

С. В. ПОПОВА, Л. Г. ХВОСТАНЦЕВ, Л. И. БЕРГЕР

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА НЕКОТОРЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ ТИПА  $A^I B^{III} C_2^{VI}$**

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 20 V 1971)

Тройные соединения типа  $A^I B^{III} C_2^{VI}$  и  $A^{II} B^{IV} C_2^V$  обладают структурой типа халькопирита и являются структурными и электронными аналогами бинарных соединений типа  $A^{II} B^{VI}$  и  $A^{III} B^V$ . В работе (1) отмечено, что в ряду бинарных соединений наблюдается закономерное повышение их устойчивости под давлением (уменьшение давления полиморфного перехода с уменьшением в ряду соединений величины запрещенной зоны). Аналогичное поведение под давлением обнаружено и для соединений типа  $A^{II} B^{IV} C_2^V$ , которые претерпевают необратимые изменения, связанные с полиморфными переходами в структуру типа сфалерита или с разложением исходного соединения на бинарные соединения и элементы (2, 3, 4). Поэтому из ряда соединений типа  $A^I B^{III} C_2^{VI}$  в качестве объектов для изучения под давлением нами были выбраны:  $CuGaSe_2$  — соединение с большой шириной запрещенной зоны (1,6 эВ) и соединения  $CuInTe_2$  (0,95 эВ) и  $AgInTe_2$  (0,96 эВ) — с наименьшей шириной запрещенной зоны в ряду соединений этого класса. Исходные соединения были синтезированы в Институте химических реактивов и особо чистых веществ.

Эксперименты проводились при давлении от 10 до 120 кбар и температуре от комнатной до 1700°С на камере высокого давления, созданной в Институте физики высоких давлений АН СССР (3). Нагрев осуществлялся путем пропускания переменного тока через графитовый нагреватель, в который помещался контейнер из нитрида бора с исследуемым веществом. Образцы, полученные после опыта, изучались рентгеновским методом (фильтрованное медное излучение, камера РКД-57). Таким образом, примененная методика позволяла изучать необратимые превращения соединений, которые фиксируются методом закалки под давлением. В результате проведения экспериментов в области давления до 120 кбар и температуры до 1700° не найдено никаких необратимых изменений для соединения  $CuGaSe_2$ , тогда как соединения  $CuInTe_2$  и  $AgInTe_2$  оказываются неустойчивыми уже при сравнительно низком давлении и температуре.

Авторы работ (5, 6) на основании результатов, полученных при изучении поведения соединений  $CuInTe_2$  и  $AgInTe_2$  в области давления до 30 кбар и температуры до 700°, предположили, что эти соединения претерпевают необратимые полиморфные переходы в фазу высокого давления  $CuInTe_2$  (II) и  $AgInTe_2$  (II) со структурой типа NaCl ( $a = 6,12$  и  $a = 6,02$  Å соответственно). Рентгеновские данные и пикнометрическая плотность предполагаемых фаз высокого давления не приведены.

Устойчивость соединения  $CuInTe_2$  изучена нами в области давления от 10 до 120 кбар и температуры до 1200°. Рентгеновский анализ образцов, полученных после воздействия давления 20 и 28 кбар и температуры 620°, показал, что они представляют собой смесь из низкотемпературной гексагональной модификации соединения  $Cu_2Te$  (7), стр. 615), исходной тетрагональной формы соединения  $InTe$  (I) (8) и теллура.

Соединения  $Cu_2Te$  и  $InTe$  обладают несколькими модификациями. Для соединения  $InTe$  известна фаза высокого давления  $InTe$  (II), образу-

щаяся при давлении выше 30 кбар и температуре 300° (структура типа NaCl,  $a = 6,16 \text{ \AA}$  (<sup>9</sup>)). При нагреве в вакууме (60°) она переходит в промежуточную тетрагональную форму InTe (II'), а нагрев при более высокой температуре способствует образованию исходной формы InTe (I) (<sup>10</sup>). Изменение удельного объема при превращении InTe (I) → InTe (II) составляет 7,95%; InTe (II) → InTe (II') 2,9%.

