



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
Iyun
June 2005
Июнь

№70
səhifə
page 253-259
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_{1+x}\text{Se}$ ($x=0, 0.4, 0.5$).

АСАДОВ Ю.Г., БАЙКУЛОВ Р.Б., ГАМИДОВА С.С., АЛИЕВ Ю.И.

*Институт Физики НАН Азербайджана,
г. Баку пр. Джавида 33
AZ-1143, physic@physics.ab.az*

Синтезированы составы $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_{1+x}\text{Se}$ ($x=0, 0.4, 0.5$) и методом Бриджмена выращены Полиморфные превращения в этих кристаллах исследовались высокотемпературным дифрактометрическим методом. Показано, что кристаллы CuAgSe при комнатной температуре имеют орторомбическую структуру которая при 504 К превращается в ГЦК фазу. Изменение соотношения катионов (составы $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$) приводит к тому, что при комнатной температуре кристаллы двухфазные и состоят из CuAgSe и Ag_2Se . Обе фазы одновременно при 540 К и 504 К соответственно превращаются в ГЦК фазу.

Кристаллы бинарных соединений Cu_2Se и Ag_2Se при повышении температуры претерпевают полиморфные превращения. Монокристаллы Cu_2Se при комнатной температуре имеют орторомбическую структуру с параметром решетки $a=4.118 \text{ \AA}$, $b=7.028 \text{ \AA}$, $c=20.360 \text{ \AA}$, $Z=12$, $\rho_x=7.49 \text{ г/см}^3$ [1]. При 407 К орторомбическая модификация превращается в ГЦК модификацию с параметром решетки $a=5.840 \text{ \AA}$ [2].

Монокристаллы Ag_2Se при комнатной температуре имеют также орторомбическую структуру с параметрами решетки $a=4.333 \text{ \AA}$, $b=7.062 \text{ \AA}$, $c=7.764 \text{ \AA}$, $Z=4$, $\rho_x=8.148 \text{ г/см}^3$ [3]. При 430 К орторомбическая модификация превращается в ОЦК модификацию с параметром решетки $a=4.978 \text{ \AA}$, $Z=2$, $\rho_x=7.885 \text{ г/см}^3$. В этих кристаллах полиморфные превращения происходят обратимо и по типу монокристалл-монокристалл [4].

Соединение CuAgSe образуется при соотношении $\text{CuSe}:\text{Ag}_2\text{Se}=1:1$ по перитектической реакции при температуре 1033 К. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации в [5] определена как тетрагональная с параметрами элементарной ячейки $a=4.083 \text{ \AA}$, $c=6.30 \text{ \AA}$, $Z=2$, пр.гр. $D_{4h}^7 - P4/nmm$ и $\rho_x=7.91 \text{ г/см}^3$. Позднее в [6] кристаллическая структура CuAgSe определена как ромбическая с параметрами элементарной ячейки $a=4.105 \text{ \AA}$, $b=20.35 \text{ \AA}$, $c=6.31 \text{ \AA}$, $Z=10$, $\rho_x=7.88 \text{ г/см}^3$. Последняя является сверхструктурой тетрагональной решетки. Параметр b_p ромбической решетки кратен пяти параметрам b_t тетрагональной решетки ($b_p=5b_t$). По данным [6] в ромбической структуре CuAgSe атомы Ag находятся в плоскостях перпендикулярных оси c . Около

каждого из них располагается 4 атома Ag на расстояниях 2.96 \AA и 6 атомов Se на расстояниях 2.67 \AA (4 Se), 3.59 \AA (1 Se) и 3.64 \AA (1 Se). Атомы Se образуют втянутые тетраэдры, в центре которых находятся атомы Cu. Расстояние Se-Se=3.03 \AA , Cu-Se=2.06 \AA – 2.50 \AA и наименьшее расстояние Cu-Ag=2.98 \AA . В [7] показано, что орторомбическая модификация CuAgSe при 504 К превращается в высокотемпературную ГЦК модификацию с параметром элементарной ячейки $a=6.082 \text{ \AA}$.

