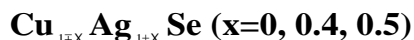


**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОННОГО
ЗАМЕЩЕНИЯ НА ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В**



Ю.Г. АСАДОВ, Р.Б. БАЙКУЛОВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, Г.Джавида, 31*

Высокотемпературным рентгендифрактометрическим методом исследовались монокристаллы $\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$. Показано, что образцы при комнатной температуре двухфазные и состоят из ромбической фазы CuAgSe с параметрами решетки $a=4.104\text{Å}$, $b=20.350\text{Å}$, $c=6.350\text{Å}$ и ромбической фазы Ag_2Se с параметрами $a=4.333\text{Å}$, $b=7.062\text{Å}$, $c=7.764\text{Å}$. Этот двухфазный образец при 540К переходит в единую ГЦК фазу с параметром $a=5.896\text{Å}$.

Соединение CuAgSe образуется при соотношении $\text{CuSe}:\text{Ag}_2\text{Se}=1:1$ по перитектической реакции при температуре 1033 К [1]. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации в [2] определена как тетрагональная с параметрами элементарной ячейки $a=4.083\text{Å}$, $c=6.30\text{Å}$, $Z=2$, пр.гр. $D_{4h}^{7} - P4/nmm$ и $\rho_x=7.91\text{г/см}^3$. Позднее в [3] кристаллическая структура CuAgSe определена как ромбическая с параметрами элементарной ячейки $a=4.105\text{Å}$, $b=20.35\text{Å}$, $c=6.31\text{Å}$, $Z=10$, $\rho_x=7.88\text{г/см}^3$. Последняя является сверхструктурой тетрагональной решетки. Параметр b_p ромбической решетки кратен пяти параметрам b_t тетрагональной решетки ($b_p=5b_t$). По данным [3] в ромбической структуре CuAgSe атомы Ag находятся в плоскостях перпендикулярных оси c . Около каждого из них располагается 4 атома Ag на расстояниях 2.96Å и 6 атомов Se на расстояниях 2.67Å (4Se), 3.59Å (1Se) и 3.64Å (1Se). Атомы Se образуют втянутые тетраэдры, в центре которых находятся атомы Cu. Расстояние Se-Se=3.03Å, Cu-Se=2.06Å – 2.50Å и наименьшее расстояние Cu-Ag=2.98Å.

Как показано в [4], 11 дифракционных отражений, зафиксированных в интервале $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ от кристалла CuAgSe , при комнатной температуре (293К) остаются неизменными до 495К. При 545К все 11 дифракционных отражений исчезают и в прежнем интервале углов фиксируется четыре новых отражения от плоскостей с индексами: (111), (200), (220) и (311), принадлежащие высокотемпературной ГЦК модификации с параметрами элементарной ячейки $a=6.0823\text{Å}$, $Z=4$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$ и $\rho_x=7.39\text{ г/см}^3$.

Кристаллы $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{Se}$, где соотношение катионов изменено, при комнатной температуре двухфазные. Одна фаза кристаллизуется в структуре ромбической фазы Ag_2Se [5], где параметры элементарной ячейки $a=4.333\text{Å}$, $b=7.062\text{Å}$, $c=7.764\text{Å}$, а вторая - в ромбической структуре CuAgSe . Обе фазы при 488К одновременно превращаются в единую высокотемпературную ГЦК модификацию с параметром элементарной ячейки $a=6.1068\text{Å}$ [6].

Двухфазные при комнатной температуре образцы $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{Se}$, при температуре выше 488К становятся однофазными со структурой высокотемпературной модификации CuAgSe . В противном случае при 408К ромбическая модификация Ag_2Se превращалась бы в ОЦК [7], а ромбическая модификация CuAgSe при 504К превращалась бы в ГЦК модификацию. Следовательно, выше 504К образец состоял бы двух ОЦК+ГЦК модификаций.

В данной работе также рассматривается влияние катионного замещения на структурные аспекты полиморфных превращений в $\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$. Условия синтеза и

методы выращивания монокристаллов состава $\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$ не отличались от синтеза и методов получения монокристаллов CuAgSe и $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{Se}$ [7].

Исследование при высоких температурах проводилось на дифрактометре ДРОН-3М (Cu_α – излучение, Ni – фильтр, $\lambda_\alpha=1.5418\text{Å}$) с высокотемпературной приставкой УРВТ-2000 в вакууме (10^{-1}Па). Условие разрешения записи составляло $\sim 0.1^\circ$. Использовался режим непрерывного сканирования. В экспериментах ошибка определения углов не превышала $\Delta\theta=\pm 0.02^\circ$.