Второй формой соединения Cu<sub>2</sub>Te является его высокотемпературная модификация со структурой типа NaCl ( $a = 6,11 \text{ \AA}$ ) (<sup>11</sup>). На дебаеграммах образцов, полученных после воздействия на CuInTe<sub>2</sub> давления от 30 до 100 кбар и температуры от 200 до 1100°, присутствуют в основном отражения высокотемпературной модификации Cu<sub>2</sub>Te и, в зависимости от  $P - T$ -условий, фазы высокого давления InTe (II) или InTe (II') и теллура. В некоторых случаях вместе с этими отражениями наблюдается система линий низкотемпературной фазы Cu<sub>2</sub>Te, что объясняется малой разницей между удельными объемами обеих модификаций (34,40 и 34,35 см<sup>3</sup>/моль) и возможностью их совместного образования. У исходных соединений Cu<sub>2</sub>Te и InTe (I) и у теллура в зависимости от условий проведения опыта наблюдается дифракционное расширение линий.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что соединение CuInTe<sub>2</sub> в условиях высокого давления и температуры претерпевает необратимое превращение, связанное с разложением на Cu<sub>2</sub>Te + 2InTe + Te, причем кристаллические структуры Cu<sub>2</sub>Te, InTe и теллура зависят от  $P - T$ -условий, при которых происходит это разложение. Теллур в условиях высокого давления имеет две обратимые фазы высокого давления, образующиеся при 44 и 69 кбар. Эти два превращения теллура сопровождаются уменьшением удельного объема на 5,5% и 6,16% (<sup>12</sup>).

Изменение удельного объема при разложении CuInTe<sub>2</sub> на соединения Cu<sub>2</sub>Te и InTe и теллур в исходных формах равно 7,5%, что соответствует плотности полученной смеси  $\rho_{\text{смеси}} = 6,59 \text{ г/см}^3$ . Максимальное изменение удельного объема, равное 13,05%, происходит при образовании под давлением высокотемпературной модификации Cu<sub>2</sub>Te, фазы высокого давления InTe(II) и обратной фазы высокого давления теллура, образующейся при давлении выше 69 кбар. В области давления от 44 до 69 кбар уменьшение удельного объема равно 12,96%. В области устойчивости исходной формы теллура (до 44 кбар) уменьшение удельного объема при разложении — 12,14% ( $\rho_{\text{смеси}} = 6,844 \text{ г/см}^3$ ). Эти данные находятся в разумном согласии с результатами пикнометрических измерений плотности образцов, полученных при разных  $P - T$ -условиях ( $\rho_{\text{плки}} = 6,48 \pm 0,2 \text{ г/см}^3$  при образовании исходного InTe (I) и  $\rho_{\text{плки}} = 6,56 \pm 0,2 \text{ г/см}^3$  при образовании фазы InTe (II)). Теллур при измерении плотности образцов обладает исходной структурой).

Высокотемпературная модификация соединения Cu<sub>2</sub>Te и фаза высокого давления InTe (II), кристаллизующиеся в структуре типа NaCl, обладают близкими по значению параметрами элементарных ячеек ( $a = 6,11$  и  $a = 6,16 \text{ \AA}$  соответственно), что приводит к совпадению на дебаеграммах их основных отражений. Основываясь на результатах работы (<sup>10</sup>), можно было ожидать, что при отжиге образцов, полученных после воздействия давления и температуры, произойдет переход InTe (II) → InTe (II') → InTe (I). Для отжига в вакууме были взяты образцы, полученные при давлении 63 кбар и 470°, на рентгенограммах которых наблюдается отмеченное выше совпадение отражений высокотемпературной фазы Cu<sub>2</sub>Te и фазы InTe (II). При отжиге образца (275°) в течение 7 час. фаза высокого давления InTe (II) полностью переходит в промежуточную тетрагональную форму InTe (II'). При нагреве образца до 345° в течение 4 час. образуется исходная модификация InTe (I). Высокотемпературная фаза Cu<sub>2</sub>Te не претерпевает при этом никаких изменений. При 450° происходит обратный синтез исходного соединения CuInTe<sub>2</sub> из смеси Cu<sub>2</sub>Te, 2InTe и теллура, полученной под давлением. Следует отметить, что при

отжиге образцов в очень узком интервале температуры (80—100°) соединение InTe вступает в реакцию с теллуридом и образуется соединение  $\text{In}_2\text{Te}_3$  (13). Таким образом, результаты отжигов также свидетельствуют, что при соответствующих  $P$ — $T$ -условиях исходное соединение  $\text{CuInTe}_2$  неустойчиво и претерпевает разложение, а не полиморфный переход, как сообщено в работе (6).