В данной работе рассматриваются полиморфные превращения в кристаллах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_{1+x}\text{Se}$ ($x=0, 0.4, 0.5$). Условия синтеза и выращивания монокристаллов указанных составов описаны в [8].

Высокотемпературные дифрактометрические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3М с приставкой URVT-2000, обеспечивающей вакуум 10^{-2} Па. Угловое разрешение записи составляло $\sim 0.1^\circ$. Дифрактограммы записывались непрерывно, углы дифракции определены методом измерений пиков интенсивности. В экспериментах ошибка определения углов отражений не превышала величины $\Delta\theta=\pm 0.02^\circ$. Во всех экспериментах использовалось CuK_α излучение ($\lambda_\alpha=1.5418 \text{ \AA}$ и Ni-фильтр).

I. CuAgSe .

При комнатной температуре (295 К) от кристаллического слитка CuAgSe размером $4\times 4\times 1$ мм в произвольной ориентации вырезали образцы, для которых в интервале углов $10^\circ\leq 2\theta\leq 90^\circ$ зафиксировали 11 четких дифракционных отражения (в табл. 1 они

отмечены звездочкой). Как показано в табл. 1 все зафиксированные отражения совпадают с отражениями порошкограммы и точно индицируются на основе параметров орторомбической решетки. Надо отметить, что за исключением отражений от плоскости (060), (200), (024), (044), (084) и (283) остальные дифракционные отражения также индицируются на основе параметров тетрагональной решетки, которые в табл.1 не приведены.

После записи дифракционных отражений при комнатной температуре включали печь и через каждые 50 К проводили контрольные записи. Температура образца перед началом каждой записи

поддерживалась постоянной в течении 40 мин. Зафиксированные при комнатной температуре 11 дифракционных отражений до температуры 495 К остаются постоянными. При 545 К все 11 дифракционных отражений исчезают и в прежнем интервале углов фиксируются четыре новых отражения от плоскостей с индексами (111), (200), (220) и (311) высокотемпературной ГЦК модификации (см. табл. 1) с параметрами элементарной ячейки $a=6.0823 \text{ \AA}$, $Z=4$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$ и $\rho_x=7.389 \text{ г/см}^3$.

Таблица 1. Рентгенографические характеристики кристалла CuAgSe при различных температурах.

№	θ	I/I ₀	d _{эксп.} (\AA)	Орторомбическая		T _{эксп.} К	Параметры кристаллической решетки
				d _{расч.} (\AA)	hkl		
1	13° 08'	10	3.3916	3.3917	060	295	Орторомбическая фаза a=4.1038 \AA b=20.3496 \AA c=6.3096 \AA пр. гр. D_{4h}^7-P4/nmm Z=10 $\rho=7.885 \text{ г/см}^3$
2	14° 09'	40	3.1543*	3.1550	002		
3	15° 27'	70	2.8938*	2.8902	150		
4	17° 05'	90	2.6248*	2.6277	151		
5	18° 04'	80	2.4852*	2.4828	112		
6	21° 12'	100	2.1319*	2.1312	152		
7	22° 04'	20	2.0519*	2.0525	200		
8	24° 24'	40	1.8661*	1.8640	113		
9	26° 42'	10	1.7158	1.7201	202		
10	29° 15'	60	1.5775*	1.5775	004		
11	29° 42'	10	1.5558	1.5589	024		
12	30° 48'	70	1.5057	1.5067	044		
13	31° 40'	10	1.4684*	1.4687	114		
14	32° 12'	10	1.4466	1.4451	2 10 0		
15	34° 00'	20	1.3786	1.3847	154		
16	35° 06'	10	1.3407*	1.3406	084		
17	35° 54'	10	1.3146	1.3138	2 10 2		
18	36° 42'	10	1.2900	1.2970	350		
19	37° 18'	10	1.2721	1.2721	283		
20	38° 12'	20	1.2466	1.2468	0 10 4		
21	39° 47'	60	1.2047*	1.2042	115		
22	40° 12'	30	1.1943	1.1911	2 10 3		
23	42° 30'	10	1.1411	1.1452	313		
24	48° 00'	30	1.0374	1.0323	314		
25	49° 00'	10	1.0215	1.0211	420		
26	57° 00'	10	0.9192	0.9191	335		
27	58° 56'	10	0.9000	0.9022	266		
28	61° 12'	20	0.8797	0.8796	117		
29	63° 30'	20	0.8614	0.8605	157		
30	72° 31'	10	0.8082	0.8083	531		
1	12° 43'	30	3.5025	3.5041	111	504	ГЦК a=6.0694 \AA пр. гр. $Fm\bar{3}m$ Z=4, $\rho=7.436 \text{ г/см}^3$
2	14° 43'	60	3.0338	3.0347	200		
3	21° 03'	100	2.1462	2.1459	220		
4	24° 54'	70	1.8311	1.8300	311		

