

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  
 $\text{AgCuSe}$  И РОЛЬ ЧАСТИЧНОГО  
КАТИОН-КАТИОННОГО И АНИОН-АНИОННОГО  
ЗАМЕЩЕНИЯ В СТАБИЛИЗАЦИИ  
ИХ МОДИФИКАЦИЙ

*Ю. Г. Асадов\**, *Ю. И. Алыев*, *А. Г. Бабаев*

Институт физики им. Г. М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана, Баку

ВВЕДЕНИЕ	812
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ $\text{Cu}_2\text{Se}$	814
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\alpha$ - И $\beta$ -МОДИФИКАЦИИ $\text{Ag}_2\text{Se}$	815
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ $\text{AgCuSe}$	819
СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ $\text{Cu}_2\text{Se}$ , $\text{Ag}_2\text{Se}$ , $\text{AgCuSe}$ И $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$ , $\text{Ag}_{0,4}\text{Cu}_{1,6}\text{Se}$ , $\text{Cu}_{1,80}\text{Zn}_{0,20}\text{Se}$ , $\text{Cu}_{1,75}\text{Zn}_{0,05}\text{Se}$ , $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ , $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$	820
Микроструктурный анализ $\text{Cu}_2\text{Se}$ , $\text{Ag}_2\text{Se}$ и $\text{AgCuSe}$	821
Рентгенофазовый анализ	824
ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ	824
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РЕНТГЕНДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ТЕРМИЧЕСКИЕ РАСШИРЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ МОДИФИКАЦИЙ	827
Структурные аспекты полиморфных превращений в $\text{Cu}_2\text{Se}$	827
Структурные аспекты полиморфных превращений в $\text{Cu}_{1,80}\text{Zn}_{0,20}\text{Se}$	831
Структурные аспекты полиморфных превращений в $\text{Cu}_{1,75}\text{Zn}_{0,05}\text{Se}$	833

---

\*E-mail: yusifasadov@rambler.ru

Структурные аспекты полиморфных превращений в $\text{Ag}_2\text{Se}$	834
Структурные аспекты полиморфных превращений в $\text{AgCuSe}$	837
Структурные аспекты полиморфных превращений в $\text{Ag}_{0,4}\text{Cu}_{1,6}\text{Se}$	839
Структурные аспекты полиморфных превращений в $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$	840
Структурные аспекты полиморфных превращений в $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$	844
Структурные аспекты полиморфных превращений в $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$	848
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	850
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	850

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  
 $\text{AgCuSe}$  И РОЛЬ ЧАСТИЧНОГО  
КАТИОН-КАТИОННОГО И АНИОН-АНИОННОГО  
ЗАМЕЩЕНИЯ В СТАБИЛИЗАЦИИ  
ИХ МОДИФИКАЦИЙ

*Ю. Г. Асадов\**, *Ю. И. Алыев*, *А. Г. Бабаев*

Институт физики им. Г. М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана, Баку

Представлен обзор результатов исследования кристаллической структуры халькогенидов меди и серебра. Эти материалы обладают разнообразным набором физических свойств, что делает их перспективными для практического применения. Физические свойства кристаллов определяются химическим составом, кристаллической структурой и воздействием внешних условий. В обзоре проведен анализ опубликованных результатов по кристаллической структуре халькогенидов меди и серебра при низких и высоких температурах. Отмечена противоречивость опубликованных данных о кристаллических параметрах. Авторами представлены собственные результаты исследования температурной зависимости кристаллических параметров и особенностей фазовых переходов в халькогенидах меди и серебра различного состава.

We present a review of studies of the crystal structure of copper and silver chalcogenides. These materials have a diverse set of physical properties that make them promising for practical application. Physical properties of the crystals are determined by the chemical composition, crystal structure and the influence of external conditions. Analysis was conducted of published results on the crystal structure of copper and silver chalcogenides at high and low temperatures. The inconsistency of published data on the crystal parameters was noted. We present the results of our own investigation of the temperature dependence of the crystal parameters and features of phase transitions in copper and silver chalcogenides of different composition.

PACS: 61.66.Dk

**ВВЕДЕНИЕ**

Современная физика твердого тела, кристаллография, минералогия изучают поведение вещества, находящегося в условиях, определяемых большим числом внешних параметров: температурой, давлением, напряженностью

---

\*E-mail: yusifasadov@rambler.ru

электрического и магнитного полей и т. д. В зависимости от внешних условий в кристаллах могут происходить различные процессы: полиморфные превращения, рекристаллизация, распад твердых растворов, термическая деструкция, упорядочение и разупорядочение и т. д., которые коренным образом изменяют физические и механические свойства твердых тел, имеющих постоянный химический состав.

Среди наиболее важных проблем физики твердого тела полиморфизм является одной из основных. При полиморфизме одна кристаллическая структура разрушается и в том месте, где началось разрушение, образуется зародыш кристалла новой модификации, имеющий абсолютно новую кристаллическую структуру. Наибольший научный и практический интерес представляет исследование полиморфных превращений в кристаллах, имеющих стехиометрические и нестехиометрические составы. Механизм фазовых превращений, а также существование высокотемпературных модификаций в современной кристаллографии исследуются с применением методов высокотемпературной рентгенографии. Кроме того, получение рентгенограмм при различных температурах позволяет определять параметры решетки при различных температурах и изучать тепловое расширение вдоль различных кристаллографических направлений.

При изучении механизма полиморфных превращений наряду со структурными данными полезно иметь термодинамические данные модификаций.

Для изучения механизма полиморфных превращений в оптически непрозрачных кристаллах более удобными являются халькогениды меди и серебра, которые богаты полиморфными превращениями. Поэтому в данной работе объектами исследования выбраны эти системы.

Для выяснения характера полиморфных превращений необходимо прецизионное измерение параметров кристаллической решетки, объема и атомной плотности, а также теплового расширения существующих модификаций в функции температуры. Точные определения этих параметров всегда являлись актуальными проблемами физики твердого тела потому, что все физические свойства кристаллов определяются, прежде всего, особенностями кристаллической структуры. Исследования в этом аспекте дают обширные экспериментальные данные для выяснения атомного механизма полиморфных превращений и динамики кристаллической решетки.

Бинарные и тройные соединения и нестехиометрические составы халькогенидов меди и серебра, как полупроводниковые материалы, сильно самолегированы собственными дефектами решетки. Интерес к этим классам материалов обусловлен тем, что они обладают такими фото- и электрофизическими свойствами, которые делают их пригодными для преобразователей тепла в электричество, фоторезисторов, фотодиодов и т. д.

Практическое применение их важных физических свойств требует детального изучения реальной структуры, структурных фазовых превращений

в них, установления механизма этих превращений, областей стабильности каждой из модификаций и т. д.

В данном обзоре рассматриваются полиморфные превращения  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{1,80}\text{Zn}_{0,20}\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{1,75}\text{Zn}_{0,05}\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{AgCuSe}$ ,  $\text{Ag}_{1\pm x}\text{Cu}_{1\mp x}\text{Se}$ ,  $\text{AgCuSe}_{1-x}(\text{S,Te})_x$ .

## 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ $\text{Cu}_2\text{Se}$

На диаграмме состояния медь–селен соединение  $\text{Cu}_2\text{Se}$  существует в области 38,38 вес. % Se [1, 2]. Плотность  $\text{Cu}_2\text{Se}$   $\rho = 6,749 \text{ г/см}^3$ , точка плавления  $T_{\text{пл}} = 1386 \text{ К}$  [3].

Для  $\text{Cu}_2\text{Se}$  известны две модификации. Структура низкотемпературной  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  не исследована. Структура высокотемпературной кубической фазы была впервые расшифрована в [4], и показано, что параметр элементарной ячейки  $a = 5,840 \text{ \AA}$  (при 443 К), пространственная группа симметрии  $F\bar{4}3m$ . Часть атомов Cu и все атомы Se занимают положения атомов Zn и S в цинковой обманке 4Se-4(d), 000, 4Cu-4(c)  $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ . Остальные атомы размещаются статистически по положениям 4(b)  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$  и 16(e)  $xxx$  при  $x = 2/3$ . Никакой избирательности при заполнении пустот атомами Cu не наблюдается. По [5, 6], положение 16(e) с  $x = 2/3$  занимает со значительно меньшей вероятностью. Распределение атомов  $\text{Cu}^{1+}$  зависит от состава и температуры. Атомы меди весьма подвижны, что приводит к значительной скорости диффузии.

Существование гомогенных фаз в составе  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  с недостатком  $\text{Cu}^{1+}$  тесно связано также с подвижностью Cu-ионов. Кубическая модификация при значительном недостатке атомов меди устойчива и при обычных температурах. Она также существует в природе в виде минерала (берцелианита) [7–17]. При нормальной температуре для состава  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (где  $x = 0,5$ ) найден параметр элементарной ячейки  $a = 5,72 \text{ \AA}$ .

В литературе относительно кристаллической структуры низкотемпературной  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ , а также температуры полиморфного превращения имеются противоречивые сведения, которые подытожены в табл. 1.

