

# Определение термодинамических параметров в областях фазовых переходов в $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$

© Ф.Ф. Алиев<sup>1</sup>, Г.А. Гасанов<sup>2</sup>, А.Г. Рзаева<sup>3</sup>, М.Б. Джафаров<sup>1</sup>, Г.М. Дамиров<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,  
AZ-1143 Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Академия Службы государственной безопасности им. Гейдара Алиева Азербайджанской Республики  
AZ-1029 Баку, Азербайджан

<sup>3</sup> Азербайджанский государственный педагогический университет,  
AZ-1000 Баку, Азербайджан

<sup>4</sup> Сумгаитский государственный университет,  
AZ-5008 Сумгаит, Азербайджан

E-mail: farzali@physics.ab.az.

(Получена 17 января 2017 г. Принята к печати 23 января 2017 г.)

Анализируются данные рентгенодифрактометрического и дифференциально-термического анализов (ДТА) в области фазовых переходов. Обнаружено, что низкотемпературная ромбическая  $\alpha$ -фаза в области температур 370–390 К переходит в гексагональную  $\beta$ -фазу, а в области температур 740–765 К в кубическую  $\gamma$ -фазу по схеме:  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta \xrightarrow{370-390 \text{ К}} \beta + \gamma \xrightarrow{740-765 \text{ К}} \gamma$ . По данным температурной зависимости дифференциального термического анализа выявлено, что  $\alpha \rightarrow \beta$ -переход сопровождается поглощением, а  $\beta \rightarrow \gamma$  выделением тепла. Установлено, что оба перехода являются разрешенными и относятся к реконструктивному типу. Выявлено, что оба перехода происходят во флуктуационном объеме  $\sim 10^{-20} \text{ см}^3$  и с температурными скоростями 0.11 и 0.08  $\text{К}^{-1}$ . Показано, что переход  $\alpha \rightarrow \gamma$  сопровождается последовательной сменой структур, проходящих через промежуточную  $\beta$ -фазу, являющуюся несоразмерной относительно  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз.

DOI: 10.21883/FTP.2018.01.45322.8519

## 1. Введение

При исследовании фазовых переходов (ФП) одним из важных аспектов является выявление взаимосвязи структурных и тепловых характеристик материала. Для определения этой связи необходимо исследовать физические свойства материала в температурной области ФП, позволяющие получить информацию о самом процессе ФП. Другой актуальный вопрос — определение распределения сосуществующих фаз в области ФП. Как известно, ФП, происходящие вследствие флуктуаций физического состояния вещества, обуславливают и все изменения физических свойств, происходящие в этой области. Феноменологическая теория размытых ФП [1] основывается на теории гетерофазовых флуктуаций, вводится функция включения фаз  $L$ , характеризующая распределение сосуществующих фаз в области ФП и ее производная по температуре  $dL/dT$  (температурная скорость ФП). По существу функцией  $L$  можно определить изменение всех термодинамических параметров системы, происходящих в области ФП.

Различные твердые растворы, обладающие высокими значениями термоэффективности [2,3] были получены замещением атомов меди атомами различных металлов в халкогенидах типа  $\text{Cu}_2\text{X}$  (где,  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). Во-первых, следует отметить, что  $\text{Cu}_2\text{S}$  имеет три полиморфические модификации [4,5]: первая — орторомбическая  $\alpha$ -модификация, которая стабильна до 376.5 К и имеет элементарную ячейку с параметрами  $a = 14.90 \text{ \AA}$ ,  $b = 27.28 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.41 \text{ \AA}$  (пр. гр.  $A_{2m}2$ ); вторая — гекса-

гональная  $\beta$ -модификация, которая стабильна в области 376.5–708 К и имеет элементарную ячейку с параметрами  $a = 3.89 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.68 \text{ \AA}$ ; третья — кубическая модификация с периодом решетки  $a = 14.90 \text{ \AA}$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ), которая существует при температурах выше 780 К. Согласно [6], орторомбическая модификация имеет элементарную ячейку с параметрами  $a = 11.80 \text{ \AA}$ ,  $b = 27.20 \text{ \AA}$ ,  $c = 22.70 \text{ \AA}$ . В работе [7] указано, что  $\text{Cu}_2\text{S}$  при комнатной температуре имеет моноклинную решетку с параметрами  $a = 15.246 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.884 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.494 \text{ \AA}$  и  $\beta = 116^\circ 35'$  (пр. гр.  $P2_1/c$ ). В свете вышеизложенного представляет интерес синтезировать твердый раствор  $\text{Cu}_{2-x}\text{M}_x\text{S}$  (где,  $\text{M} = \text{Ni}$ ,  $x = 0.05$ ) и исследовать его структуру в широкой области температур.

Одним из характерных материалов, обладающих ФП, является твердый раствор  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}$ . Проанализированы рентгенодифрактометрические и термодинамические параметры материала при ФП. Изучение различных структурных характеристик, взаимодействующих модификаций до ФП и в процессе ФП даст возможность выявить механизм их превращений.