Таблица 2. Коэффициенты теплового расширения низкотемпературной орторомбической и высокотемпературной ГЦК модификации CuAgSe.

Температура. К	$\alpha_{[100]}10^{-6}K^{-1}$	$\alpha_{[010]}10^{-6}K^{-1}$	$\alpha_{[001]}10^{-6}K^{-1}$	$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}}{3} \cdot 10^{-6} K^{-1}$
295 - 345	34.115	61.721	35.184	43.673
295 - 395	31.678	81.378	43.584	52.213
295 - 445	33.790	70.173	42.052	48.672
295 - 495	32.165	65.063	44.534	47.254
504 - 545	51.839			51.839
504 - 595	50.696			50.696

Для определения температуры равновесия между низко- и высокотемпературными модификациями CuAgSe счетчик дифрактометра был установлен на максимуме интенсивности отражения от плоскости (152) орторомбической модификации, которая исчезает при полном превращении в ГЦК модификацию и наоборот, восстанавливается при охлаждении. Этим способом уточнена температура превращения, которая равна 504 ± 1 К. Превращения в AgCuSe обратимые и происходят по типу монокристалл-монокристалл.

На рис.1 приведены температурные зависимости параметров решетки (а) и плотности (б) орторомбической и ГЦК модификации AgCuSe. Как видно из рис.1, все три параметра орторомбической и параметр а ГЦК модификаций в зависимости от температуры растут линейно. При превращении орторомбической модификации в высокотемпературную ГЦК модификацию, плотность кристалла CuAgSe скачком уменьшается на $\Delta\rho_x = 0.28$ г/см³. Несмотря на это, при кратном превращении, в числах дифракционных отражений обеих модификаций изменений не наблюдается.

Из температурной зависимости параметров кристаллической решетки орторомбической и ГЦК модификации в интервалах температур 295-595 К

рассчитаны коэффициенты линейного расширения (табл.2).

Как видно из таблицы 2, коэффициенты линейного расширения орторомбической модификации по кристаллографическому направлению [010] сильно отличаются от [100] и [001]. Отсюда следует, что одной из причин температурной нестабильности низкотемпературной модификации CuAgSe является существование анизотропного теплового расширения. Другой причиной можно считать то, что полиморфные превращения в соединениях Cu₂Se и Ag₂Se отразились и на тройном соединении. Кристаллографические данные и температура полиморфных превращений в бинарных соединениях Cu₂Se и Ag₂Se приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, температуры равновесия между низкотемпературными орторомбическими и высокотемпературными ГЦК (Cu₂Se) и ОЦК (Ag₂Se) модификациями одинаковы. В тройном соединении CuAgSe, т.е. $\frac{1}{2}(\text{Cu}_2\text{Se} \cdot \text{Ag}_2\text{Se})$, температура равновесия между низкотемпературной орторомбической и высокотемпературной ГЦК модификациями на 96 К выше, чем в бинарных соединениях Cu₂Se и Ag₂Se.

Таблица 3. Кристаллическая решетка модификаций в Cu₂Se и Ag₂Se.