Соединение  $\text{AgInTe}_2$  неустойчиво при давлении выше 10 кбар и температуре выше 200° и претерпевает в разных областях  $P$ — $T$ -диаграммы

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий фазы высокого давления  $\text{AgTe}$  (II) со структурой типа NaCl ( $a = 6015 \text{ \AA}$ )

№№ п.п.	$I_{\text{набл}}$	$I_{\text{выч}}$	$d_{\text{набл}}$	$d_{\text{выч}}$	$hkl$
1	100	95	2,977	3,007	200
2	100	100	2,416	2,426	220
3	70	34	1,730	1,736	222
4	20	16	1,501	1,504	400
5	34	45	1,343	1,345	420
6	34	34	1,227	1,228	422
7	6	11	1,064	1,063	440
8	14	26	1,002	1,002	600/442
9	9	20	0,9512	0,9511	620
10	11	21	0,9070	0,9068	622
11	8	8	0,8688	0,8682	444
12	12	26	0,8352	0,8341	640
13	40	70	0,8047	0,8038	642

два различных вида разложения. В области давления от 10 до 100 кбар и температуры от 250 до 200° разложение  $\text{AgInTe}_2$  связано с образованием низкотемпературной формы соединения  $\text{Ag}_2\text{Te}$  (7, стр. 305), модификации InTe (II') и теллура. Учитывая, что теллур имеет две фазы высокого давления, изменение удельного объема при этом виде разложения будет различным по величине в разных областях давления. При давлении до 44 кбар — 13,76% ( $\rho_{\text{смеси}} = 6,96 \text{ г/см}^3$ ); в области давления от 44 до 69 кбар — 14,48% и при давлении выше 69 кбар — 14,57%. Пикнометрическая плотность полученной смеси  $\rho_{\text{плни}} = 6,39 \pm 0,2 \text{ г/см}^3$ .

В этой же области давления (10—100 кбар), но при температуре выше 250° происходит другой вид разложения соединения  $\text{AgInTe}_2$ . При этом образуются фаза высокого давления InTe (II) и неизвестная ранее фаза высокого давления  $\text{AgTe}$  (II) со структурой типа NaCl и параметром элементарной ячейки  $a = 6,015 \pm 0,005 \text{ \AA}$ . Интенсивности наблюдаемых отражений фазы высокого давления  $\text{AgTe}$  (II) находятся в согласии с расчетными (табл. 1). Уменьшение удельного объема при этом виде разложения  $\text{AgInTe}_2$  составляет 12,18%. Пикнометрическая плотность полученной смеси продуктов разложения равна  $6,5 \pm 0,2 \text{ г/см}^3$ , а расчетная —  $6,865 \text{ г/см}^3$ .

Так как изменения удельного объема при первом и втором виде разложения  $\text{AgInTe}_2$  близки по своим величинам (13,76—14,57% в одном случае и 12,18% в другом), то имеется довольно широкая область температуры (300—400°), где оба эти вида разложения сосуществуют. Количество продуктов каждого вида разложения зависит от условий проведения опыта.

Правильность сделанного вывода об образовании InTe (II) и фазы высокого давления  $\text{AgTe}$  (II) при разложении соединения  $\text{AgInTe}$  может быть подтверждена следующими данными. Проведен отжиг смеси продуктов разложения  $\text{AgInTe}$ , полученной под давлением. Для отжига были взяты образцы, полученные при давлении 15 и 65 кбар и температуре 380 и 560° соответственно. В результате нагрева образцов в вакууме при