## 2. Получение образцов $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$

Для синтеза  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$  использованы исходные элементы следующей чистоты: Cu — 99.998, Ni — 99.90 и S особой чистоты. Кварцевая ампула заполнялась исходными веществами в количествах, необходимых для данного состава. Ампула эвакуировалась до давления

0.193 Па. Синтез проводился в интервале температур 800–1150°C. Для гомогенизации синтезированный образец в течение 100 ч отжигался при температуре 800°C. Для получения монокристаллических образцов  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$  была выбрана комбинация методов медленного охлаждения и метода Бриджмена.

### 3. Экспериментальная часть

Рентгенографические исследования проведены на порошковом дифрактометре типа D8ADVANCE фирмы „Bruker“ при режиме трубки 40 кВ, 40 мА (излучение  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) в интервале температур  $300 < T < 1400 \text{ K}$  с использованием температурной камеры ТТК 450.

Дифракционные отражения записывались в интервале углов  $0 \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . Идентификация данных, полученных при исследовании образцов низкотемпературной модификации, проведена по программе TOPAS. Кристаллографические параметры уточнены по программе EVA. Полученные результаты представлены в таблицах 1–3.

Расчет (см. табл. 1–3) показывает, что  $\alpha$ -фаза при комнатной температуре имеет ромбическую решетку с параметрами  $a = 26.50 \text{ \AA}$ ,  $b = 15.39 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.85 \text{ \AA}$  и пространственную группу (пр.гр.  $Abm2$ ). При температуре  $T = (379 \pm 2) \text{ K}$  она превращается в гексагональную  $\beta$ -фазу с параметрами  $a = 3.96 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.78 \text{ \AA}$ , пр.гр.  $P63/mmc$ , а при  $(750 \pm 2) \text{ K}$  переходит в кубическую  $\gamma$ -фазу с модификацией периодом  $a = 5.788$  и пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ .

При охлаждении образца до температуры  $T = 750 \text{ K}$  число дифракционных отражений от  $g$ -фазы остается неизменным. При температуре  $T = 730 \text{ K}$  образец становится двухфазным:  $\sim 60\%$  кубическим,  $\sim 30\%$  гексагональным. Только при температуре  $T=710\text{K}$  происходит полное  $\gamma \rightarrow \beta$  превращение. При дальнейшей понижении температуры до  $T = 450 \text{ K}$   $\beta$ -фаза переходит в гексагональную модификацию и в интервале темпе-

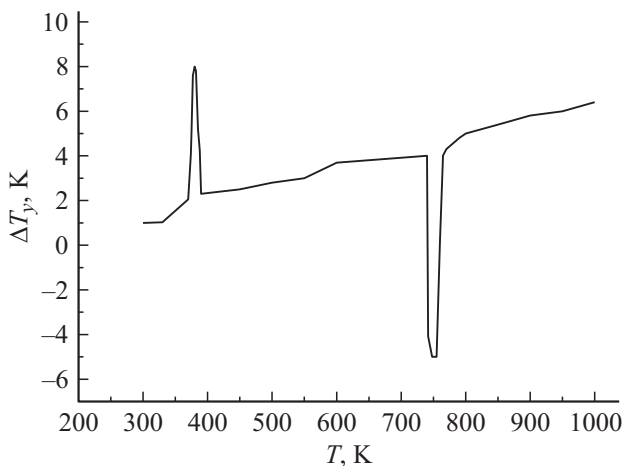


Рис. 1. Температурная зависимость  $\Delta T_\gamma$  в  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$ .

Таблица 1. Расчет дифрактограммы  $\alpha$ -модификации  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$  при  $T = 300 \text{ K}$

$d, \text{ \AA}$	$I$	$hkl$	$d, \text{ \AA}$	$I$	$hkl$	$d, \text{ \AA}$	$I$	$hkl$
4.243	6	222	2.659	25	224	1.949	30	116
3.73	20	242	2.609	16	353	1.908	14	662
$d, \text{ \AA}$	$I$	$hkl$	$d, \text{ \AA}$	$I$	$hkl$	$d, \text{ \AA}$	$I$	$hkl$
3.59	16	302	2.555	12	413	1.892	12	216
3.41	6	203	2.524	40	423	1.876	90	2140
3.31	25	180	2.469	45	433	1.797	14	593
3.27	25	420	2.396	85	1111	1.787	14	691
3.18	40	262	2.325	40	174	1.704	35	406
3.15	30	421	2.237	25	205	1.657	12	286
3.051	20	243	2.207	30	225	1.632	10	605
2.942	45	091	2.117	12	444	1.528	25	486
2.873	16	191	2.093	10	194	1.361	10	686
2.755	16	134	2.005	14	345			
2.718	55	044	1.977	100	2131			

Таблица 2. Расчет дифрактограммы  $\beta$ -модификации  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$  при  $T = 379 \text{ K}$