Соединение	Орторомбическая модификация						Температура превращения, К	Кубическая модификация				Литература
	a, Å	b, Å	c, Å	Z	Пространственная группа	Плотность г/см ³		a, Å	Z	Пространственная группа	Плотность г/см ³	
Cu ₂ Se	4.118	7.032	20.381	12	-	6.954	407	5.840	4	O ⁵ _h -Fm3m	6.869	[5], [6]
Ag ₂ Se	4.333	7.062	7.764	4	D ² ₂ -P222 ₁	8.237	408	4.983	2	O ⁹ _h -Im3m	7.908	[7], [8]

Надо отметить, что значение параметров решетки низкотемпературной орторомбической модификации CuAgSe приблизительно соответствует значениям параметров решетки низкотемпературной орторомбической модификации Cu₂Se. В кристаллической структуре Cu₂Se атомы Cu статистически распределены в тетраэдрических пустотах, образовавшихся атомами Se, а в структуре CuAgSe, атомы Ag располагаются в плоскостях, перпендикулярных оси c и атомы Cu, как в Cu₂Se, располагаются в центре тетраэдров, образовавшихся атомами Se. Эти структурные отличия и образовавшиеся дополнительные связи Cu-Ag и Ag-Se также является причиной повышения температуры превращения в CuAgSe (T_о=504 К) по сравнению с Cu₂Se (T_о=407 К) и Ag₂Se (T_о=408 К).

II. Cu_{0.5}Ag_{1.5}Se.

При комнатной температуре от кристаллического образца Cu_{0.5}Ag_{1.5}Se в виде пластинки размером 1×4×5 мм в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ зафиксировано 27 дифракционных отражений (табл.4). Для точного индирования дифракционных данных Cu_{0.5}Ag_{1.5}Se, экспериментальные значения межплоскостных расстояний d_i сравнивались с межплоскостными расстояниями рассчитанными на основе параметров

кристаллической решетки низкотемпературных модификаций CuAgSe, Cu₂Se и Ag₂Se.

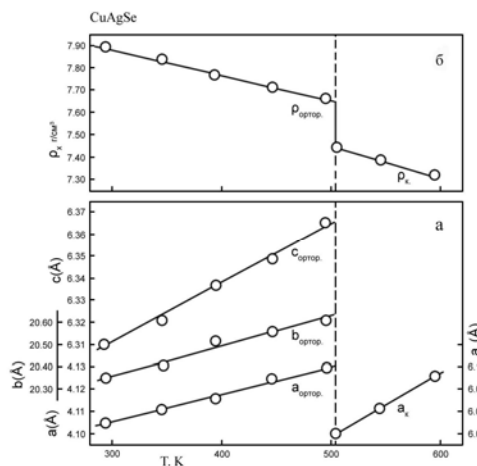


Рис. 1. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки (а) и плотности (б) модификаций CuAgSe.

Как видно из таблицы 4, экспериментальные значения d_i межплоскостных расстояний Cu_{0.5}Ag_{1.5}Se за исключением d=2.4812 и d=1.8625 удовлетворительно совпадают с рассчитанными значениями межплоскостных расстояний Ag₂Se с параметрами

$a=4.333 \text{ \AA}$, $b=7.062 \text{ \AA}$, $c=7.764 \text{ \AA}$. Указанные выше два межплоскостных расстояния, а также ряд других, индицируются также на основе параметров элементарной ячейки низкотемпературной орторомбической модификации CuAgSe с параметром решетки $a=4.105 \text{ \AA}$, $b=20.350 \text{ \AA}$, $c=6.310 \text{ \AA}$. В дифракционных картинах зафиксированных при комнатной температуре до 423 К изменений не происходит. При 423 К в прежнем интервале углов

фиксируется 14 отражений, которые также сохранили двухфазность. При температуре $488 \pm 1 \text{ К}$ все отражения исчезают и в прежнем интервале углов фиксируются четыре новых отражения с индексами (200), (220), (311) и (400), которые принадлежат высокотемпературной ГЦК модификации с параметром элементарной ячейки $a=6.1068 \text{ \AA}$.

Таблица 4. Рентгенографические характеристики кристалла $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{Se}$ при различных температурах.