В работе [7] утверждается, что для соединения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  в пределах от комнатной температуры до 393 К существует равновесная область упорядоченной фазы с тетрагональной решеткой с периодами элементарной ячейки  $a = 11,49 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,72 \text{ \AA}$ , а выше 393 К — неупорядоченная фаза с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой, параметр элементарной ячейки которой  $a = 5,82 \text{ \AA}$ . Автор этой работы также ошибочно считает, что превращение в  $\text{Cu}_2\text{Se}$  носит мартенситный характер, и указывает, что «превращение происходит без образования зародышей, одновременно по всему образцу». Этим автор и объясняет независимую от температуры большую скорость превращения.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки низкотемпературной модификации  $\text{Cu}_2\text{Se}$ 

Тип решетки, Å	Параметры решетки, Å			Температура превращения, К	Год исследования	Авторы
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
Тетрагональная	11,49	—	11,72	376	1945	W. Borchert [7]
Тетрагональная	11,63	—	11,40	—	1959	P. Junod [8]
Орторомбическая	8,17	6,68	10,5	393	1985	Н. А. Ибрагимов [10]
Кубическая	5,813	—	—	—	1957	Б. Котович, В. Д. Франк-Котенский [11]
Орторомбическая	4,118	7,032	20,38	403	1971	A. N. Stevels, F. Jellinek [12]
Не определен	—	—	—	—	1887	M. Bellati, S. Lussana [13]
Не определен	—	—	—	Превращения нет до 573	1969	S. K. Sharma [14]
Не определен	—	—	—	404	1966	R. D. Heyding [15]
Не определен	—	—	—	404	2009	Yu. G. Asadov [16]

## 2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\alpha$ - И $\beta$ -МОДИФИКАЦИИ $\text{Ag}_2\text{Se}$

Согласно [1, 2] серебро с селеном образуют одно соединение  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , содержащее 26,79 вес. % Se.

Литературные данные о кристаллической структуре низкотемпературной модификации  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{Se}$  противоречивы [18, 19]. В [20] приведена только таблица межплоскостных расстояний, рассчитанных из порошкограммы низкотемпературной  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{Se}$ . В [21] при изучении тонких пленок  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , полученных в вакууме, методом электронной дифракции показано, что низкотемпературная модификация кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки  $a = 7,08 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,98 \text{ \AA}$ . Авторы этой работы также сообщают, что при обратном превращении из высокотемпературной модификации в низкотемпературную превращение происходит через промежуточную объемноцентрированную тетрагональную модификацию с параметрами решетки  $a = 4,98 \text{ \AA}$  и  $c = 4,78 \text{ \AA}$ . В [22, 23] при комнатной температуре на пленках получено  $\text{Ag}_2\text{Se}$  на поверхности кристалла  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  с испарением в вакууме Se и Ag. Показано, что метастабильная ГЦК модификация с параметром решетки  $a = 5,65 \text{ \AA}$  получается при комнатной температуре из пленки, полученной при 573 К, а орторомбическая модификация с параметрами решетки  $a = 7,06 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,76 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,34 \text{ \AA}$  — из ГЦК модификации при 473 К.

Низкотемпературная модификация  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , по [6], имеет псевдокубическую структуру с параметром решетки  $a = 4,978 \text{ \AA}$ . Авторы этой работы предполагают, что обе модификации  $\text{Ag}_2\text{Se}$  характеризуются одинаковым расположением атомов Se и превращение в высокотемпературную модификацию вызвано разупорядочением атомов Ag. Этими же авторами приводится и третья орторомбическая модификация, которая через некоторое время превращается в псевдокубическую. Параметры элементарной ячейки орторомбической модификации:  $a = 7,046 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,32 \text{ \AA}$  и  $c = 7,82 \text{ \AA}$ .

В [24] сообщается, что в результате нескольких циклов нагрева и охлаждения в некоторой области пленки  $\text{Ag}_2\text{Se}$  обнаруживаются два различных типа низкотемпературной модификации: первая триклинная с параметрами решетки  $a = 7,0 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,6 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,3 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 92^\circ$ ,  $\beta = 91,5^\circ$ ,  $\gamma = 92^\circ$ , а вторая имеет моноклинную структуру. В [25] проводилось исследование  $\text{Ag}_2\text{Se}$  также в тонкопленочном состоянии и показано, что при низких температурах в одной и той же пленке существуют тетрагональная, орторомбическая и триклинная модификации  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Ниже приведены схемы структурных превращений из этой работы (табл. 2).

Таблица 2. Схемы структурных превращений в  $\text{Ag}_2\text{Se}$  [25]

Кубическая, $a = 7,046 \text{ \AA}$ [24]		
$\uparrow$	$[001]_{\text{T}} \parallel [110]_{\text{K}}$ $[100]_{\text{T}} \parallel [110]_{\text{K}}$	$\downarrow$
Моноклинная $a = 6,91 \text{ \AA}$ , $b = 7,87 \text{ \AA}$ , $c = 4,23 \text{ \AA}$ , $\beta = 99,58^\circ$ [25]		
$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
	$[100]_{\text{P.T}} \parallel [100]_{\text{M}}$ $[010]_{\text{P.T}} \parallel [010]_{\text{M}}$	
Тетрагональная [19] $a = 7,08 \text{ \AA}$ $c = 4,98 \text{ \AA}$	Орторомбическая [23] $a = 7,06 \text{ \AA}$ $b = 7,80 \text{ \AA}$ $c = 4,34 \text{ \AA}$	Триклинная [25] $a = 7,0 \text{ \AA}$ , $\alpha = 92^\circ$ $b = 7,8 \text{ \AA}$ , $\beta = 91,5^\circ$ $c = 4,3 \text{ \AA}$ , $\gamma = 92^\circ$

Из вышеизложенного становится ясно, что разные исследователи приводят противоречивые данные для параметров решетки и различные сингонии для низкотемпературной модификации  $\text{Ag}_2\text{Se}$ : кубическую [22], тетрагональную [8, 21–26], орторомбическую [23, 27–37], моноклинную [24–38] или триклинную [8, 25]. Отметим, что в этих работах условия получения образцов, так же как и методы исследования, были различными. Это особенно относится к исследованиям тонкопленочных состояний.

По этой причине единой низкотемпературной модификации  $\text{Ag}_2\text{Se}$  приписаны различные типы структуры. Основная причина разноречивости ав-

торов исследования образцов в тонкопленочном состоянии, по-видимому, заключается в образовании различных нестехиометрических фаз, состав которых не контролировался.

В большинстве работ [26, 30, 39], где использовались массивные образцы, температура полиморфного  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения в  $\text{Ag}_2\text{Se}$  находится в интервале 406–413 К. Однако в [39]  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения в  $\text{Ag}_2\text{Se}$  наблюдали при 433 К и пришли к выводу, что более высокая температура характерна для образцов в виде тонких пленок.

Кристаллическая структура низкотемпературной модификации более подробно рассматривалась в [30, 35]. В [30] электронографическим методом для низкотемпературной модификации  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  установлена орторомбическая структура с параметрами решетки  $a = 7,05 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,85 \text{ \AA}$  и  $c = 4,33 \text{ \AA}$ . Элементарная ячейка содержит  $Z = 4\text{Ag}_2\text{Se}$ , пространственная группа (пр. гр.) симметрии  $P222_1$ . Уточненные параметры атомов Ag, Se, а также межатомные расстояния в  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  даны в табл. 3 и 4.

Таблица 3. Атомные положения в  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  [30]

Атом	Координаты		
	$x$	$y$	$z$
Ag(I)	0,121	0,225	0,022
Ag(II)	0,393	0	0
Ag(III)	0,378	0,500	0
Se	0,298	0,275	0,522

Таблица 4. Межатомные расстояния в  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  (в ангстремах) [30]

Атом	Ag(I)	Ag(II)	Ag(III)	Se
Ag(I)	2,62, 2,91	2,61	2,82	2,54, 2,98
Ag(II)	—	2,64	3,925	3,06, 3,19
Ag(III)	—	—	2,77	2,89, 2,93
Se	—	—	—	3,53, 3,76

Таблица 5. Атомные положения в  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  [35]

Атом	Координаты		
	$x$	$y$	$z$
Ag(I)	0,375	0,619	0,456
Ag(II)	0,978	0,279	0,361
Se	0,608	0,485	0,149

Таблица 6. Межатомные расстояния в  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  (в ангстремах) [35]

Атом	Se	Se	Se	Se
Ag(I)	2,62	2,71	2,79	2,86
Ag(II)	2,62	2,74	2,81	—

В [35] для низкотемпературной модификации  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  предложена также орторомбическая структура с параметрами решетки  $a = 4,333 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,062 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,764 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ , пр. гр.  $D_2^4\text{-}P2_12_12_1$ . Позиции атомов и межатомные расстояния в  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  приведены в табл. 5 и 6.

В орторомбической решетке Ag(I) находится в тетраэдрическом, а Ag(II) в треугольном окружении атомов Se. В обеих работах сингонии, параметры элементарной ячейки и количество атомов в элементарной ячейке одинаковы, а пространственные группы симметрии разные, т. е. в [30] пр. гр. симметрии



выбрана  $D_2^2-P222_1$ , а в [35]  $D_2^4-P2_12_12_1$ . В пр. гр. симметрии  $P222_1$  условия погасания устанавливают ограничение только отражению типа  $(00l)$ , где  $l = 2n$ , а в пр. гр.  $P2_12_12_1$  правила погасаний следующие:  $(hkl)$  — нет ограничений,  $(h00)$  —  $h = 2n$ ,  $(0k0)$  —  $k = 2n$ ,  $(00l)$  —  $l = 2n$ .

