Трудности в расчете низкотемпературной фазы связаны с фазовыми переходами в этом соединении при изменении температуры и состава без изменения симметрии кристаллической решетки. Параметры гексагональной решетки при изменении состава от  $Cu_2Te$  до  $Cu_{1,66}Te$  линейно уменьшаются, такая зависимость параметров элементарной ячейки свидетельствует об образовании ограниченных твердых растворов вычитания. Переход гексагональной модификации в кубическую гранецентрированную фазу происходит в интервале температур 793–913 К в зависимости от степени нестехиометричности [4–6].

Методом кулонометрического титрования получены кривые зависимости ЭДС электрохимической ячейки от состава образцов  $Cu_{2-x}Te$  при температурах 613 и 653 К для составов с  $x = 0 \div 0,3$  (рис.1). Согласно кривым титрования при температуре 613 К существуют две однофазные области, соответствующие составам:  $Cu_{2-x}Te$  ( $x = 0 \div 0,09$ ),  $Cu_{1,88}Te - Cu_{1,76}Te$ . При температуре 653 К наблюдаются однофазные области, соответствующие составам:  $Cu_{2-x}Te$  ( $x = 0 \div 0,1$ ),  $Cu_{1,88}Te - Cu_{1,81}Te$ . Области гомогенности с изменением температуры смещаются по составам.

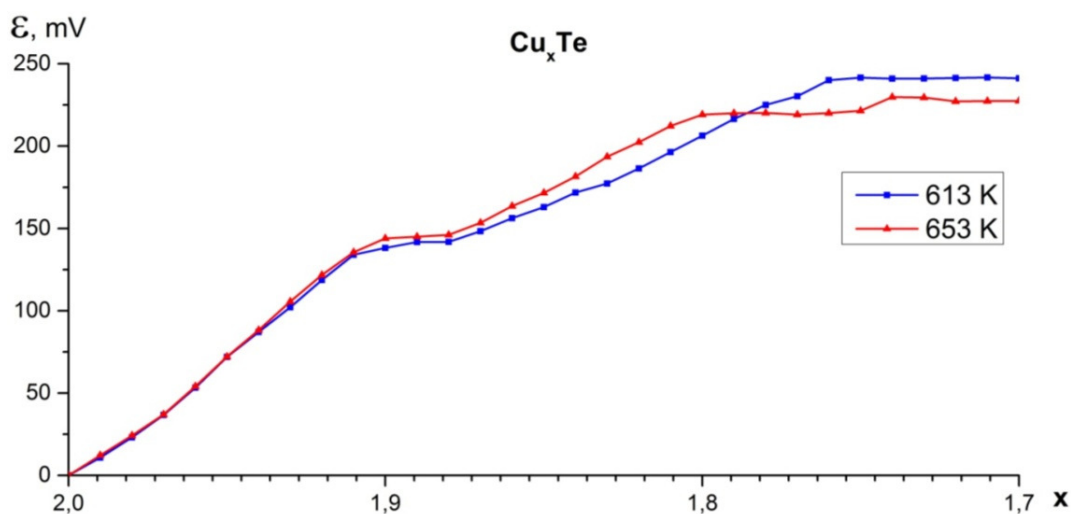


Рис. 1 - Кривые титрования теллурида меди  $Cu_xTe$  при 613 и 653 К

На основе данных кулонометрического титрования, был построен фрагмент фазовой диаграммы теллурида меди в разрезе “температура-состав” в интервале температур 613–673 К (рис. 2).