При комнатной температуре (293К) от кристаллического слитка $\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$ в произвольной ориентации вырезали образцы (размером $2\times 4\times 6\text{мм}$), для них в интервале углов $10^\circ\leq 2\theta\leq 90^\circ$ зафиксированы 18 четких дифракционных отражений (Рис.1 и Таблица1).

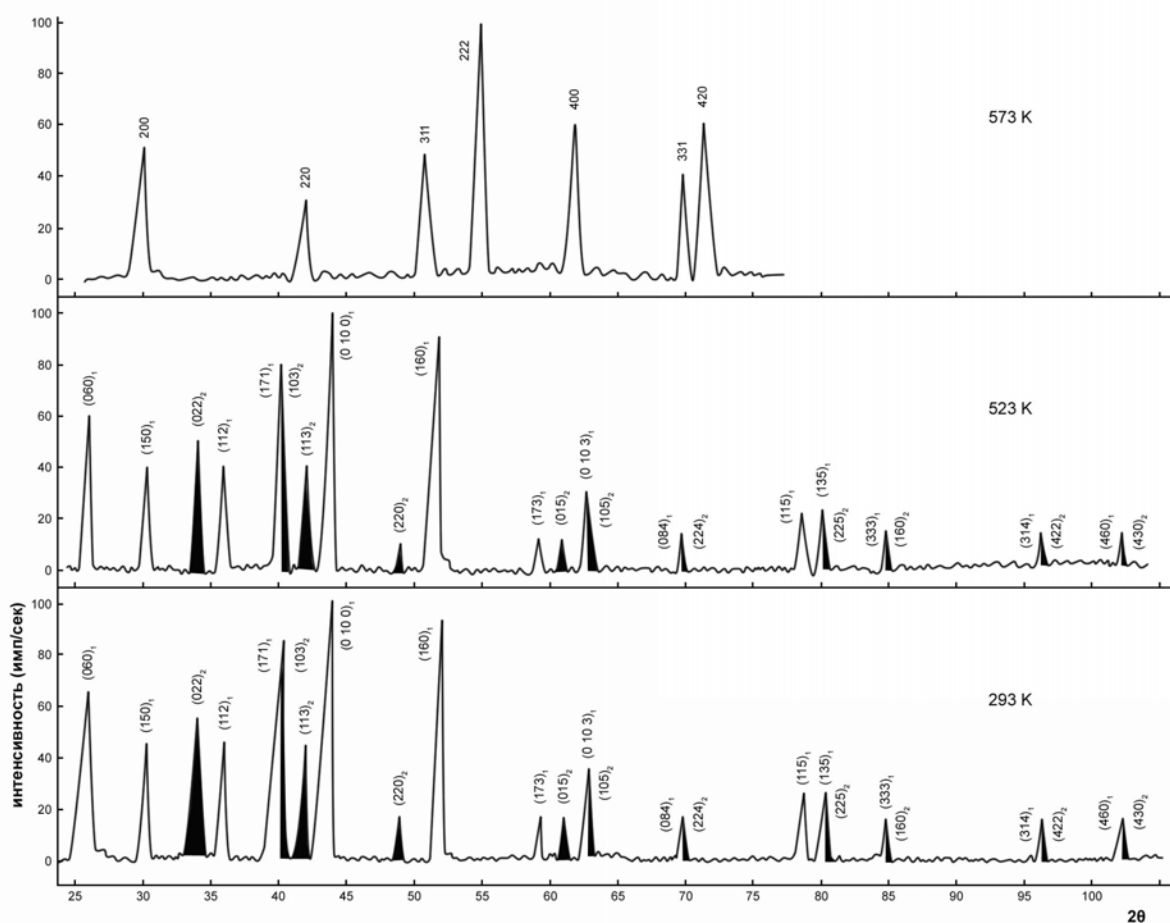


Рис 1.

Температурная дифрактометрическая запись кристалла $\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$.

Как видно из Таблицы1 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 50К проводили контрольные дифракционные записи. Температура образца перед началом каждой записи выдерживалась постоянной в течении 50 минут.

Таблица 1.