$d, \text{ \AA}$	$I$	$hkl$	$d, \text{ \AA}$	$I$	$hkl$
3.388	5	002	1.361	2	203
3.055	9	101	1.296	3	210
2.401	88	102	1.281	11	114
1.9805	100	110	1.273	4	211
1.875	98	103	1.143	2	300
1.706	45	200	1.122	3	213
$d, \text{ \AA}$	$I$	$hkl$	$d, \text{ \AA}$	$I$	$hkl$
1.689	9	004	1.120	3	006
1.661	10	201	1.082	5	302
1.527	6	202	0.975	2	116
1.509	3	104	0.949	2	222

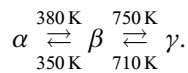
Таблица 3. Расчет дифрактограммы  $\gamma$ -модификации  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$  при  $T = 756 \text{ K}$

$d, \text{ \AA}$	$I$	$hkl$
3.345	45	111
2.894	18	200
2.048	10	220
1.746	25	311
1.672	100	222
1.1139	35	333

ратур 440–460 K одновременно существуют две фазы:  $\sim 79\%$  гексагональная и  $\sim 20\%$  ромбическая. Только при  $T = 350 \text{ K}$  все дифракционные отражения ромбической  $\alpha$ -модификации полностью восстанавливаются.

Итак, рентгенографическим методом выявлено, что в образце  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$  в интервале температур 300–1400 K ФП носят энантиотропный характер и про-

исходят по следующей схеме:



В исследуемом образце для выявления корреляции между рентгеноструктурными данными и тепловыми процессами проведены также аналогичные исследования методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на приборе Perkin Elmer Sinintltaneons Thermal Analgiyzer, STA 600 (США). Образец нагревался со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ . В качестве рабочего газа взят азот и его скорость составляла 20 мл/мин.

На основе ДТА выявлено, что в образце  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$  в интервале температур 370–390 К происходит поглощение, а при 740–775 К — выделение тепла (рис. 1).

#### 4. Методика определения термодинамических параметров в области фазовых переходов

В последние 50 лет сильно развивалась теория физики размытых фазовых переходов [1,8–10]. В этих работах анализируется сосуществование каждой из фаз в области фазового перехода. Для выявления закономерности распределения массы в зависимости от температуры была использована функция включения  $L(T)$  из теории размытых ФП конденсированных сред. Обозначив термодинамические потенциалы для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз через  $\Phi_\alpha$  и  $\Phi_\beta$ , для области сосуществования фаз напишем

$$\Phi(T) = \Phi_\alpha(T) - \Delta\Phi(T)L(T), \quad (1)$$

где  $\Delta\Phi(T) = \Phi_\beta(T) - \Phi_\alpha(T)$ . Согласно теории размытых фазовых переходов (РФП), для функции включения имеет выражение [9]

$$L(T) = \{1 + \exp[a_0(T - T_0)]\}^{-1}, \quad (2)$$

где постоянная  $a_0$ , характеризующая степень размытия ФП, зависит от объема возможных фазовых флуктуаций, энергии и температуры ФП. Если учесть закон распределения масс от зависимости температуры в области ФП, тогда функция включения имеет вид

$$L(T) = \frac{m_\beta(T)}{m_\alpha(T) + m_\beta(T)} = \left[1 + \frac{m_\alpha}{m_\beta}(T)\right]^{-1}, \quad (3)$$

где  $m_\alpha$  и  $m_\beta$  — массы  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы.

Из температурной зависимости  $\ln(m_\beta/m_\beta(T))$  можно определить температуру  $T_0$ , где массы обеих фаз количественно равны. Из формулы (2) и (3) получим

$$a_0 = \frac{1}{T_0 - T} \ln\left(\frac{m_\alpha}{m_\beta}\right). \quad (4)$$

Если  $a_0$  — некоторая постоянная, то множитель  $\ln\left(\frac{m_\alpha}{m_\beta}\right)$  должен быть линейной функцией температурной

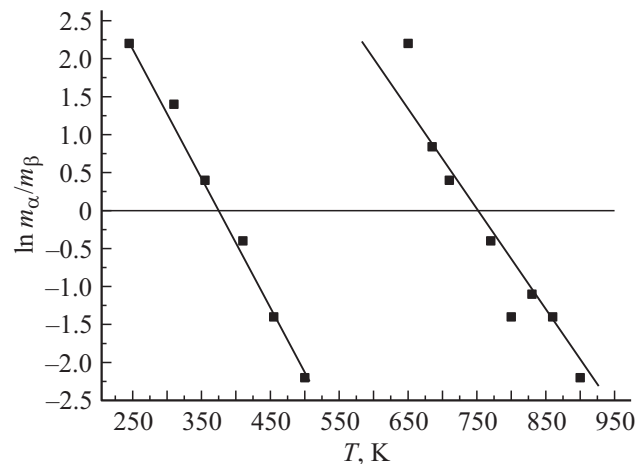


Рис. 2. Температурные зависимости распределения масс  $\ln m_\alpha/m_\beta$  при фазовых переходах в  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$ .