В дальнейшем при обработке экспериментальных данных будет использована пр. гр.  $P222_1$ . Выбор именно этой структурной модели, а не  $P2_12_12_1$  не связан с ошибочностью последней.

Несмотря на то, что низкотемпературная модификация  $Ag_2Se$  кристаллизуется в орторомбической структуре, имеется большое сходство с моноклинной структурой  $Ag_2S$ . На рис. 1 показано расположение атомов в обеих

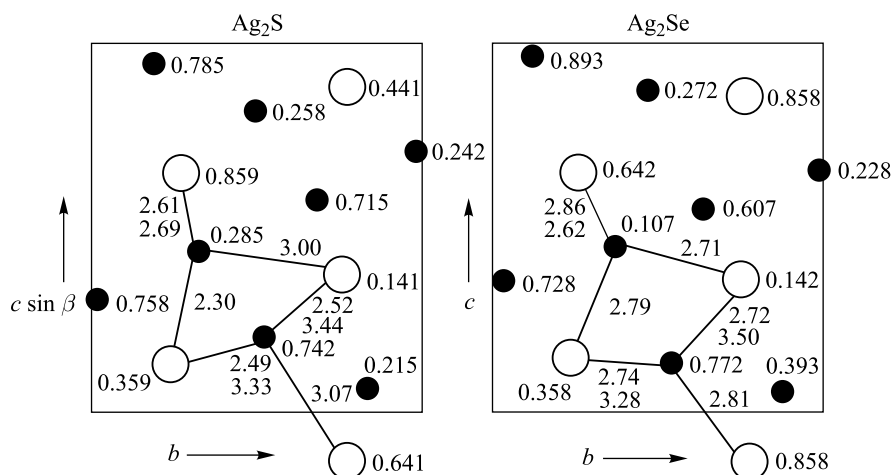


Рис. 1. Проекция структуры моноклинной  $\alpha$ - $Ag_2S$  и орторомбической  $\alpha$ - $Ag_2Se$  по направлению  $[011]$

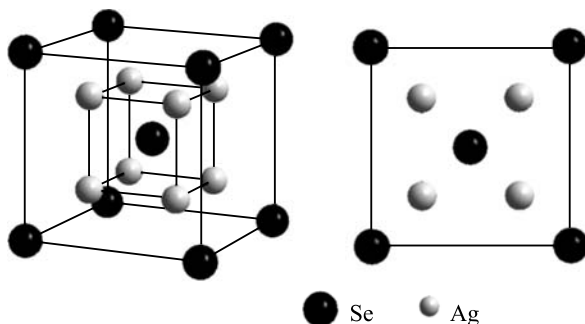


Рис. 2. Идеализированная объемно-центрированная кубическая элементарная ячейка  $\beta$ - $Ag_2S(Se)$

структурах в проекции (011). Структурное исследование высокотемпературной модификации  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$  [26] подтвердило сходство со структурой  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ , т. е.  $\text{Se}^{2-}$  образуют объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку, а атомы  $\text{Ag}^{1+}$  распределены в большом количестве пустот этой решетки, преимущественно в наиболее крупных из них. По сравнению с  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  в  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$  незначительно увеличивается параметр решетки, т. е.  $\Delta a = (4,98 - 4,88) \text{ \AA} = 0,10 \text{ \AA}$ . Эта разность равна разности ионных радиусов Se и S.

По данным [26], параметр решетки  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$  равен  $a = 4,983 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2\text{Ag}_2\text{Se}$ , пр. гр.  $O_h^5\text{-}Fm\bar{3}m$ . На рис. 2 представлена идеализированная объемно-центрированная кубическая элементарная ячейка.

### 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ $\text{AgCuSe}$

При соотношении  $\text{Ag}_2\text{Se}:\text{Cu}_2\text{Se} = 1:1$  образуется соединение  $\text{AgCuSe}$  по перитектической реакции при температуре 1033 К [40]. Полиморфные превращения в соединениях  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$  отразились и на их тройных сплавах. При температурах ниже 473 К твердые растворы на основе  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$  претерпевают эвтектоидные распады [40–42].

На образце естественного минерала в [43] впервые показано, что  $\text{AgCuSe}$  при комнатной температуре кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами решетки  $a = 4,075 \text{ \AA}$  и  $c = 6,29 \text{ \AA}$ , пр. гр.  $P4/nmm$ ,  $Z = 2\text{AgCuSe}$ . Вычисленная плотность  $\rho_{\text{выч}} = 7,91 \text{ г/см}^3$  соответствует экспериментально измеренной  $\rho_{\text{изм}} = 7,67 \text{ г/см}^3$ .

В [44] для структурных исследований использовались образцы из одной и той же породы. В виде дендрита  $\text{AgCuSe}$  распространена в кальците. Образцы подвергались травлению в кислоте  $\text{HCl}$ , а затем дендриты раздроблялись в железной ступке при температуре жидкого азота. Обработка при низкой температуре проводилась для того, чтобы в образце не происходили пластические деформации. Для дифракционных исследований выбирались монокристаллы размером порядка 0,1 мм. При первом приближении подтверждаются пр. гр. симметрии и параметры элементарной ячейки, приведенные в [44]. Но анализ вайсенбергограмм, полученных от нескольких кристаллов, показал, что, если учитывать появившиеся на вайсенбергограмме несколько очень слабых пятен, симметрия кристалла становится орторомбической, т. е. размер элементарной ячейки, указанный в [44] в направлении оси  $b$ , увеличивается в пять раз, т. е.  $a = 4,105 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,07 \text{ \AA} \cdot 5 = 20,35 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,31 \text{ \AA}$ . Идеализированная кристаллическая структура  $\text{AgCuSe}$  показана на рис. 3.

В этой структуре атомы Ag расположены в плоскостях, перпендикулярных оси  $c$ . Каждый атом Ag окружен четырьмя другими атомами Ag на расстоянии 2,96  $\text{ \AA}$ , один атом Se находится на близком расстоянии 2,67  $\text{ \AA}$ , четыре атома — на расстоянии 3,59  $\text{ \AA}$ , а один — на расстоянии 3,64  $\text{ \AA}$ .

Таким образом, атомы Se образуют слои расплющенного тетраэдра, в котором каждый угол поделен подобными тетраэдрами. Каждый атом Se связан

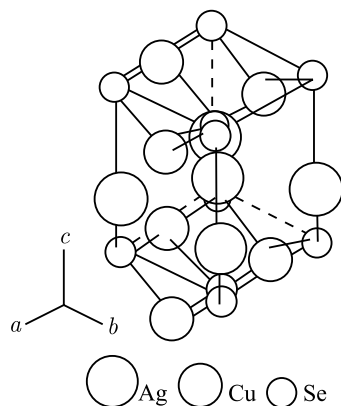


Рис. 3. Кристаллическая структура AgCuSe

с четырьмя другими атомами Se на расстоянии 3,30 Å. Атомы Cu расположены внутри расплющенного тетраэдра. Они не располагаются в центре тетраэдра, а скорее, близки к одному из длинных ребер, лежащих на расстоянии 2,06 Å от одной пары атомов Se и на расстоянии 2,50 Å от другой пары. Самое близкое расстояние Cu-Ag равно 2,98 Å. Было отмечено, что одно из расстояний Cu-Se больше, чем можно было бы предположить, тогда как все другие межатомные расстояния казались приемлемыми. Одной из особенностей структуры AgCuSe является то, что каждый атом Ag связан близко только с одним атомом Se и силы связи структуры могут отчасти зависеть от металлических связей Ag-Ag.

В этой же работе отмечено, что при температуре 463–468 К орторомбическая низкотемпературная модификация AgCuSe превращается в кубическую и превращение обратимое.

Из вышеизложенного ясно, что в тройных соединениях AgCuSe, где, в отличие от бинарных соединений Ag<sub>2</sub>Se и Cu<sub>2</sub>Se, участвуют два типа катионов, до настоящего времени проблема полиморфизма остается неразрешенной.

#### 4. СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ Cu<sub>2</sub>Se, Ag<sub>2</sub>Se, AgCuSe И Ag<sub>1,5</sub>Cu<sub>0,5</sub>Se, Ag<sub>0,4</sub>Cu<sub>1,6</sub>Se, Cu<sub>1,80</sub>Zn<sub>0,20</sub>Se, Cu<sub>1,75</sub>Zn<sub>0,05</sub>Se, AgCuSe<sub>0,5</sub>S<sub>0,5</sub>, AgCuSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub>

Для получения гомогенных образцов указанных составов использовали метод прямого синтеза, т. е. химическое взаимодействие исходных компонентов. Для синтезируемых составов в качестве реактора были применены ампулы из высококачественного кварца с внутренним диаметром 1 см и длиной 10 см. Ампулы заполнялись исходными компонентами Cu, Ag, Zn, S, Se, Te в количествах, необходимых для каждого из составов, и эвакуировались до давления 10<sup>-3</sup> МПа, а затем запаивались. Использованные исходные компоненты для синтеза имели следующую чистоту: Cu — электролитическую, Ag и Zn — 99,999, Se, S, Te — марки В5. Количество исходных компонентов, необходимых для синтезирования, в отдельности для каждого состава приведено в табл. 7.