Т, К	θ	I/I ₀	$d_{\text{экст}} \text{ \AA}$	Ag_2Se		CuAgSe		Параметры элементарной ячейки, \AA	
				$d_{\text{факт}} \text{ \AA}$	hkl	$d_{\text{факт}} \text{ \AA}$	hkl		
293	11° 27'	28	3.8818	3.8820	022			Ag_2Se Орторомбическая $a=4.333$ $b=7.062$ $c=7.764$ $Z=4$ пр.гр. $P2_12_1$ $\rho_x=8.24 \text{ г/см}^3$	
	11° 46'	24	3.7808	3.7836	101				
	13° 22'	20	3.3358	3.3351	111				
	13° 52'	12	3.2174	3.2142	021				
	16° 22'	28	2.7366	2.7372	120				
	16° 45'	88	2.6749	2.6758	112				
	17° 09'	94	2.6141	2.6121	022				
	17° 23'	100	2.5809	2.5815	121				
	18° 06'	63	2.4812	-	-	2.4828	112		
	18° 30'	44	2.4296	2.4300	013				
	20° 09'	35	2.2377	2.2370	122				
	21° 20'	84	2.1190	2.1194	113				
	21° 51'	20	2.0712	2.0712	210				
	21° 53'	32	2.0684	2.0685	130				
	22° 31'	30	2.0128	2.0128	032	2.0120	220		
	22° 39'	45	2.0018	2.0012	211				
	24° 27'	20	1.8625	-	-	1.8640	113		CuAgSe Орторомбическая $a=4.105$ $b=20.350$ $c=6.310$ $Z=10$ $\rho_x=7.78 \text{ г/см}^3$
	25° 03'	5	1.8207	1.8255	132	1.8223	241		
	25° 33'	10	1.7874	1.7875	041	1.7875	063		
	26° 39'	8	1.7188	1.7182	114	1.7205	202		
29° 39'	12	1.5583	1.5615	231	1.5589	024			
31° 45'	15	1.4650	1.4618	105	1.4625	1.10.3			
32° 57'	10	1.4174	1.4163	214	1.4130	243			
33° 54'	20	1.3823	1.3823	143	1.3847	154			
38° 21'	10	1.2424	1.2424	215	1.2468	0.10.4			
39° 35'	8	1.2098	1.2099	243	1.2042	115			
40° 16'	20	1.1926	1.1920	153	1.1911	2.10.3			
523	14° 38'	40	3.0530	3.0534	200			ГЦК $a=6.1184$ $Z=4$ пр.гр. $Fm\bar{3}m$ $\rho_x=7.90 \text{ г/см}^3$	
	20° 55'	80	2.1594	2.1591	220				
	24° 45'	100	1.8412	1.8413	311				
	30° 19'	60	1.5267	1.5267	400				

Таблица 5. Коэффициенты теплового расширения низко- и высокотемпературной модификации $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{Se}$.

Модификация	Температура, К	$\alpha_{001} \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_{010} \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_{001} \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\bar{\alpha} = \frac{\sum \alpha_i}{3} \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Ag_2Se	293-373	19.04	39.65	36.71	31.80
	293-423	37.28	5.99	103.83	49.03
	293-473	40.13	12.67	96.96	49.92
CuAgSe	293-373	15.23	80.34	-6.14	29.81
	293-423	37.48	169.08	8.53	71.70
	293-473	33.56	120.88	17.26	57.23
ГЦК	523-573	37.99			37.99

При комнатной температуре двухфазные образцы $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{Se}$ при повышенной температуре становятся однофазными со структурой высокотемпературной модификации CuAgSe . В противном случае при 488 К низкотемпературная орторомбическая фаза Ag_2Se превращалась бы в ОЦК, а низкотемпературная орторомбическая фаза CuAgSe при 504 К в ГЦК модификацию. Следовательно, выше 504 К образец состоял бы из двух ОЦК+ГЦК фаз. На рис.2 приведены температурная зависимость параметров решетки существующих фаз $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{Se}$. Как видно из рис.2, значения параметров a и c Ag_2Se и

параметр a CuAgSe в зависимости от температуры растет линейно, а параметр b Ag_2Se и параметры b и c CuAgSe отклоняются от линейности.