разности  $(T_0 - T)$  (рис. 2). Авторы [9] делали попытки определения этой функции на основе рентгеноструктурного анализа твердого тела. Они предполагали, что в узкой области сосуществования фаз температурное изменение интенсивностей рентгеновских отражений обусловлено количественным изменением фаз. Подобно этому  $L(T)$  также можно определить по данным  $\Delta T_y(T)$ .

Для этого необходимо в области перехода добиться линейного изменения  $\ln\left(\frac{m_\alpha}{m_\beta}\right)$  от температуры. Тогда для всего перехода интервал температур  $\Delta T$  можно разбить на равные промежутки и соответствующие значения исследуемых эффектов отнести к предполагаемым фазам, например,

$$\Delta T_y = \Delta T_{y,\alpha} \left(1 - \frac{m_\beta}{m_\alpha}\right) + \Delta T_{y,\beta} \left(\frac{m_\beta}{m_\alpha}\right).$$

На рис. 2 представлены температурные зависимости  $\ln y(T) = \ln\left(\frac{m_\beta}{m_\alpha}\right)$ , где соответствующие массы определены из данных

$$\Delta T_y \propto \left(\frac{m_\beta}{m_\alpha}\right) (m_\alpha \sim \Delta T_y; m_\beta \sim \Delta T_{y,\beta}).$$

По точке пересечения прямой с осью абсцисс определены условные температуры  $T_0$  обнаруженных ФП, где обе массы равны. Прямые на этой зависимости описываются выражением  $y = \exp[-a_0(T - T_0)]$ , где значения  $a_0$ , определенные из наклона прямых, являются температурной постоянной перехода. Во всех координатах прямые охватывают почти весь интервал ФП, что указывает на справедливость использованной методики — определения закона распределения массы от зависимости температуры, как  $m_\beta/m_\alpha(T)$ .

По данным  $a_0$  и  $T_0$  формулы (2) определены функции включения  $L(T)$  и ее производные по тем-

**Таблица 4.** Термодинамические параметры  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$  в области фазовых переходов

Переход	$T_0$ , К	$a_0$ , $\text{K}^{-1}$	$Q$ , кал/г	$V_{\text{ph}}$ , $\text{cm}^3$	$\Delta H$ , кал/моль	$E_a$ , эВ	$B$ , эВ	$\Delta S$ , кал/моль · К	$C_p$ , кал/моль · К
$\alpha \rightarrow \beta$	380	0.44	34.8	4.6	764	0.18	-0.10	2.01	100.1
$\beta \rightarrow \gamma$	750	0.32	6.0	2.4	958	0.14	-0.06	1.28	92.6

пературе  $dL/dT$ .

$$\frac{dL}{dT} = \frac{a_0}{2} \frac{1}{1 + \text{ch}[a_0(T - T_0)]}, \quad (5)$$

выражающие температурные скорости фазового перехода. С помощью функции включения можно определить характер поведения и величину скачка различных термодинамических величин в области ФП.

Согласно теории гетерофазовых флуктуаций [8,9], постоянная  $a_0$  также определяется как  $a_0 = V_{\text{ph}0}Q \cdot k^{-1}T_0^{-2}$ , где  $V_{\text{ph}0}$  — объем фазовой флуктуации,  $Q$  — количество выделения (или поглощения) тепла. Здесь величину  $V_{\text{ph}0}$  можно рассматривать как минимальный объем, в котором происходит четкий ФП, или как объем частицы новой фазы внутри старой. Температурную зависимость  $V_{\text{ph}}(T)$  можно определить по формуле [11]

$$V_{\text{ph}}(T) = \frac{kT_0^2 a_0}{Q} \frac{a_0}{2} \frac{1}{1 + \text{ch}[-a_0(T - T_0)]}, \quad (6)$$

Одни из важных термодинамических параметров характеризующих ФП, — энтропия превращения и удельная теплоемкость в условной точке  $T_0$  могут быть определены из соотношения [12]

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_1 + \Delta S L, \quad (7)$$

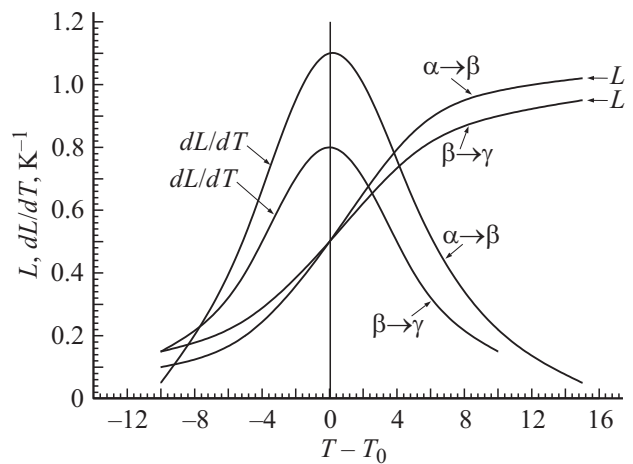
$$C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} = C_{p1} + \Delta C_p L + T \Delta S \frac{dL}{dT}, \quad (8)$$