Для синтеза указанных составов были выбраны одинаковые условия. С целью предотвращения взрыва ампулы, а также для полной диффузии рас-

Таблица 7. Количество исходных компонентов в вышеуказанных составах (в атомных процентах)

Состав	Cu	Ag	Zn	S	Se	Te
$\text{Cu}_2\text{Se}$	61,677	—	—	—	38,323	—
$\text{Ag}_2\text{Se}$	—	66,6666	—	—	33,3333	—
$\text{AgCuSe}$	33,3333	33,3333	—	—	33,3333	—
$\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$	16,6666	49,9999	—	—	33,3333	—
$\text{Ag}_{0,4}\text{Cu}_{1,6}\text{Se}$	45,4311	19,2836	—	—	35,2853	—
$\text{Cu}_{1,80}\text{Zn}_{0,20}\text{Se}$	55,458	—	6,162	—	38,380	—
$\text{Cu}_{1,75}\text{Zn}_{0,05}\text{Se}$	57,488	—	1,690	—	40,822	—
$\text{AgCuSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$	27,9995	47,5383	—	7,0651	17,3972	—
$\text{AgCuSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$	33,3333	33,3333	—	—	16,6666	16,6666

плавленных серы, селена и теллура с медью, серебром и цинком температуру печи медленно повышали в одном случае до температуры плавления селена ( $T_{\text{пл}} = 493 \text{ K}$ ), в другом случае до температуры плавления серы ( $T_{\text{пл}} = 393 \text{ K}$ ) и теллура ( $T_{\text{пл}} = 725 \text{ K}$ ) и каждый состав в отдельности поддерживался при этой температуре 4 ч. После этого температуру печи повышали со скоростью  $50 \text{ K/ч}$  выше температуры плавления  $\text{AgCuSe}$  ( $T_{\text{пл}} = 1039 \text{ K}$ ). После пятичасовой выдержки при этой температуре с циклическим вибрированием ампулы с образцами медленно охлаждались до  $400 \text{ K}$ , и при этой температуре, с целью гомогенизации, полученные образцы отжигались в течение 200 ч.

Для установления индивидуальности каждого состава был проведен также микроструктурный и рентгенофазовый анализ.

**4.1. Микроструктурный анализ  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и  $\text{AgCuSe}$ .** Для микроскопического исследования из синтезированных составов были срезаны плоские образцы. Сначала проводили шлифовку образцов всех составов. Правильное изготовление шлифов имеет чрезвычайно важное значение, поскольку от этого зависит правильность толкования микроструктур. Если шлифы приготовлены неправильно, ошибочное толкование микроструктуры почти всегда неизбежно. Самым важным при изготовлении шлифов является предотвращение повреждения поверхности шлифа, заключающегося в изменении микроструктуры поверхностного слоя материала в результате деформации или нагрева. Шлифование и полировка образца должны осуществляться таким образом, чтобы на его поверхности оставался минимальный искаженный слой. Это необходимо для выявления истинной микроструктуры материала после травления. Кроме того, на поверхности шлифа не должно наблюдаться полировочных царапин, ямок. Изготовление шлифов образца состоит из следующих основных операций: а) вырезка образца; б) шлифовка; в) полировка; г) травление.

Полировка представляет собой конечную ступень в процессе изготовления гладкой зеркальной поверхности, свободной от царапин. Получение такой

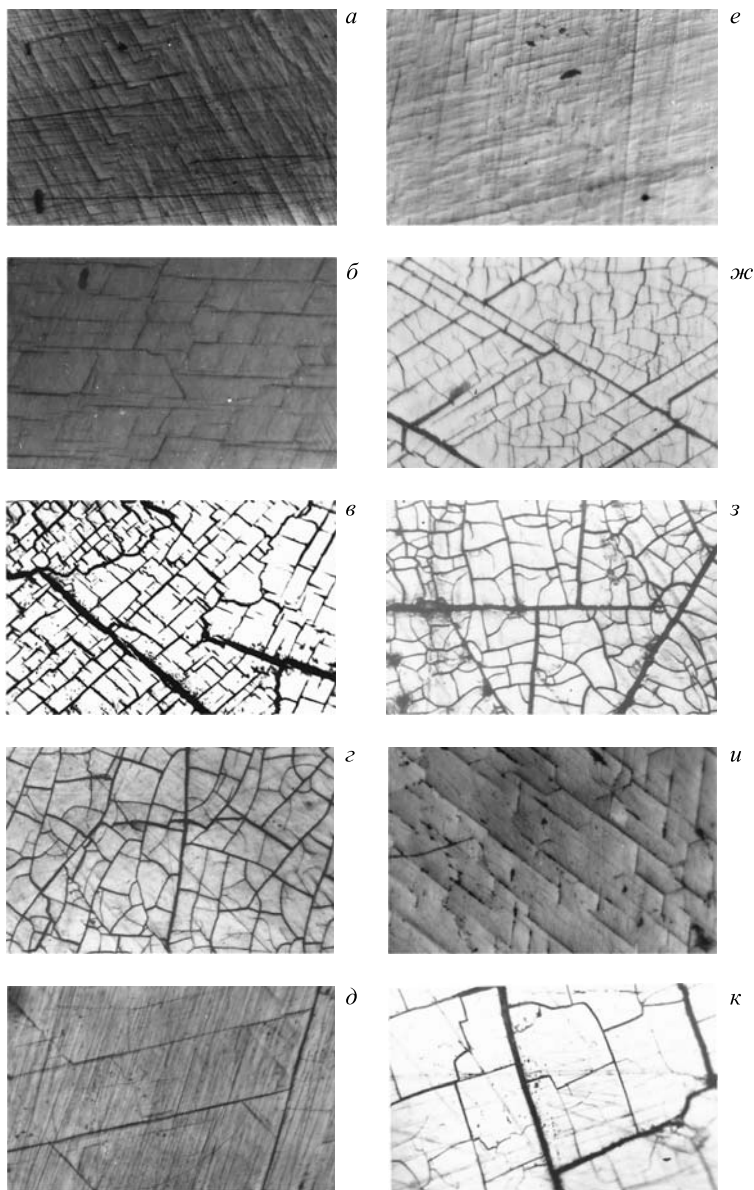


Рис. 4. Микроструктуры  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (а),  $\text{Cu}_{1,80}\text{Se}$  (б),  $\text{Cu}_{1,80}\text{Zn}_{0,20}\text{Se}$  (в),  $\text{Cu}_{1,75}\text{Zn}_{0,05}\text{Se}$  (г),  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (д),  $\text{AgCuSe}$  (е),  $\text{Ag}_{0,4}\text{Cu}_{1,6}\text{Se}$  (ж),  $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$  (з),  $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$  (и),  $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  (к). Увеличение  $360\times$

Таблица 8. Результаты измерения параметров решетки из порошковых диаграмм и состав каждого синтезированного образца

Структура и состав	Параметры решетки, Å			$\beta$	Z	Пр. гр.	V, Å <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
	a	b	c					
Cu <sub>2</sub> Se — орторомбическая	4,1168	7,0320	20,3472	—	12	—	589,038	6,968
Cu <sub>1,80</sub> Se — ГЦК	5,7356	—	—	—	4	Fm3m	188,685	6,804
Cu <sub>1,80</sub> Zn <sub>0,20</sub> Se — орторомбическая	4,1274	7,0327	20,3618	—	12	—	591,011	6,957
Cu <sub>1,80</sub> Zn <sub>0,20</sub> Se — ГЦК	5,7560	—	—	—	4	Fm3m	190,705	7,187
Cu <sub>1,78</sub> Zn <sub>0,05</sub> Se — ГЦК	5,741	—	—	—	4	Fm3m	189,218	6,787
Ag <sub>2</sub> Se — орторомбическая	7,065	7,847	4,325	—	4	P222 <sub>1</sub>	239,779	8,164
AgCuSe — орторомбическая	4,104	20,350	6,310	—	10	P4/nmm	526,988	7,888
Ag <sub>0,4</sub> Cu <sub>1,6</sub> Se — AgCuSe	4,104	20,350	6,310	—	10	P4/nmm	526,988	7,885
Ag <sub>0,4</sub> Cu <sub>1,6</sub> Se — Ag <sub>2</sub> Se	4,333	7,062	7,762	—	4	P222 <sub>1</sub>	237,576	8,237
Ag <sub>1,5</sub> Cu <sub>0,5</sub> Se — Ag <sub>2</sub> Se	4,333	7,062	7,764	—	4	P222 <sub>1</sub>	237,576	8,237
Ag <sub>1,5</sub> Cu <sub>0,5</sub> Se — AgCuSe	4,105	20,350	6,310	—	10	P4/nmm	527,117	7,885
AgCuSe <sub>0,5</sub> Se <sub>0,5</sub> — Cu <sub>1,96</sub> S	26,827	15,745	13,565	90,13°	8	P2 <sub>1</sub> /n	5729,735	5,807
AgCuSe <sub>0,5</sub> Se <sub>0,5</sub> — AgCuSe	4,086	20,524	6,279	—	10	P4/nmm	526,564	7,154
AgCuSe <sub>0,5</sub> Te <sub>0,5</sub> — Cu <sub>2</sub> Te	7,319	22,236	36,458	—	104	P6mmm	5933,368	7,407
AgCuSe <sub>0,5</sub> Te <sub>0,5</sub> — AgCuSe	4,107	20,421	6,299	—	10	P4/nmm	528,058	7,883
AgCuSe <sub>0,5</sub> Te <sub>0,5</sub> — кубическая	7,715	—	—	—	8	Fd3m	459,206	7,940

поверхности является необходимым условием для проведения правильного анализа.