Из температурной зависимости параметров решетки рассчитаны коэффициенты теплового расширения обеих орторомбических и кубических фаз $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{Se}$, которые приведены в табл.5. Анизотропия теплового расширения по основным кристаллографическим направлениям является одной из основных причин температурной нестабильности кристаллической структуры в которой с повышением температура происходит превращение структуры с

низкой симметрией в кубическую структуру имеющую более высокую симметрию. Превращение обратимое и происходит по типу монокристалл-монокристалл.

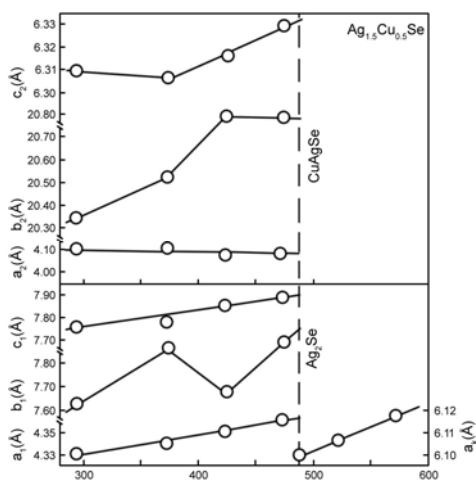


Рис.2 Температурная зависимость параметров решетки существующих фаз в $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{Se}$.

III. $\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$.

При комнатной температуре (293 К) от кристаллического слитка $\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$ в произвольной ориентации вырезали образцы (размером $2 \times 4 \times 6$ мм), для них в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ зафиксированы 18 четких дифракционных отражений (табл.6).

Как видно из табл.6 из 18 отражений 14 индицируются на основе параметров ромбической фазы CuAgSe , а оставшиеся 4 и 7 из 14 индицируются также на основе параметров ромбической фазы Ag_2Se . Отсюда следует, что кристаллы $\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$ при комнатной температуре двухфазные, как и кристаллы $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{Se}$.

После записи дифракционных отражений при комнатной температуре не изменяя ориентации кристалла, включали печь и через каждые 50 К проводили контрольные дифракционные записи. Температура образца перед началом каждой записи поддерживалась постоянной в течении 50 минут.

В интервале температур 293-523 К в числа и интенсивностях дифракционных отражений изменений не происходит. При 573 К все дифракционные отражения исчезают и в прежнем интервале углов фиксируются 7 новых отражений, принадлежащих высокотемпературной ГЦК фазе с параметром $a=5.8958 \text{ \AA}$.

Для определения температуры равновесия между низко- и высокотемпературными фазами $\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$ счетчик дифрактометра был установлен на максимуме интенсивности отражения от плоскости (0 10 0) ромбической модификации CuAgSe , которое исчезает при полном превращении в ГЦК модификацию и наоборот, восстанавливается при охлаждении. Этим способом уточнена температура превращения, которая равна $540 \pm 2 \text{ К}$. Превращение обратимое и происходит по типу монокристалл-поликристалл.

Таблица 6. Рентгенографические характеристики кристалла $\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$ при различных температурах.