где  $S_1$  и  $C_{p1}$  — энтропия и удельная теплоемкость до начала ФП,  $\Delta S$  — энтропия превращения. Здесь,  $\Delta C_p$  вычисляется по данным  $Q$ ,  $\Delta T$ ,  $m$  ( $\Delta C_p = Q/m\Delta T_1$ ), где для поглощения  $\Delta T_1 = T_{\text{fin}} - (T_{\text{pri}} + vt)$ , а для выделения тепла  $\Delta T_1 = T_{\text{fin}} - (T_{\text{pri}} - vt)$ ,  $v$  — скорость нагревания (или охлаждения),  $t$  — время превращения. Изменение энтропии в области ФП может быть определено из соотношения  $\Delta S = \Delta H/T_0$ . Изменение энтальпии  $\Delta H$  при ФП приравнивается к количеству тепла на один моль, вычисленному на основе ДТА в единицах кал/г (см. табл. 4).

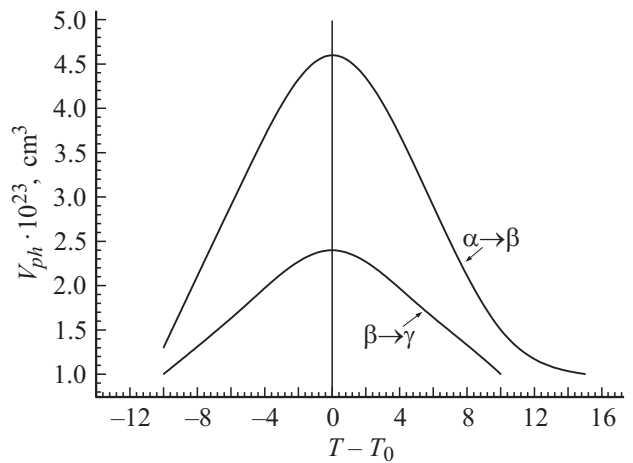
Известно, что температурная зависимость удельной теплоемкости в области ФП определяется по формуле [11]

$$C_p = C_{p1} + \frac{a_0 Q}{2m} \frac{1}{1 + \text{ch}[\alpha_0(T - T_0)]}. \quad (9)$$

Идентичный расчет также проведен для  $\beta \rightarrow \gamma$ -перехода. Полученные данные представлены на рис. 2–4 и в табл. 4.



**Рис. 3.** Температурные зависимости функции включения  $L$  и ее производной  $dL/dT$  при фазовых переходах в  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$ .



**Рис. 4.** Температурные зависимости флуктуации  $V_{\text{ph}}$  при фазовых переходах в  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$ .

## 5. Интерпретация результатов

Известно, что структуры могут переходить одна в другую двумя способами. Если эти фазы обладают низкими симметриями, то переход должен происходить почти без искажения симметрии кристалла [13], при которой изменение внутренней энергии должно удовлетворять условию  $\Delta S/R > \ln 2$  ( $R$  — универсальная газовая постоянная) [12]. Такие переходы принято называть ФП реконструктивного типа.

Как показано в табл. 1–3, в  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$  симметрии, обнаруженные в каждой фазе, сильно отличаются друг от друга. По длине химической связи  $\text{CuX}$  (где  $X$  — S, Se, Te) [14]  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ -переходы преимущественно изменяются следующим образом: ковалентная  $\rightarrow$  ковалентно-ионная  $\rightarrow$  ионная. Следовательно, в образце  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$  симметрия и химические связи для каждого из трех фаз сильно отличаются, и эти переходы удовлетворяют условию  $\Delta S/R > \ln 2$  (см. табл. 4), так как эти переходы относятся к переходам реконструктивного типа. Из табл. 4 видно, что в  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$  изменение термодинамических параметров  $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода намного меньше, чем при переходе  $\beta \rightarrow \gamma$ .

Это означает, что объем или же плотность кристалла в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах относительно ближе, чем в  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазах. Поэтому при  $\alpha \rightarrow \beta$  переходе поглощается меньше тепла, чем выделяется при  $\beta \rightarrow \gamma$ . Это свидетельствует о том, что увеличивается внутренняя энергия, заключенная в структуре между атомами в решетках, затраченная на построение симметрии при переходах  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ .