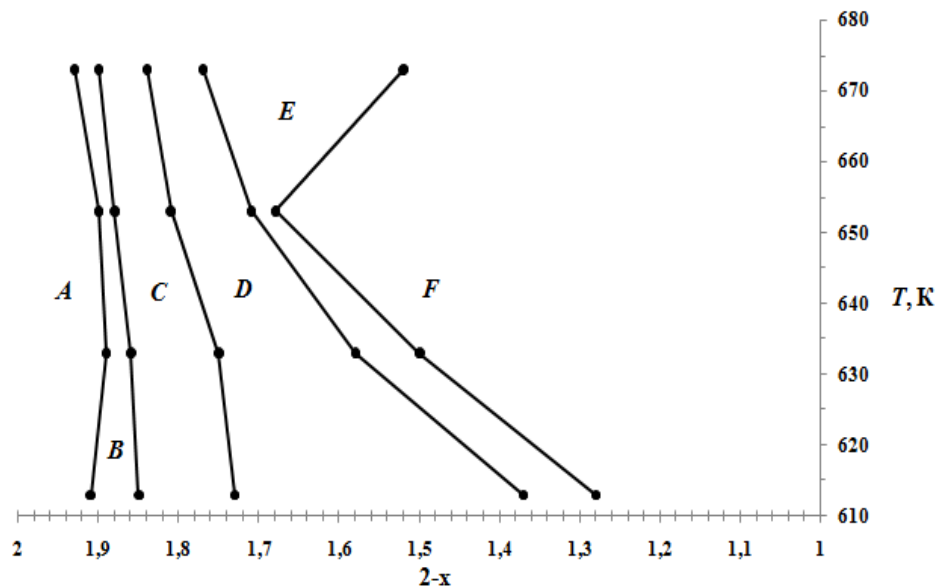


Рис. 2 - Фрагмент фазовой диаграммы соединения  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  в интервале 613–673 К

На этой диаграмме области *A*, *C* и *E* соответствуют однофазным состояниям, области *B*, *D* и *F* – области смеси фаз соседних однофазных состояний. Можно отметить наличие полиморфных фаз данного соединения на небольшом интервале температур, соответствующих узким областям гомогенности, что согласуется с литературными данными [4].

При постоянном составе образцов были получены экспериментальные зависимости ЭДС электрохимической ячейки теллурида меди от температуры. Как видно из рисунка 3, для образцов  $\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$  и  $\text{Cu}_{1.78}\text{Te}$  после температуры 643 К наблюдаются одинаковые значения ЭДС ячейки, что также свидетельствует о фазовом переходе при данной температуре.

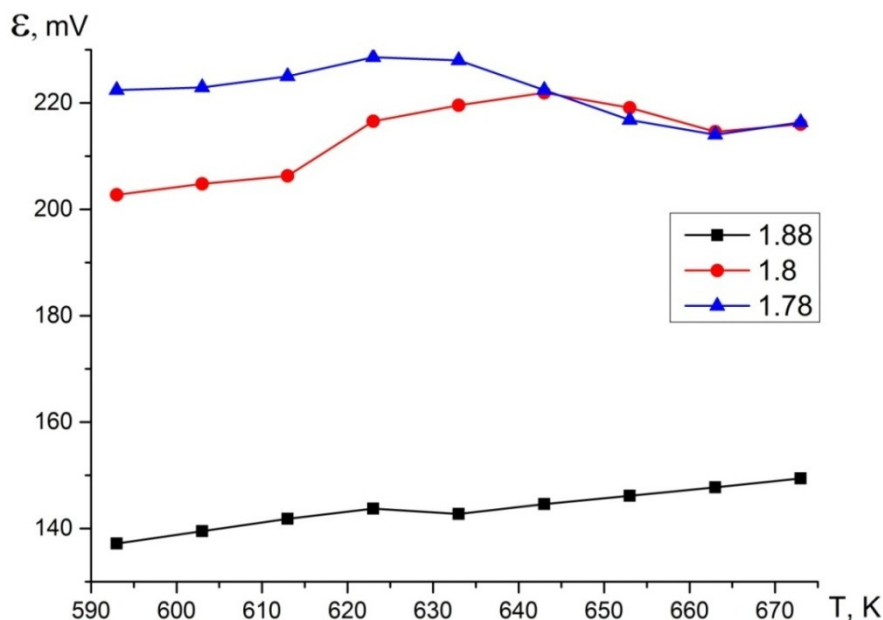
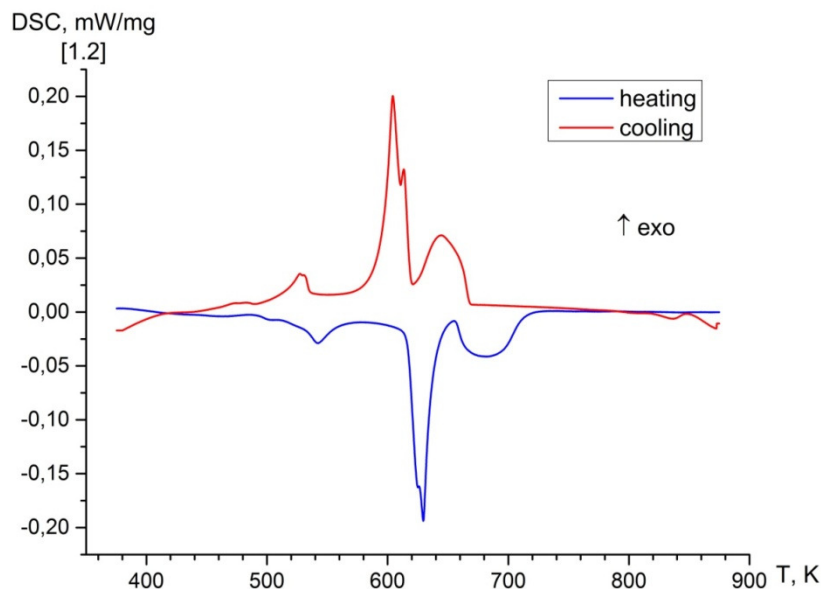