Для выявления микроструктуры синтезированных образцов из каждого слитка были срезаны образцы в виде пластин, поверхности которых сначала шлифовали, а затем полировали с помощью алмазной пасты. Для выявления характеристики материала с поверхностей удалялся полированный слой травлением составами 50 %  $\text{HNO}_3$  + 50 %  $\text{H}_2\text{O}$  и 1 : 1  $\text{HNO}_3$ , 1 : 1  $\text{HCl}$ . Микрофотографии поверхностей каждого образца снимались с помощью металлографического микроскопа марки МИМ-7, работающего на отраженном свете.

Микрофотографии поверхностей указанных образцов, приведенные на рис. 4, показывают, что все полученные составы однофазны и характеризуются крупноблочными структурами без каких-либо включений. Структура, размеры и расположение зерен у каждого образца отличаются. Из микрофотографий, полученных для одного состава, двухфазность его различить было невозможно из-за близости химического состава. Для выяснения существования различных фаз у одного и того же химического состава требуется рентгенофазовый анализ.

**4.2. Рентгенофазовый анализ.** При определении однофазности одного и того же химического состава рентгенофазовый анализ является совершенно незаменимым. Если в синтезированном составе участвуют различные фазы, то каждая фаза будет характеризоваться своей рентгенограммой, т. е. дифракционными отражениями и интенсивностями соответствующих отражений.

Для определения фазовых соотношений состава из каждого синтезированного слитка изготавливали образцы в виде порошков. Порошком каждого состава наполняли стеклянный капилляр с внутренним диаметром  $\sim 0,8$  мм, и при выдавливании с одного конца проволокой диаметром  $\sim 0,7$  мм получались спрессованные образцы в виде проволоки. От таких образцов каждого состава снимали порошковые диаграммы в камере РКД-57.3 на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ), фильтр — Ni, экспозиция 16 ч. Результаты измерения параметров решетки из порошковой диаграммы приведены в табл. 8. Как видно из табл. 8, при комнатной температуре  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{1,80}\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{1,75}\text{Zn}_{0,05}\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и  $\text{AgCuSe}$  однофазные,  $\text{Cu}_{1,80}\text{Zn}_{0,20}\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_{0,4}\text{Cu}_{1,6}\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$  и  $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$  двухфазные, а  $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  трехфазные.

Как будет показано, при высокой температуре все составы превращаются в единую кубическую модификацию.

## 5. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Получение монокристаллов низкотемпературной модификации химического состава, претерпевающего от комнатной температуры до температуры плавления одно или несколько структурных превращений, связано с определенными трудностями. Дело в том, что из расплава и газовой фазы всегда

растут кристаллы высокотемпературной модификации, а кристаллы низкотемпературной модификации получаются при охлаждении до комнатной температуры в результате структурных превращений.

Важно отметить, что очень часто структурные превращения сопровождаются значительным изменением объема, что приводит к появлению напряжений и к развитию субструктуры в кристаллах. Монокристалличность низкотемпературной модификации, растущей внутри высокотемпературной модификации, зависит в основном от разности плотностей. По разности плотностей модификации полиморфных веществ можно разделить на следующие три группы:

— плотность растущей модификации  $\rho_p$  меньше плотности матричного кристалла  $\rho_m$ , т. е.  $\rho_p < \rho_m$ ;

— плотность растущей модификации больше, чем плотность матричного кристалла, т. е.  $\rho_p > \rho_m$ ;

— плотности растущего и матричного кристаллов или равны, или отличаются незначительно, т. е.  $\rho_p = \rho_m$ ,  $\rho_p \geq \rho_m$  или  $\rho_p \leq \rho_m$ .

В случае, когда  $\rho_p < \rho_m$ , в процессе превращения матричный кристалл деформируется и очень часто растрескивается, и каждая образовавшаяся трещина становится источником образования множества центров кристаллизации. В результате монокристалл превращается в поликристалл.

В случае  $\rho_p > \rho_m$  контакт между растущим кристаллом и кристаллом-средой слабеет и расстояние поверхностного раздела фаз становится больше, чем межатомное расстояние. При этом рост кристалла новой фазы останавливается. Процесс превращения продолжается за счет образования все новых и новых зародышей. В этом случае также монокристалл превращается в поликристалл. В обоих случаях из такого поликристалла вырастить монокристалл не удастся.

В случае  $\rho_p \geq \rho_m$ ,  $\rho_p \leq \rho_m$  и  $\rho_p = \rho_m$  обычно наблюдается два типа превращения: монокристалл  $\rightleftharpoons$  монокристалл и монокристалл  $\rightleftharpoons$  поликристалл. Здесь превращение монокристалл–поликристалл происходит с образованием множества центров кристаллизации и за счет дефектности матричного кристалла. Из такого поликристалла при определенных числах превращений можно получить монокристалл нужной модификации.

Для выращивания монокристаллов синтезированных образцов наиболее приемлемым способом оказалась экспериментально найденная комбинация методов медленного охлаждения и Бриджмена, которые применяются при выращивании кристаллов из расплава.

Синтезированные образцы  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$ ,  $\text{AgCuS}$ ,  $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{S}$ ,  $\text{AgCuS}_{0,5}(\text{Se}, \text{Te})_{0,5}$  после их изучения методом рентгенофазового анализа помещаются в ампулы из высококачественных кварцевых трубок длиной 10 см и с внутренним диаметром 0,5 см. Эвакуированные до давления  $10^{-5}$  Па ампулы с соответствующими составами с помощью специального механизма



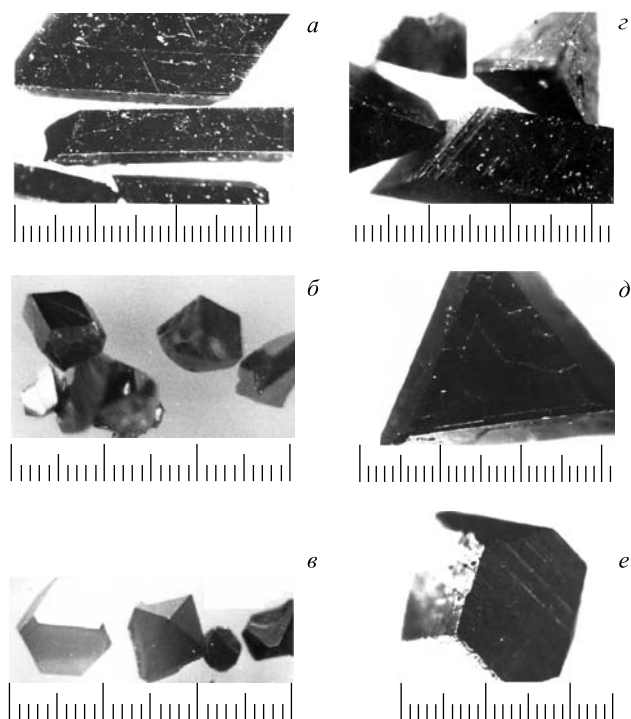


Рис. 5. Монокристаллы  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (а),  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (б),  $\text{AgCuSe}$  (в),  $\text{Cu}_{1,80}\text{Zn}_{0,20}\text{Se}$  (г),  $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$  (д),  $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$  (е)

перемещаются внутри вертикальной печи, имеющей три температурные зоны. В верхней зоне поддерживается температура на 50 К выше, а во второй — на 50 К ниже точки плавления состава. В верхней зоне печи состав в ампуле находится в расплавленном состоянии. Когда острый кончик ампулы переходит точку температуры плавления, со стороны зоны с меньшей температурой образуются зародыши кристалла высокотемпературной модификации. Перемещение ампулы со скоростью 0,2 см/ч оказалось подходящим для роста образовавшегося зародыша высокотемпературной фазы. При дальнейшем смещении ампулы, содержащей кристаллы высокотемпературной ГЦК фазы, при переходе в область температур структурного превращения монокристалл из ГЦК фазы переходит в низкотемпературную фазу. Затем ампулы в третьей зоне печи выдерживают в течение трех недель ниже температуры структурного превращения, т. е. подвергают отжигу.

На рис. 5 приведены полученные таким способом монокристаллы, которые стали объектами исследования полиморфных превращений в них.

## 6. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РЕНТГЕНДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ТЕРМИЧЕСКИЕ РАСШИРЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ МОДИФИКАЦИЙ

**6.1. Структурные аспекты полиморфных превращений в  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .** Монокристаллы  $\text{Cu}_2\text{Se}$  легко скалываются в направлении [011]. Из таких кристаллов при комнатной температуре в интервале углов  $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$  были зафиксированы семь четких дифракционных пиков с индексами (011), (022), (027), (040), (055), (0.0.18) и (400). Все дифракционные отражения от порошкограммы и зафиксированные от монокристалла индицируются в низкотемпературной орторомбической структуре с параметрами элементарной ячейки  $a = 4,118 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,032 \text{ \AA}$ ,  $c = 20,360 \text{ \AA}$ ,  $Z = 12$  [45–47].

После получения дифракционных спектров при комнатной температуре, не изменяя ориентацию кристалла, включили печь и при температурах 323, 373, 405, 423, 473, 523 и 573 К производили эксперименты. Перед каждым получением спектров температуру печи поддерживали постоянной в течение 30 мин. Запись, произведенная при 423 К, уже относилась к высокотемпературной ГЦК модификации. При этом все дифракционные отражения, принадлежащие низкотемпературной орторомбической модификации, исчезают, и в прежнем интервале углов фиксируются дифракционные отражения с индексами (111), (222) и (333), принадлежащие высокотемпературной ГЦК модификации с параметром элементарной ячейки  $a = 5,836 \text{ \AA}$ . Было установлено, что температура равновесия между модификациями  $T_{\text{пр}} = (407 \pm 1) \text{ К}$  [48].