Т, К	θ	I/I ₀	d _{эксп} Å	CuAgSe		Ag ₂ Se		Параметры элементарной ячейки, Å
				d _{расч} Å	hkl	d _{расч} Å	hkl	
293	13° 08'	60	3.3916	3.3917	060			Ромбическая фаза CuAgSe $a=4.1038$ $b=20.3496$ $c=6.3096$ $Z=10$ пр.гр. $D_{4h}^{7} - P4/nmm$ $\rho_x=7.885 \text{ г/см}^3$ Ромбическая фаза Ag ₂ Se $a=4.333$ $b=7.062$ $c=7.764$ $Z=4$ пр.гр. $P2_12_12_1$ $\rho_x=8.237 \text{ г/см}^3$
	15° 28'	40	2.8916	2.8902	150			
	17° 09'	50	2.6143			2.6121	022	
	18° 05'	40	2.4836	2.4828	112			
	20° 19'	80	2.2203	2.2207	171	2.2219	103	
	21° 21'	40	2.1175			2.1194	113	
	22° 15'	100	2.0362	2.0350	0 10 0			
	24° 39'	10	1.8484			1.8466	220	
	26° 03'	90	1.7554	1.7560	260			
	29° 21'	10	1.5728	1.5739	173			
	30° 40'	10	1.5122			1.5166	015	
	31° 51'	30	1.4609	1.4625	0 10 3	1.4618	105	
	35° 09'	10	1.3390	1.3406	084,311	1.3379	224	
	39° 57'	20	1.2006	1.2042	115,352			
40° 27'	20	1.1882	1.1876	135	1.1885	225		
42° 39'	10	1.1378	1.1309	333	1.1358	160		
48° 21'	10	1.0317	1.0323	314	1.0322	412		
51° 33'	10	0.9844	1.9823	460	0.9841	430		
573	15° 10'	50	2.9469	2.9479	200			ГЦК $a=5.8958$ пр.гр. Fm3m $Z=4$ $\rho_x=7.250 \text{ г/см}^3$
	21° 42'	30	2.0852	2.0845	220			
	25° 42'	45	1.7775	1.7777	311			
	26° 56'	100	1.8021	1.7020	222			
	31° 32'	60	1.4740	1.4740	400			
	35° 47'	60	1.3182	1.3184	420			

Таблица 7. Коэффициенты теплового расширения низко- и высокотемпературной модификации $\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$.

Состав	Температура, К	$\alpha_{[100]}10^{-6}\text{K}^{-1}$	$\alpha_{[010]}10^{-6}\text{K}^{-1}$	$\alpha_{[001]}10^{-6}\text{K}^{-1}$	$\bar{\alpha} = \frac{\sum \alpha_i}{3} \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$
CuAgSe	293-373	3.046	28.502	16.641	16.063
	293-473	21.931	28.174	-7.572	14.178
	293-523	51.914	39.078	1.585	30.859
Ag ₂ Se	293-373	19.040	47.437	1.932	22.803
	293-473	35.772	50.348	6.583	30.901
	293-523	9.101	67.846	-2.688	24.753
ГЦК	573-673	12.551			12.551

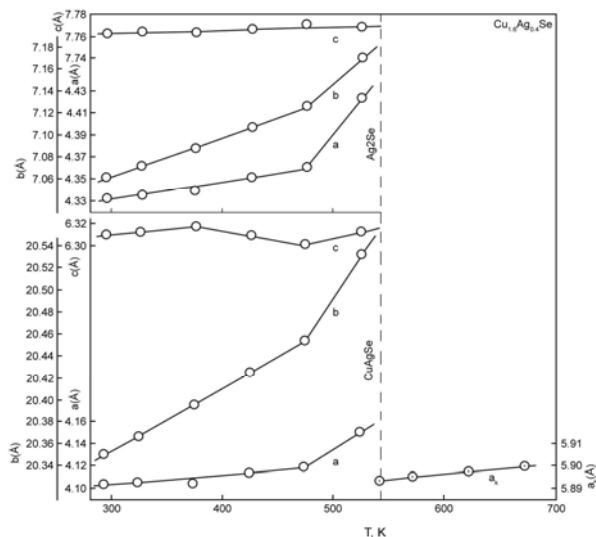


Рис.3 Температурная зависимость параметров решетки существующих фаз в $\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$.

На рис.3 приведены температурные зависимости параметров решетки обеих ромбических и ГЦК фаз $\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$. Как видно из рис.3 при температуре 473 К параметры фазы кристаллизующейся в структуре CuAgSe резко отклоняются от линейности, параметры *a* и *b* фазы кристаллизующейся в структуре Ag₂Se, также при 473 К отклоняются от линейности, а параметр *c* до температуры превращения сохраняет линейность. Отклонения параметров от линейности при 473 К обеих ромбических фаз в основном связано с перераспределением двух сортов катионов.