210° в течение 1 часа фаза высокого давления  $\text{AgTe}$  (II) разлагается и образуется низкотемпературная форма соединения  $\text{Ag}_2\text{Te}$  с моноклинной структурой и теллур. Фаза высокого давления  $\text{InTe}$  (II) при этой температуре переходит в промежуточную форму  $\text{InTe}$  (II'). При дальнейшем нагреве образца исходная модификация  $\text{InTe}$  (I) не была получена, так как при 275° происходит обратный синтез исходного соединения  $\text{AgInTe}_2$  из смеси продуктов разложения. При отжиге образцов в вакууме при 80—100° из смеси ( $2\text{InTe} + \text{Te}$ ), как и при отжиге продуктов разложения соединения  $\text{CuInTe}_2$ , происходит синтез соединения  $\text{In}_2\text{Te}_3$ . Отражения этого соединения были приписаны авторами работы (6) модификации  $\text{AgInTe}_2$  (III), которая образуется, по их предположению, при нагреве фазы высокого давления  $\text{AgInTe}_2$  (II).

Фаза высокого давления  $\text{AgTe}$  (II) была получена также и из смеси элементов серебра и теллура состава 1:1 (20—60 кбар, 600—900°). При синтезе фазы высокого давления  $\text{AgTe}$  (II) образуется в небольшом количестве и соединение  $\text{Ag}_2\text{Te}$  в исходной форме и остается свободный теллур. Удельная плотность фазы  $\text{AgTe}$  (II) по расчету должна быть равна 7,19 г/см<sup>3</sup>. Из пикнометрических измерений плотности образцов, полученных после синтеза под давлением, была получена величина  $\rho = 7,18 \pm 0,2$  г/см<sup>3</sup>. При отжиге в вакууме синтезированной из элементов фазы  $\text{AgTe}$  (II) (160°, 7 час.) образуется теллур и соединение  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  (14). Различие в поведении при нагреве синтезированной фазы  $\text{AgTe}$  (II) и фазы  $\text{AgTe}$  (II), полученной при разложении  $\text{AgInTe}$ , связано, по-видимому, с некоторым отклонением состава синтезированной фазы от стехиометрического соотношения атомов.

В результате проведенных исследований установлено, что устойчивость соединений типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  под давлением подчиняется тем же закономерностям, которые существуют и для их бинарных аналогов — соединений типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ .

В заключение авторы приносят благодарность акад. Л. Ф. Верецагину и С. С. Кабалкиной за обсуждение результатов работы.

Институт физики высоких давлений  
Академии наук СССР  
П. о. Академгородок Моск. обл.

Поступило  
12 V 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. C. Jamieson, *Science*, **139**, № 3557, 845 (1963). <sup>2</sup> A. R. Storm, A. Jayaraman, J. H. Wernick, *J. Phys. Chem. Solid.*, **29**, 623 (1968). <sup>3</sup> Н. А. Горюнова, С. В. Попова, Л. Г. Хвостанцев, *ДАН*, **186**, № 3, 592 (1969). <sup>4</sup> Л. Г. Хвостанцев, С. В. Попова, Н. А. Горюнова, *ДАН*, **186**, № 6, 1365 (1969). <sup>5</sup> К.—J. Range, G. Engert, A. Weiss, *Zs. Naturforsch.*, **24b**, 813 (1969). <sup>6</sup> К.—J. Range, G. Engert, A. Weiss, *Solid State Commun.*, **7**, 1749 (1969). <sup>7</sup> W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, **4**, London, 1964. <sup>8</sup> K. Schubert, E. Dörre, M. Kluge, *Zs. Metallkunde*, **46**, 216 (1955). <sup>9</sup> M. D. Banus, R. E. Hanneman et al., *Science*, **142**, 662 (1963). <sup>10</sup> G. B. Sclar, L. C. Garrison, C. M. Schwartz, *Science*, **143**, 352 (1964). <sup>11</sup> M. Anderko, K. Schubert, *Zs. Metallkunde*, **45**, 371 (1954). <sup>12</sup> P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Sci.*, **81**, 233 (1952). <sup>13</sup> H. Hahn, W. Klingler, *Zs. anorg. Chem.*, **260**, 108 (1949). <sup>14</sup> R. M. Tompson et al., *Am. Min.*, **36**, 468 (1951).