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	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
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 ⁷ _{4h} – P4/nmm ρ _x =7.885 г/см ³ Ромбическая фаза Ag ₂ Se a=4.333 b=7.062 c=7.764 Z=4 пр.гр. P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ ρ _x =8.237 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		
373	13° 06'	60	3.4005	3.3993	060			Ромбическая фаза CuAgSe a=4.1048 b=20.3960 c=6.3180 Z=10 пр.гр. D ⁷ _{4h} – P4/nmm ρ _x =7.858 г/см ³ Ромбическая фаза Ag ₂ Se a=4.3396 b=7.0888 c=7.7652 Z=4 пр.гр. P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ ρ _x =8.192 г/см ³
	15° 26'	40	2.8959	2.8940	150			
	17° 07'	50	2.6194			2.6180	022	
	18° 03'	40	2.4884	2.4853	112			
	20° 16'	80	2.2255	2.2239	171	2.2228	103	
	21° 19'	40	2.1202			2.1209	113	
	22° 13'	100	2.0689	2.0396	0 10 0			
	24° 37'	10	1.8505			1.8506	220	
	26° 01'	90	1.7572	1.7571	260			
	29° 19'	10	1.5742	1.5760	173			
	30° 38'	10	1.5131			1.5171	015	
	31° 49'	30	1.4623	1.4651	0 10 3	1.4622	105	
	35° 07'	10	1.3402	1.3428	084,311	1.3395	224	
	39° 54'	20	1.2019	1.2056	115,352			
	40° 25'	20	1.1891	1.1891	135	1.1896	225	
	42° 36'	10	1.1389	1.1313	333	1.1399	160	
48° 19'	10	1.0323	1.0329	314	1.0337	412		
51° 31'	10	0.9848	0.9840	460	0.9859	430		
473	13° 03'	60	3.4141	3.4088	060			Ромбическая фаза CuAgSe a=4.1048 b=20.3960 c=6.3180 Z=10 пр.гр. D ⁷ _{4h} – P4/nmm ρ _x =7.858 г/см ³ Ромбическая фаза Ag ₂ Se a=4.3396 b=7.0888 c=7.7652 Z=4 пр.гр. P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ ρ _x =8.192 г/см ³
	15° 23'	40	2.9058	2.9025	150			
	17° 03'	50	2.6293			2.6261	022	
	18° 00'	40	2.4948	2.4845	112			
	20° 14'	80	2.2293	2.2294	171	2.2272	103	
	21° 16'	40	2.1254			2.1257	113	
	22° 11'	100	2.0421	2.0453	0 10 0			
	24° 35'	10	1.8531			1.8598	220	
	25° 58'	85	1.7604	1.7631	260			
	29° 16'	10	1.5768	1.5758	173			
	30° 35'	10	1.5154			1.5188	015	
	31° 46'	30	1.4642	1.4652	0 10 3	1.4643	105	
	35° 05'	10	1.3412	1.3411	084,311	1.3436	224	
	39° 51'	20	1.2032	1.2030	115,352			
	40° 22'	20	1.1911	1.1867	135	1.1928	225	
	42° 34'	10	1.1395	1.1334	333	1.1459	160	
48° 16'	10	1.0331	1.0338	314	1.0385	142		
51° 28'	10	0.9854	1.9854	460	0.9909	430		

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА
ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$ ($x=0, 0.4, 0.5$)

Продолжение Таблицы 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
523	13° 01'	60	3.4217	3.4221	060			Ромбическая фаза CuAgSe $a=4.1048$ $b=20.3960$ $c=6.3180$ $Z=10$ пр.гр. $D_{4h}^7 - P4/nmm$ $\rho_x=7.858 \text{ г/см}^3$	
	15° 21'	40	2.9124	2.9198	150				
	17° 01'	45	2.6338			2.6334	022		
	17° 58'	40	2.4989	2.4942	112				
	20° 12'	70	2.2326	2.2398	171	2.2327	103		
	21° 14'	35	2.1290			2.1318	113		
	22° 10'	100	2.0432		0 10 0				
	24° 10'	10	1.8890			1.8824	220		
	25° 56'	80	1.7623			260			
	29° 14'	10	1.5784	1.5909	173				
	30° 33'	10	1.5166			1.5169	015		
	31° 44'	25	1.4656	1.4695	0 10 3	1.4644	105		
	35° 03'	10	1.3423	1.3443	084,311	1.3509	224		
	39° 49'	20	1.2040	1.2057	115,352				
	40° 20'	20	1.1930	1.1895	135	1.1928	225		
573	42° 32'	10	1.1540	1.1403	333	1.1540	160	Ромбическая фаза Ag_2Se $a=4.3396$ $b=7.0888$ $c=7.7652$ $Z=4$ пр.гр. $P2_12_12_1$ $\rho_x=8.192 \text{ г/см}^3$	
	47° 07'	10	1.0521	1.0392	314	1.0521	415		
	51° 11'	10	1.0036	0.9935	460	1.0037	430		
	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					
34° 45'	40	1.3525	1.3526	331					
673	35° 47'	60	1.3182	1.3184	420			ГЦК $a=5.9032$ пр.гр. $Fm3m$ $Z=4$ $\rho_x=7.223 \text{ г/см}^3$	
	15° 07'	60	2.9559	2.9516	200				
	21° 39'	30	2.0897	2.0871	220				
	25° 40'	45	1.7795	1.7799	311				
	26° 54'	100	1.7040	1.7041	222				
	31° 30'	60	1.4754	1.4758	400				
34° 42'	40	1.3541	1.3543	331					
35° 45'	60	1.3196	1.3200	420					