Из дифракционных спектров при 293, 323, 373, 405 К рассчитали параметры решетки орторомбической, а при 423, 473, 523, 573 К — ГЦК модификации. Результаты расчета приведены в табл. 9 и графически на рис. 6.

На основе значений параметров решетки орторомбической и ГЦК модификаций  $\text{Cu}_2\text{Se}$  рассчитаны коэффициенты теплового расширения по основ-

Таблица 9. Кристаллические параметры  $\text{Cu}_2\text{Se}$  при различных температурах

$T_{\text{эксп}}$ , К	Модификация	Параметры решетки, $\text{Å}$			$Z$	Пр. гр.	$V$ , $\text{Å}^3$	$\rho$ , $\text{г/см}^3$
		$a$	$b$	$c$				
293	Орторомбическая	4,117	7,032	20,347	12	$P222_1$	589,061	6,968
323	Орторомбическая	4,118	7,034	20,351	12	$P222_1$	589,487	6,963
373	Орторомбическая	4,121	7,038	20,367	12	$P222_1$	590,716	6,948
405	Орторомбическая	4,125	7,042	20,380	12	$P222_1$	592,003	6,933
423	ГЦК	5,839			4	$F\bar{4}3m$	199,074	6,827
473	ГЦК	5,844			4	$F\bar{4}3m$	199,586	6,855
523	ГЦК	5,855			4	$F\bar{4}3m$	200,715	6,816
573	ГЦК	5,662			4	$F\bar{4}3m$	201,436	6,792

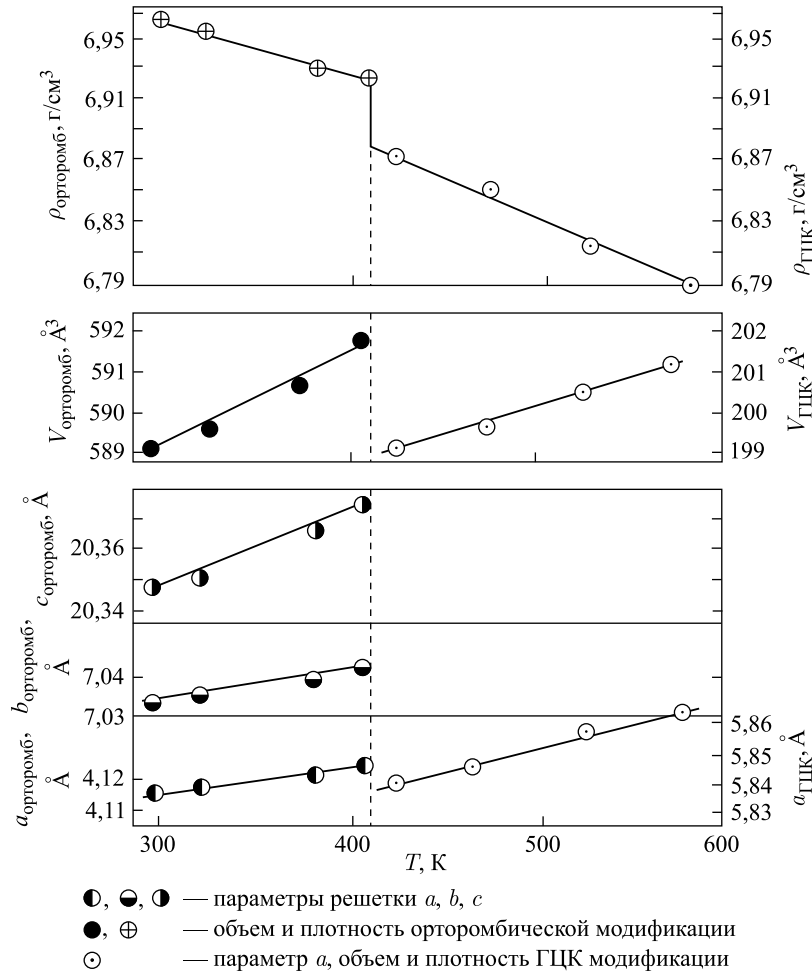


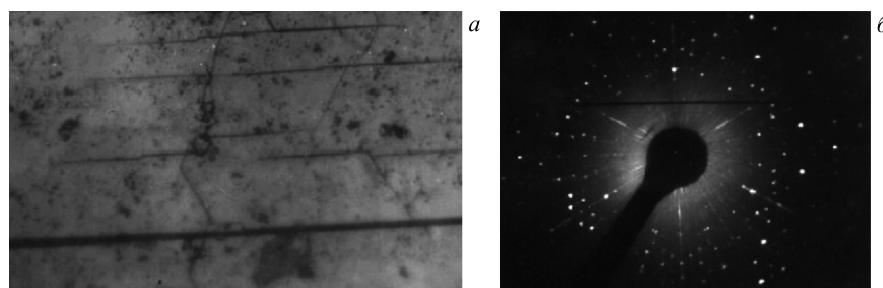
Рис. 6. Температурная зависимость параметров решетки, объема и плотности орторомбической и ГЦК модификаций  $\text{Cu}_2\text{Se}$

ным кристаллографическим направлениям, которые приведены в табл. 10. Как видно из табл. 10, коэффициенты теплового расширения орторомбической модификации положительны и поверхность имеет вид эллипсоида, а поверхность коэффициентов теплового расширения ГЦК модификации имеет вид сферы.

Зависимость плотностей орторомбической и ГЦК модификаций, рассчитанная с помощью параметров решетки, показала, что плотность при температуре равновесия модификаций ( $T_{\text{пр}} = 407$  К) изменяется скачком на

Таблица 10. Коэффициенты теплового расширения орторомбической и ГЦК модификаций кристалла  $\text{Cu}_2\text{Se}$  ( $10^6 \text{ K}^{-1}$ )

$T, \text{ K}$	$\alpha_{[100]}$	$\alpha_{[010]}$	$\alpha_{[001]}$	$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}}{3}$	$\beta = \alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}$
293–323	8,097	9,480	6,553	8,043	24,130
293–373	12,145	10,666	12,287	11,699	35,098
293–405	17,350	12,697	14,481	14,843	44,528
423–473	17,126			17,126	51,378
423–523	27,402			27,402	82,206
423–573	26,260			26,260	78,780

Рис. 7. Микрофотография (а) и лауэграмма (б) кристалла  $\text{Cu}_2\text{Se}$  после трехкратного превращения

0,062 г/см<sup>3</sup> (рис. 6). Незначительное изменение плотности модификаций дало возможность получить монокристаллы низкотемпературной орторомбической модификации при трехкратном превращении, которое подтверждают микрофотография и лауэграмма, приведенные на рис. 7.

Надо отметить, что с увеличением числа кратности превращений (выше 10) происходит изменение концентрации, т.е. имеет место переход  $\text{Cu}_2\text{Se}$  в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ( $x = 0,20$ ) с выделением меди на границе блоков  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . Этот нестехиометрический состав имеет также ГЦК решетку с параметром  $a = 5,740 \text{ \AA}$  и устойчив в температурной области от комнатной до температуры плавления.

Расчетные значения периода решетки по изменениям углов отражений (111), (222) и (333) в интервале температур 299–573 К приведены в табл. 11.

С помощью значений параметров решетки рассчитаны коэффициенты теплового расширения в интервале температур 299–573 К, которые приведены в табл. 12. В этом случае поверхность коэффициента теплового расширения имеет вид сферы.

Таблица 11. Кристаллические параметры  $\text{Cu}_{1,80}\text{Se}$  при различных температурах

$T_{\text{эксп}}, \text{K}$	Модификация	$a, \text{Å}$	$Z$	Пр. гр.	$V, \text{Å}^3$	$\rho, \text{г/см}^3$
299	ГЦК	5,734	4	$Fm\bar{3}m$	188,527	6,772
383	ГЦК	5,747	4	$Fm\bar{3}m$	189,527	6,733
473	ГЦК	5,767	4	$Fm\bar{3}m$	191,801	6,663
573	ГЦК	5,773	4	$Fm\bar{3}m$	192,394	6,642

Таблица 12. Коэффициенты теплового расширения ГЦК модификаций кристалла  $\text{Cu}_{1,80}\text{Se}$  ( $10^6 \text{K}^{-1}$ )

$T, \text{K}$	$\alpha_{[100]}$	$\bar{\alpha} = 3a_{[100]}/3$	$\beta = 3\alpha_{[100]}$
299–383	26,99	26,99	80,97
299–473	33,08	33,08	99,24
299–573	24,82	24,82	74,76

Таблица 13. Кристаллические параметры  $\text{Cu}_{1,80}\text{Zn}_{0,20}\text{Se}$  при различных температурах