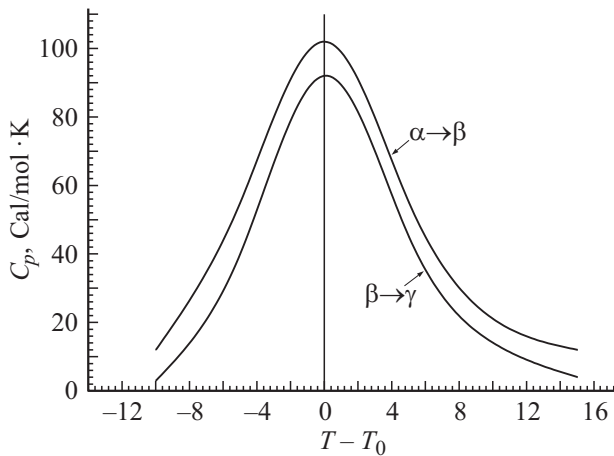
Из перечисленных факторов вытекает, что в  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$  без разрыва существующих связей не могут происходить переходы  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ . Данный факт также проявляет себя при изменении  $dL/dT$ , так как для обоих переходов он меньше единицы. Как известно из [13], температурная скорость зависит от энергии активации ( $E_a$ ) ФП, где она определялась непосредственно из ДТА исследуемого вещества по формуле  $E_a = RT_{\text{пр}}^2/vt$ , которая необходимо, для того чтобы переход стал разрешенным или неразрешенным [13]. Само разрешение перехода зависит от значения  $B$  (высота энергетического барьера) [13]. Если  $B > E_a$  переход неразрешен, а в случае  $B < E_a$  переход становится разрешенным. В случае  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$   $B$  можно оценить следующим образом: так как для обеих фаз удовлетворяется отношение  $N_\alpha \propto \Delta H_\alpha$ ,  $N'_\alpha \propto \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ , где  $N_\alpha$  — концентрация атомов в  $\alpha$ -фазе,  $N'_\alpha$  — концентрация атомов, имеющих энергии, достаточные для преодоления энергетического барьера  $B$ , следовательно,  $N'_\alpha = N_\alpha \exp(-B/kT)$ . Учтя данное предположение, получим отношение  $N_\alpha/N'_\alpha \propto \Delta H_\alpha/\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ . Тогда можно определить  $B$ , т.е.  $B = kT \ln \frac{\Delta H_\alpha}{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}$ , значение  $\Delta H_\alpha$  до ФП взято из [16] (где  $\Delta H_\alpha = 17.2$  ккал/моль и  $S_\alpha = 25.5$  кал/моль  $\cdot$  К). Подобные расчеты приведены и для  $\beta \rightarrow \gamma$ -перехода. Полученные значения для  $B$  даны в табл. 4. Как видно из таблицы, для обоих ФП  $B < E_a$ , т.е. оба перехода являются разрешенными.

Можно предположить, что энергия  $B$  также является причиной образования несоответственной фазы. По данным рентгеноструктурного анализа видно, что при цикле  $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$  возникает температурный гистерезис. Обычно температурный гистерезис связан с наличием несоответственной новой фазы в старой фазе [16,17]. Роль несоответственности при переходах связана с возможностью закрепления волны пространственной модуляции несоответственной фазы на неоднородностях кристалла, хотя

определенный вклад в закрепление вносит и дискретность решетки [17]. Это приводит к размытым ФП, которые обуславливаются запаздыванием превращения выше приведенной структуры и ее свойств в несоответственной фазе с изменением температуры. Как видно из табл. 1–3, отношения постоянных структуры в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах (также в  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазах) являются иррациональными. Эта дает основания сказать, что переход  $\alpha \rightarrow \gamma$  сопровождается последовательной сменой структур, проходящих через промежуточную  $\beta$ -фазу, являющуюся несоответственной структурой по отношению к структуре  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы.

Одним из ключевых вопросов физики фазовых превращений является флуктуация физического состояния, возникающая при ФП. Считаем, что проведение расчетов объема флуктуации и ее распределение в области ФП могут быть полезными для исследования ФП в  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$ . С этой точки зрения нами были построены температурные зависимости  $V_{\text{ph}}$  для переходов  $\alpha \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \gamma$  (рис. 4). Как видно из рисунка, для обоих переходов объем флуктуации достигает максимума в точке  $T_0$  и асимптотично убывает по мере отдаления  $T$  от  $T_0$ . В качестве источников, вызывающих флуктуации в кристалле  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$  принимали температурные неоднородности. Из зависимости  $V_{\text{ph}}(T)$  видно, что минимальный объем зародыша, играющего роль неоднородности,  $\alpha$ -фазы внутри  $\beta$ -фазы больше, чем  $\beta$ -фазы внутри  $\gamma$ -фазы. Следует отметить, что изменения внутренней энергии кристалла по мере включения зародышей  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу и  $\beta$ -фазы в  $\gamma$ -фазу приводят к температурной неоднородности, так как причиной неоднородности является поликристаллическая структура кристалла. Причиной поликристалличности является сильное отличие структур в  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазах, так как при наличии  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазе и  $\beta$ -фазы в  $\gamma$ -фазе возникает поликристалличность в  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$ .