Как видно из Таблицы 1, в интервале температур 293÷523К в числах и интенсивностях дифракционных отражений изменений не происходит. При 573К все дифракционные отражения исчезают и в прежнем интервале углов фиксируются 7 новых отражений, принадлежащих высокотемпературной ГЦК фазе с параметром $a=5.8958\text{Å}$.

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 , который 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.

На Рис.2 приведены температурные зависимости параметров решетки обеих ромбических и ГЦК фаз $\text{Cu}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}$. Как видно из Рис.2 при температуре 473К параметры фазы, кристаллизующейся в структуре CuAgSe , резко отклоняются от линейности, а параметры a и b фазы кристаллизующейся в структуре Ag_2Se , 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. На Рис.3 представлены температурные зависимости плотности существующих фаз. При

превращении низкотемпературной ромбической фазы CuAgSe и Ag₂Se в единую ГЦК фазу разница плотности составляет Δρ₁=0.70 и Δρ₂=0.47г/см³. Как было сказано, это приводит к монокристалл-поликристалл превращениям.

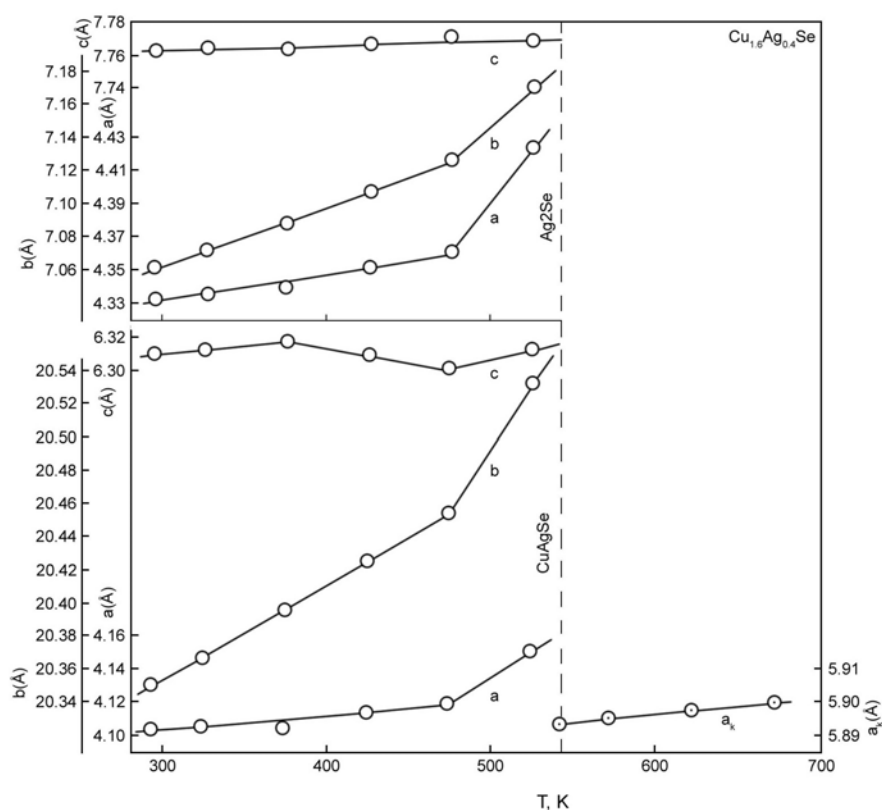


Рис.2.

Температурная зависимость параметров решетки ромбической фазы CuAgSe, Ag₂Se и высокотемпературной ГЦК фазы.

Таблица 2.

Коэффициенты теплового расширения низко- и высокотемпературной модификаций Cu_{1.6}Ag_{0.4}Se.

Состав	Температура, К	$\alpha_{[100]}10^{-6}K^{-1}$	$\alpha_{[010]}10^{-6}K^{-1}$	$\alpha_{[001]}10^{-6}K^{-1}$	$\bar{\alpha} = \frac{\sum \alpha_i}{3} \cdot 10^{-6} K^{-1}$
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

Из температурной зависимости параметров кристаллической решетки обеих ромбических и ГЦК фазы в интервале температур 293÷673К рассчитаны коэффициенты теплового расширения (Таблица2). Как видно из этой таблицы, 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 473К и в Ag_2Se при 523К 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.