При превращении низкотемпературной ромбической фазы CuAgSe и Ag₂Se в единую ГЦК фазу разница плотности составляет $\Delta\rho_1=0.70$ и $\Delta\rho_2=0.47$ г/см³. Как было сказано, это приводит к монокристалл-поликристалл превращениям. Из температурной зависимости параметров кристаллической решетки обеих ромбических и ГЦК фазы в интервале температур 293-673 К рассчитаны коэффициенты теплового расширения (табл. 7).

Таблица 8. Кристаллическая структура существующих модификаций.

Состав	Модификация	Параметры решетки				Плотн. ρ г/см ³	Темп. Превр. К	Модификация	Параметры решетки		Плотн. ρ г/см ³
		a, Å	b, Å	c, Å	Z				a, Å	Z	
CuAgSe	Ромб.	4.1038	20.3496	6.3096	10	8.51	504	ГЦК	6.0694	4	8.02
$\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{Se}$	Ag ₂ Se Ромб.	4.333	7.062	7.764	4	8.24	488	ГЦК	6.1068	4	6.65
	CuAgSe Ромб.	4.105	20.350	6.310	10	7.78					
$\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$	Ag ₂ Se Ромб.	4.333	7.062	36.458	4	8.24	540	ГЦК	5.8958	4	7.25
	CuAgSe Ромб.	4.103	20.349	6.2994	10	7.89					

Как видно из табл.7, коэффициенты теплового расширения рассчитанные из температурной зависимости параметров решетки, по кристаллографическим направлениям [100] и [010] намного сильнее чем в направлении [001]. Даже в направлении [001] в структуре CuAgSe при 473 К и в Ag₂Se при 523 К тепловое расширение становится отрицательным. Одной из причин нестабильности двухфазного кристалла $\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$ является анизотропия коэффициента теплового расширения.

В табл.8 приведены кристаллические параметры низко- и высокотемпературных модификаций и температуры структурных превращений

$\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_{1+x}\text{Se}$ ($x=0, 0.4, 0.5$). Изменение количество катионов в одном случае за счет Cu ($\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{Se}$), а в другом Ag ($\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$), не зависимо от условий синтеза и методов выращивания, приводит монокристаллы к двухфазному состоянию при комнатной температуре: I – принимает ромбическую структуру CuAgSe, а II – ромбическую структуру Ag₂Se. При повышении температуры обе фазы одновременно превращаются в единую ГЦК фазу. При охлаждении ГЦК фаза распадается на две фазы которые существуют при комнатной температуре.

-
- [1]. Stevels A. L. N., Jellinek F. Phase transitions in copper chalcogenides. The copper-selenium system. // *Rec. trav. Chim.*, 1971, v. 90, №3, p.273-283.
- [2]. Asadov Yu. G., G. A. Jabrailova, Investigation of structural transformations in Cu_2Se . // *Kristal und Technik*, 1973, 8, 4, p.499-505.
- [3]. Пинскер З. Г., Чжоу Цзин-лян, Иманов Р. М., Лapidус К. Л., Определение кристаллической структуры низкотемпературной фазы Ag_2Se . // *Кристаллография*, 1965, т. 10, вып. 3, с. 275-283.
- [4]. Yu.G. Asadov, G.A. Jabrailova, Investigation of polymorphic transformations in Ag_2Se . // *Phys. Stat. Sol.*, 1972, (a), 12, k13-k17.
- [5]. Earley J. W., Description and synthesis of the selenide minerals // *Amer. Miner.*, 1950, v. 35, p. 345-347.
- [6]. Frueh A. J., Czamanke G. K., Knight C. H., The crystallography of eucairite CuAgSe // *Z. Kristallogr.*, 1957, B. 108, p. 389-396.
- [7]. Кязимов Ш. К., Г. Ш. Гасанов, Ю. Г. Асадов, Структурные переходы в CuAgSe . // *Докл. АН. Азерб. ССР*, 1986, том XII, №11, с.33-36.
- [8]. Asadov Yu. G., Nazirov V. I., Jabrailova G.A., *J. Cryst. Growth*, 1972, 15, 1.