$T_{\text{эксп}}, \text{K}$	Модификация	Параметры решетки, Å			$Z$	Пр. гр.	$V, \text{Å}^3$	$\rho, \text{г/см}^3$
		$a$	$b$	$c$				
290	Орторомбическая ГЦК	4,127	7,033	20,362	12	$P222_1$	591,011	6,957
		5,756			4	$Fm\bar{3}m$	190,705	7,187
370	Орторомбическая ГЦК	4,131	7,049	20,409	12	$P222_1$	594,298	6,919
		5,765			4	$Fm\bar{3}m$	191,601	7,153
470	Орторомбическая ГЦК	4,149	7,054	20,439	12	$P222_1$	598,189	6,875
		5,772			4	$Fm\bar{3}m$	192,300	7,126
570	Орторомбическая ГЦК	4,156	7,070	20,471	12	$P222_1$	601,498	6,836
		5,782			4	$Fm\bar{3}m$	193,301	7,091
670	Орторомбическая ГЦК	4,167	7,088	20,506	12	$P222_1$	605,659	6,790
		5,793			4	$Fm\bar{3}m$	194,406	7,050
770	Орторомбическая ГЦК	4,189	7,089	20,517	12	$P222_1$	609,269	6,749
		5,802			4	$Fm\bar{3}m$	195,314	7,018
870	Орторомбическая ГЦК	4,196	7,102	20,535	12	$P222_1$	611,943	6,720
		5,819			4	$Fm\bar{3}m$	196,224	6,985

**6.2. Структурные аспекты полиморфных превращений в  $\text{Cu}_{1,80}\text{Zn}_{0,20}\text{Se}$ .** Монокристаллы  $\text{Cu}_{1,80}\text{Zn}_{0,20}\text{Se}$ , как и монокристаллы  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , легко скалывались по плоскости (011). От кристаллического слитка отделили образцы в виде пластинок размерами  $4 \times 4 \times 1$  мм, удобные для дифрактометрического

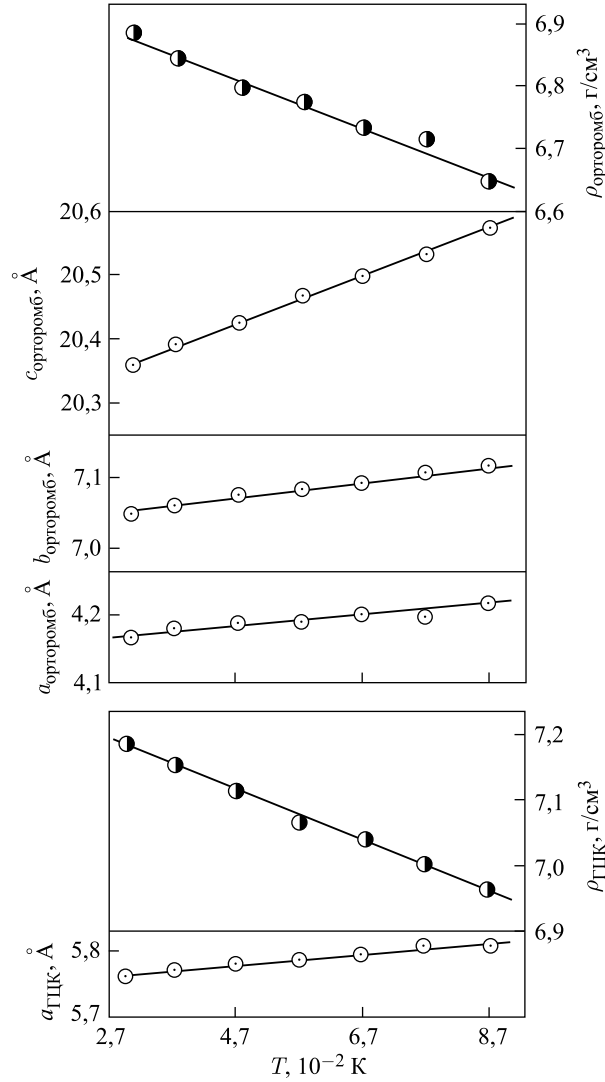


Рис. 8. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки, а также плотности орторомбической и ГЦК модификаций  $\text{Cu}_{1,80}\text{Zn}_{0,20}\text{Se}$

исследования. Зафиксированные для этих образцов при комнатной температуре в интервале углов  $10 \leq 2\theta \leq 70^\circ$  шесть дифракционных отражений индицируются так же, как на дифрактограмме порошка  $\text{Cu}_{1,80}\text{Zn}_{0,20}\text{Se}$ , на основе орторомбической и высокотемпературной ГЦК модификации, метастабильно существующей при комнатной температуре [49].

Надо отметить, что обе модификации в интервале температур 290–873 К существуют стабильно. На основе дифракционных данных рассчитали параметры решетки обеих модификаций в интервале температур 290–870 К, которые приведены в табл. 13 и графически на рис. 8.

Как видно из рис. 8, параметры кристаллической решетки орторомбической и ГЦК модификаций в зависимости от температуры растут линейно, а значения плотности обеих модификаций линейно уменьшаются. Плотность ГЦК модификации больше, чем плотность орторомбической модификации, т. е.  $\Delta\rho = \rho_{\text{ГЦК}} - \rho_{\text{орторомб}} = 0,3 \text{ г/см}^3$ .

На основе температурной зависимости параметров решетки рассчитали коэффициенты теплового расширения, которые приведены в табл. 14. В ГЦК модификации коэффициенты теплового расширения по основным кристаллографическим направлениям  $\alpha_{[100]} = \alpha_{[010]} = \alpha_{[001]}$  равны и поэтому поверхность коэффициента теплового расширения имеет вид сферы, обладающей высшей симметрией  $\infty/\infty m$ .

Таблица 14. Коэффициенты теплового расширения орторомбической и ГЦК модификаций кристалла  $\text{Cu}_{1,80}\text{Zn}_{0,20}\text{Se}$  ( $10^6 \text{ К}^{-1}$ )

$T, \text{ К}$	$\alpha_{[100]}$	$\alpha_{[010]}$	$\alpha_{[001]}$	$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}}{3}$	$\beta = \alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}$
290–370	12,115	28,437	28,853	23,135	69,405
290–470	29,615	16,588	21,009	22,404	67,212
290–570	25,096	18,789	19,118	21,001	63,003
290–670	25,506	20,580	18,611	21,566	64,697
290–770	31,298	16,588	15,859	21,248	63,745
290–870	28,826	16,915	14,659	20,130	60,390
290–370	19,545			19,545	58,635
290–470	15,443			15,443	46,329
290–570	16,332			16,332	48,996
290–670	16,916			16,916	50,748
290–770	16,649			16,649	49,947
290–870	16,475			16,475	49,425

В орторомбической модификации все коэффициенты положительные, поэтому поверхность имеет вид эллипсоида и поверхности коэффициентов теплового расширения имеют симметрию  $(m \cdot 2)/m$ .

**6.3. Структурные аспекты полиморфных превращений в  $\text{Cu}_{1,75}\text{Zn}_{0,05}\text{Se}$ .**

Для температурно-дифрактометрических исследований использовали плоские образцы размерами  $5 \times 4 \times 2$  мм (произвольной кристаллографической ориентации). При комнатной температуре в интервале углов  $10 \leq 2\theta \leq 70^\circ$  были зафиксированы отражения от плоскостей (111), (200), (220), (311) и (400), принадлежащие кубической модификации. Это подтвердила также порошковая диаграмма. После записи дифракционных отражений при комнатной температуре, не нарушая ориентации кристалла, включали печь (УРВТ-2000) и проводили запись через каждые 100 К в интервале температур 290–670 К. В этом температурном интервале в числе дифракционных пиков и их интенсивности изменений не наблюдали. На основе дифракционных отражений рассчитали параметры решетки и плотности, которые приведены в табл. 15 и графически на рис. 9.

Таблица 15. Кристаллические параметры  $\text{Cu}_{1,75}\text{Zn}_{0,05}\text{Se}$  при различных температурах

$T_{\text{эксп}}$ , К	$a$ , Å	$Z$	Пр. гр.	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
290	5,741	4	$Fm\bar{3}m$	189,218	6,787
370	5,749	4	$Fm\bar{3}m$	190,010	6,759
470	5,758	4	$Fm\bar{3}m$	190,904	6,728
570	5,766	4	$Fm\bar{3}m$	191,701	6,698
670	5,774	4	$Fm\bar{3}m$	192,500	6,673

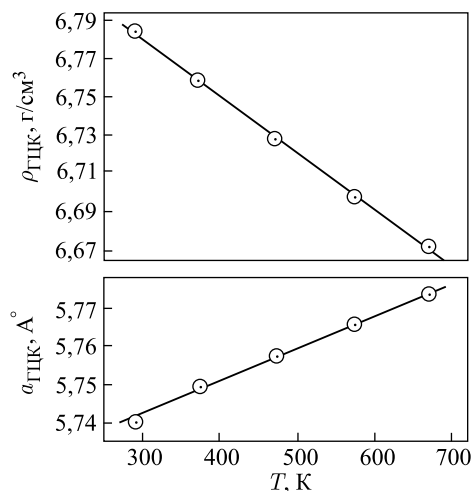


Рис. 9. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки ГЦК фазы  $\text{Cu}_{1,75}\text{Zn}_{0,05}\text{Se}$



В структуре кристалла  $\text{Cu}_{1,75}\text{Zn}_{0,05}\text{Se}$  атомы  $\text{Zn}^{++}$  занимают в основном места  $\text{Cu}^{++}$  в тетраэдрических пустотах. Подвижности атомов  $\text{Zn}^{++}$  в решетке  $\text{Cu}_{1,75}\text{Zn}_{0,05}\text{Se}$  и связи Zn-Se и Zn-Cu отличаются от подвижности атомов Cu в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , а также от связей Cu-Se и Cu-Cu, которые являлись причиной стабилизации высокотемпературной ГЦК модификации [50].