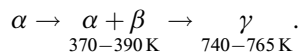
Другим важным термодинамическим параметром, характеризующим тепловой эффект, является удельная теплоемкость материала. Из табл. 4 видно, что значения  $Q$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta H$  в точке  $T_0$  сильно отличаются от нуля, что указывает на их принадлежность к ФП I рода. При ФП I рода температурная зависимость удельной теплоемкости должно изменяться скачкообразно. Как видно из рис. 5,  $C_p(T)$  качественно напоминает зависимость  $\Delta T_y$  (рис. 1). В области  $\alpha \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \gamma$ -переходов  $C_p(T)$  проходит через пороговый максимум (рис. 5). Причину этого явления можно объяснить следующим образом: как видно из табл. 4, в обоих ФП при точке  $T_0$  объем фазовой флуктуации в получает оценку в порядке объема элементарной ячейки, т.е.  $\approx 10^{-20}$  см<sup>3</sup>. Эта дает основание предположить, что в начале, переход происходит в одной элементарной ячейке кристалла. За счет изменения тепловых колебаний угла связей, приводящих к образованию локальной тепловой энергии, происходит изменение этой энергии с температурой. С ростом температуры число таких обращенных областей возрастает быстро, и каждое локальное обращение способствует обращению соседних участков. При достижении температуры  $T_0$  все углы кристалла должны колебаться с



**Рис. 5.** Температурные зависимости удельной теплоемкости  $C_p$  при фазовых переходах в  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$ .

равными амплитудами (идет синхронизация колебаний узлов), благодаря чему передача энергии от одной стороны к другой не происходит. В итоге при  $T = T_0$   $C_p(T)$  должен иметь разрыв, т.е. на зависимости  $C_p(T)$  в точке  $T_0$  должна появляться сингулярность. Однако в эксперименте  $C_p(T)$  доходит до конечного значения. Причиной данного процесса являются флуктуации, образующиеся в следующих случаях: 1) образование зародышей новой фазы в старой фазе; 2) образование микроструктуры высокотемпературной  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы при  $\alpha \rightarrow \beta$ - и  $\beta \rightarrow \gamma$ -переходах; 3) образование неоднородностей кристалла и т.д. Каждый из перечисленных факторов могут являться причинами тепловых флуктуаций, приводящих к конечному значению  $C_p(T)$  при  $T_0$ . При температурах  $T > T_0$  начинается обратный процесс, приводящий к уменьшению  $C_p(T)$ . Подобные анализы приведены в работе [8], где автор показал, что величина температурной флуктуации в областях ФП определяется радиусом корреляции.

Эти данные позволяют заключить, что экстремумы на  $\Delta T_y(T)$  полностью напоминают аналогичную зависимость  $C_p(T)$ . Из данных  $\Delta T_y(T)$  и  $C_p(T)$  также следует, что в  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$  ФП  $\alpha \rightarrow \gamma$  сопровождается ФП  $\alpha \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \gamma$ , и они происходят по схеме



Температуры ФП  $T_0$ , определяющиеся из данных рентгеноструктурного анализа, чуть смещены в область низких температур по сравнению с данными, определяющимися по  $\Delta T_y(T)$ . Причиной тому могут быть тепловые флуктуации.

Интересные результаты, имеющие аналогию с нашими данными, получены в [18], где на основе калориметрических исследований  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  установлено, что в стехиометрическом  $\text{Cu}_2\text{Se}$  ФП при 414 К имеет резкий переход  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \beta$ , близкий по характеру к изотермическому ФП (I рода). По мере возрастания  $x$  пики ФП

$\alpha \rightarrow \beta$  размываются, температура перехода уменьшается до 291 К (при  $x = 0.3$ ). Начиная с  $x = 0.17-0.3$  на кривых дифференциального сканирующего калориметра (ДСК), кроме тепловых эффектов эвтектоидного превращения, наблюдается и эндотермический эффект (при 189 К), который при увеличении скорости охлаждения  $v_{\text{cool}}$  до 5 К/мин возрастает по абсолютной величине и смещается в сторону высоких температур (257 К), т.е. происходит почти перед  $\alpha \rightarrow \beta$ -переходом, а при уменьшении  $v_{\text{cool}}$  до 0.2 К/мин вовсе исчезает. Эти переходы авторы связывают с неполным происхождением эвтектоидного превращения. Резюмируя полученные результаты, авторы заключают, что переход в состояние суперионной проводимости (СИП) в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  является сложным превращением эвтектического типа. Появление СИП в  $\beta$ -фазе обусловлено разупорядочением катионной подрешетки соединения. Теоретически показано [19], что в суперионном состоянии, когда катионная решетка полностью разупорядочена, ФП переходу может предшествовать частичное упорядочение.

Известно, что все соединения типа  $\text{CuX}$  (где X — S, Se, Te) и твердые растворы, полученные на их основе, такие как  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{X}$ , относятся к числу СИП [19] и, в частности, в  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$ . Межузельные ионы Cu обладают большой подвижностью и они могут упорядочиваться до температуры ФП, причем небольшой избыток Cu ускоряет этот процесс.