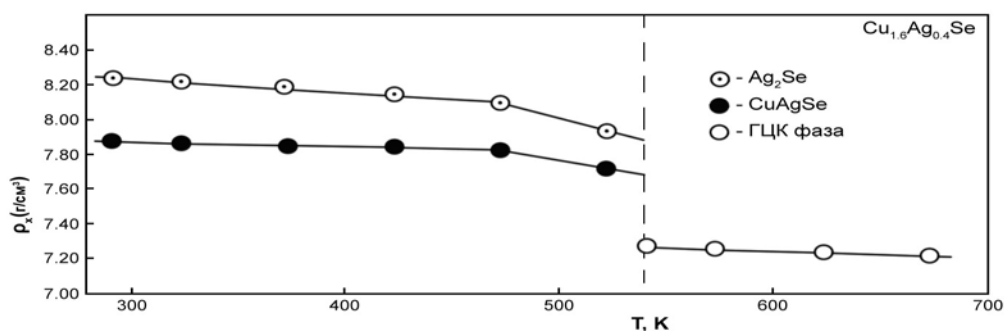


Рис.3

Температурная зависимость плотности CuAgSe , Ag_2Se и высокотемпературной ГЦК фазы.

Таблица 3.

Кристаллическая структура существующих модификаций.

Состав	Модификация	Параметры решетки				Плотн. ρ (г/см³)	Темп. Превр. К	Модификация	Параметры решетки		Плотн. ρ (г/см³)
		a, Å	b, Å	c, Å	Z				a, Å	Z	
CuAgSe	Ромб.	4.104	20.349	6.309	10	8.51	504	ГЦК	6.0694	4	8.02
$\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{Se}$	Ag_2Se 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_2Se Ромб.	4.333	7.062	36.458	4	8.24	540	ГЦК	5.8958	4	7.25
	CuAgSe Ромб.	4.103	20.349	6.299	10	7.89					

В Таблице3 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 Ag_2Se .

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. М.И. Агаев, Ш.М. Алекперова, М.И. Заргарова, *ДАН Азерб. ССР*, **27** (1971) №5 20.
2. J.W. Earley, *Amer. Miner.*, **35** (1950) 345.
3. A.J. Frueh, G.K. Czamanke, Ch. Knight, *Z. Kristallogr.*, **Bd. 108** (1957) 389.

4. Ш.К. КЯЗЫМОВ, Г.Ш. ГАСАНОВ, Ю.Г. АСАДОВ, *Докл. АН Азерб. ССР*, **XII** №11 (1986) 33.
5. С.А. Weigers, *Amer. Mineral.*, **56** (1971) 1882.
6. Yu.G. Asadov, G.A. Jabrailova, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **12** (1972) k13.
7. Ш.К. КЯЗЫМОВ, К.М. ДЖАФАРОВ, Ю.Г. АСАДОВ, *Неорганические материалы*, **27** (1991) 253.

**Cu_{1-x}Ag_{1+x}Se (x=0, 0.4, 0.5)-DƏ KATION ƏVƏZLƏMƏNİN POLİMORF KEÇİD
TƏSİRİNİN RENTGENOQRAFİK TƏDQIQI**

YU. Q. ƏSADOV, R. B. BAYKULOV

Yüksək temperatur rentqendifraktometrik metodu ilə Cu_{1.6}Ag_{0.4}Se kristalında quruluş çevrilməsi tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki otaq temperaturunda qəfəs sabitləri a=4.104Å, b=20.350Å, c=6.350Å (AgCuSe) və a=4.333Å, b=7.062Å, c=7.764Å (Ag₂Se) olan iki rombik fazadan ibarət olub, 540K-də qəfəs parametri a=5.896Å alan səthinə mərkəzləşmiş kub fazaya keçir.

**X-RAY RESEARCH OF CATION DOPING INFLUENCE ON PHASE TRANSITIONS
in Cu_{1-x}Ag_{1+x}Se (x=0, 0.4, 0.5)**

Yu. G. ASADOV, R. B. BAYKULOV

Cu_{1.6}Ag_{0.4}Se monocrystals were investigated by high temperature x-ray diffraction method. At room temperature samples are two-phased and consist of orthorhombic AgCuSe phase with lattice parameters a=4.104Å, b=20.350Å, c=6.350Å, and orthorhombic Ag₂Se phase with lattice parameters a=4.333Å, b=7.062Å, c=7.764Å. At 540K turns to single face-centered cubic phase with parameter a=5.896Å.

Редактор: М.Алиев