Рис. 3 - Зависимость ЭДС электрохимической ячейки состава  $\text{Cu}_x\text{Te}$  от температуры ( $x = 0.12, 0.2, 0.22$ )

Наличие фазового перехода в диапазоне температур 615-640 К также подтверждают данные эксперимента дифференциальной сканирующей калориметрии, представленные на рисунке 4. Фазовые переходы являются обратимыми, гистерезисные явления при превращениях, а также наблюдаются размытые фазовые переходы при изменении температуры.



**Рис. 4** - Кривая ДСК при нагревании и охлаждении теллурида меди  $\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$

Получены и проиндексированы дифрактограммы теллуридов меди при комнатной температуре. Согласно расчетам, соединение состава  $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$  при комнатной температуре индексируется в гексагональной сингонии с параметрами решетки  $a = 8,32 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,21 \text{ \AA}$ . Соединение состава  $\text{Cu}_{1.85}\text{Te}$  при комнатной температуре также является однофазным, относится к гексагональной сингонии с параметрами  $a = 8,38 \text{ \AA}$ ,  $c = 21,73 \text{ \AA}$ . Состав  $\text{Cu}_{1.96}\text{Te}$  при 298K индексируется в гексагональной сингонии с параметрами решетки  $a = 12.67 \text{ \AA}$ ,  $c = 21.54 \text{ \AA}$ .

#### Список использованных источников:

1. *Иванов-Шуц А.К., Мурин А.В.* Ионика твердого тела. Т.1. СПб.:Изд-во СПб университета, 2000. 616 с.
2. *Биккулова Н.Н., Данилкин С.А., Фусс Х.* Исследование структурных особенностей селенидов меди нестехиометрических составов методами упругого рассеяния нейтронов и рентгенографии // Кристаллография. 2003. - Т.48. - №3. - С.370-373.
3. *Ягафарова З.А., Биккулова Н.Н.* Особенности строения кристаллической структуры низкотемпературной  $\alpha$ -фазы селенида меди. Спектральная теория дифференциальных операторов и родственные проблемы. Международная научная конференция 24-28 июня 2003 г. Стерлитамак: Сборник трудов. Уфа: Изд-во «Гилем». 2003. - Т.3. - С. 284-287.
4. *Биккулова Н.Н., Ягафарова З.А., Акманова Г.Р., Курбангулов А.Р., Биккулова А.В.* Кристаллическая и зонная структура суперионного проводника нестехиометрического состава  $\text{Cu}_{1.85}\text{Te}$ . – Инженерная физика. – 2017. – №9. – С. 15–20.
5. *Ягафарова З.А., Биккулова Н.Н., Курбангулов А.Р.* Фазовые переходы и термодинамические параметры в структурно-разупорядоченном халькогениде меди  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ . – Инженерная физика. – 2017. – №9. – С. 27–32.
6. *Ягафарова З.А., Биккулова Н.Н., Нигматуллина Г.Р., Биккулова Л.В.* Фазовые соотношения в твердом электролите на основе теллурида меди // Фундаментальные исследования. 2016. - № 11. - С.968-974.