## 6. Заключение

Весь комплекс экспериментальных исследований  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$  позволяет сделать вывод о том, что переход  $\alpha \rightarrow \gamma$  сопровождается последовательной сменой структур, проходящих через промежуточную  $\beta$ -фазу, где  $\beta$ -фаза является несоразмерной по отношению к  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазам. Считаем, что определение распределения отношения массы обеих структур и минимального объема флуктуации в ФП и их температурных зависимостей в области каждого обнаруженного ФП могут дать полезные сведения для исследования ФП в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Ni}_x\text{S}$  в целом. По мере отдаления от ФП в кристалле  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$  в качестве источников, вызывающих флуктуацию состояния фаз в области их сосуществования, являются температурные неоднородности, образующиеся за счет изменения внутренней энергии кристалла, а также неоднородности, обусловленные сильным различием структур  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз и появлением в связи с этим поликристалличности в новых фазах  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{S}$  в низкотемпературной области.

## Список литературы

- [1] Б.Н. Ролов. *Размытые фазовые переходы* (Рига, Зинатне, 1972).
- [2] L. Cuangminq, T. Schulmeyer, J. Brotz, A. Klein, W. Jaedermann. *Thin Sol. Films*, **431**, 472 (2003).
- [3] T. Howard, Jr. Evans. *Z. Kristallogr.*, **150**, 299 (1979).

- [4] S. Djurle. Acta Chem. Scand., **12** (7), 1415 (1958).  
 [5] E.H. Roseboom. Econom. Geol., **64**, 641 (1966).  
 [6] N. Alsen. Ged. Forening. i Stokholm. Forhand, **59**, 111 (1931).  
 [7] T. Howard, Jr. Evams. Z. Kristallogr., 150/299 (1979).  
 [8] Б.Н. Ролов. *Физические свойства размытых фазовых переходов* (Рига, РГУ, 1974).  
 [9] Б.Н. Ролов. Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук, **4**, 33 (1983).  
 [10] К.П. Мамедов, М.Ф. Гаджиев, З.Д. Нуриева. ДАН СССР, **231** (1), 94 (1976).  
 [11] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. ФТП, **42** (4), 404 (2006).  
 [12] Ф.Ф. Алиев, М.Б. Джафаров, А.А. Саддинова. ФТТ, **52** (10), 2019 (2010).  
 [13] М.Дж. Бюргер. Кристаллография, **16** (6), 1084 (1971).  
 [14] A.F. Wells. *Structural inorganic chemistry* (Oxford, Clarendon Press, 1986).  
 [15] Н.А. Алиева, К.А. Аскерова, С.Д. Багирова, И.Я. Алиев, З.И. Сулейманов, Ф.М. Мустафасв, А.С. Аббасов. ДАН Азерб., **4** (3–4), 92 (1999).  
 [16] R.A. Abbasov. Rep. Prog. Phys., **45**, 587 (1982).  
 [17] J.P. Jamet. Phase Trans., **11**, 335 (1988).  
 [18] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, М.А. Коржуев, Г.К. Доменский, О.А. Теплов. ФТТ, **25** (10), 2911 (1983).  
 [19] Ю.Я. Гуревич, Г.В. Резник, Ю.И. Харкац. ФТТ, **20** (6), 1661 (1978).

Редактор Г.А. Оганесян

## Determination of thermodynamic parameters at the phase transition regions in $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.005}\text{S}$

F.F. Aliev<sup>1</sup>, H.A. Hasanov<sup>2</sup>, A.Q. Rzaeva<sup>3</sup>,  
M.B. Jafarov<sup>1</sup>, G.M. Damirov<sup>1,4</sup>

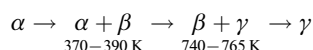
<sup>1</sup> Institute of Physics National Academy of Sciences,  
AZ-1143 Baku, Azerbaijan

<sup>2</sup> Azarbaijan Academy of State Security Service  
named after Heydar Aliyev,  
AZ-1029 Baku, Azerbaijan

<sup>3</sup> Azerbaijan State Pedagogical University,  
AZ-1000 Baku, Azerbaijan

<sup>4</sup> Sumgait State University,  
AZ-5008 Sumgait, Azerbaijan

**Abstract** X-ray diffractometric and differential thermal analysis (DTA) data in phase transitions region in  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.005}\text{S}$  have been analysed. DTA revealed that the low temperature rhombic  $\alpha$ -phase in  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{0.005}\text{S}$  transfers into the hexagonal  $\beta$ -phase in the temperature range of 370–390 K and it transfers to the cubic  $\gamma$ -phase in the temperature range of 740–765 K with the scheme:



By differential thermal analysis data it has been established that  $\alpha \rightarrow \beta$  transition is accompanied by absorption whereas  $\beta \rightarrow \gamma$  transition is by heat exudation. It has been revealed that both transitions are allowed transitions; they relate to the reconstructive type, and take place in the fluctuation volume of approximately  $10^{-20} \text{ cm}^3$  with temperature rates of 0.11 and 0.08  $\text{K}^{-1}$ . Study showed that  $\alpha \rightarrow \gamma$  transition is accompanied by the sequent change in structures passing through the intermediate  $\beta$ -phase which is disproportionate to  $\alpha$ - and  $\beta$ -phases.