На основе температурной зависимости параметров решетки рассчитали коэффициенты теплового расширения, которые приведены в табл. 16. В кубическом кристалле коэффициенты теплового расширения в трех направлениях одинаковы и поэтому поверхность коэффициентов имеет вид сферы, обладающей высшей симметрией, т. е.  $\infty/\infty m$ .

Таблица 16. Коэффициенты теплового расширения ГЦК модификации кристалла  $\text{Cu}_{1,75}\text{Zn}_{0,05}\text{Se}$  ( $10^6 \text{ K}^{-1}$ )

$T, \text{ K}$	$\alpha_{[100]}$	$\bar{\alpha} = 3\alpha_{[100]}/3$	$\beta = 3\alpha_{[100]}$
290–370	17,419	17,419	52,257
290–470	16,451	16,451	49,353
290–570	16,552	15,552	46,656
290–670	16,127	15,127	45,381

**6.4. Структурные аспекты полиморфных превращений в  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .** Монокристаллы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  размерами  $5 \times 3 \times 1$  мм были установлены на держателе плоских образцов дифрактометра. При комнатной температуре в интервале углов  $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$  были записаны семь четких дифракционных отражений.

Надо отметить, что порошкограммы и дифрактограммы, записанные от монокристалла, хорошо индицируются обеими структурными моделями, т. е.  $P222_1$  и  $P2_12_12_1$ . В дальнейшем будем использовать структурную модель  $P222_1$ .

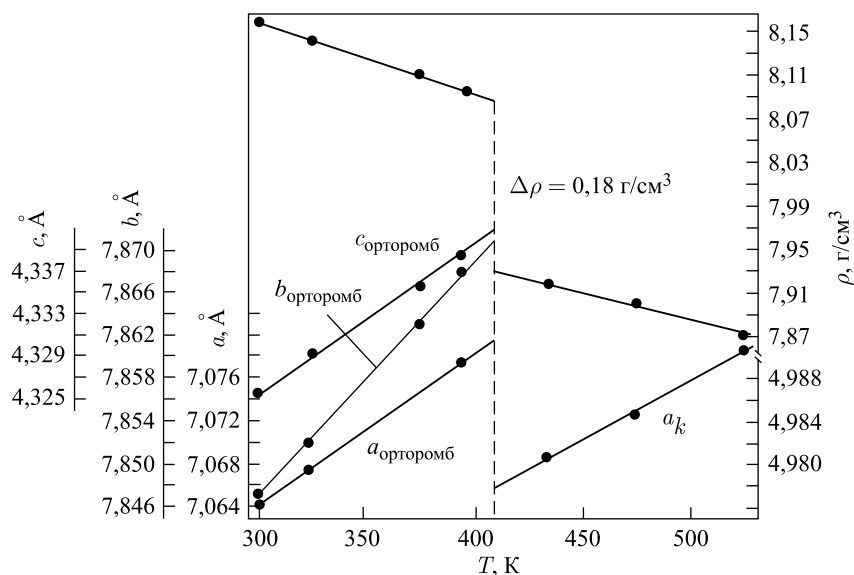
После записи дифракционных отражений при комнатной температуре включалась печь УРВТ-2000 и производилась запись при 323, 373 и 393 К. Надо отметить, что при этих температурах в числах и интенсивностях линий изменений не происходит. При нагреве образца до 433 К в прежнем интервале углов отражений было зафиксировано только три дифракционных отражения от плоскостей (200), (211) и (220) высокотемпературной ОЦК модификации. Было установлено, что температура равновесия между  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациями равна  $T_{\text{пр}} = (406 \pm 1)$  К. Превращение обратимое и происходит по типу монокристалл–монокристалл [36].

В табл. 17 приводятся расчетные значения параметра решетки и плотности  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций в зависимости от температуры, которые на рис. 10 иллюстрируются графически.

Как видно из рис. 10, при превращении  $\alpha \rightarrow \beta$  микроплотность изменяется скачком, т. е.  $\Delta\rho = \rho_\alpha - \rho_\beta = 0,18 \text{ г/см}^3$ . Эта разность плотностей  $\alpha$ - и

Таблица 17. Кристаллические параметры  $\text{Ag}_2\text{Se}$  при различных температурах

$T_{\text{эксп}}$ , К	Модификация	Параметры решетки, Å			$Z$	Пр. гр.	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
		$a$	$b$	$c$				
299	Орторомбическая	7,065	7,847	4,325	4	$P222_1$	239,779	8,164
323	Орторомбическая	7,068	7,852	4,330	4	$P222_1$	240,261	8,145
373	Орторомбическая	7,074	7,863	4,336	4	$P222_1$	241,153	8,115
393	Орторомбическая	7,078	7,868	4,339	4	$P222_1$	241,598	8,100
433	ГЦК	4,981			2	$Fm\bar{3}m$	125,73	7,918
473	ГЦК	4,985			2	$Fm\bar{3}m$	123,849	7,901
523	ГЦК	4,991			2	$Fm\bar{3}m$	124,296	7,872


 Рис. 10. Температурная зависимость параметров решетки и плотности  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций  $\text{Ag}_2\text{Se}$ 

$\beta$ -модификаций увеличивает упругие напряжения на границе двух модификаций. При превращении  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  монокристалличность образца сохраняется и даже улучшается до четырехкратного превращения.

На рис. 11 приведена серия микрофотографий низкотемпературной модификации, полученных для одной и той же грани (110), принадлежащей монокристаллам  $\beta$ -модификаций при многократном превращении. На этой

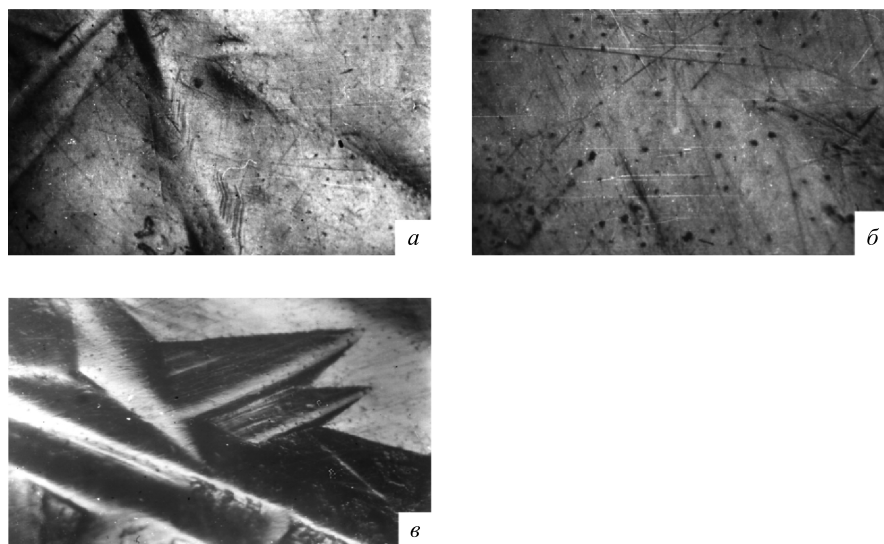


Рис. 11. Серия микрофотографий грани (110) при многократном  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  превращении  $\text{Ag}_2\text{Se}$ : а) грань (110)  $\beta$ -модификации после превращения  $\beta_1 \rightarrow \alpha_1$  (упругий рост моноклинной низкотемпературной модификации в матричном ОЦК кристалле); б) полированная грань (110) после превращения  $\beta \rightarrow \alpha_1$ ; в) та же грань после превращения  $\alpha_1 \rightarrow \beta_2 \rightarrow \alpha_2$

грани после превращения  $\beta_1 \rightarrow \alpha_1$  отчетливо виден рельеф (фото а). После этого поверхность микрофотографированной грани шлифовали и полировали (фото б) и после превращения  $\alpha_1 \rightarrow \beta_2 \rightarrow \alpha_2$  заново сняли микрофотографию (в), на которой хорошо виден упругий рост  $\alpha$ -модификации. При дальнейшем увеличении кратности превращений из-за накопления напряжений и дефектов монокристалличность резко ухудшается.

На основе температурной зависимости параметров решетки рассчитаны коэффициенты теплового расширения низкотемпературной орторомбической и высокотемпературной ОЦК модификаций  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , значения которых приведены в табл. 18.

Как видно из табл. 18, коэффициент теплового расширения орторомбической модификации  $\text{Ag}_2\text{Se}$  медленно растет при повышении температуры по направлению [100] и [010], а в направлении [001] уменьшается. Анизотропное расширение орторомбической модификации в зависимости от температуры является одной из причин превращения этой модификации в ОЦК модификацию.

Таблица 18. Коэффициенты теплового расширения орторомбической и ОЦК модификаций кристалла Ag<sub>2</sub>Se (10<sup>6</sup> К<sup>-1</sup>)

<i>T</i> , К	$\alpha_{[100]}$	$\alpha_{[010]}$	$\alpha_{[001]}$	$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}}{3}$	$\beta = \alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}$
299–323	17,69	26,55	39,50	27,91	83,74
299–373	18,17	27,55	31,55	25,76	77,27
299–393	19,58	28,47	32,47	26,84	80,52
433–473	26,57			26,57	79,71
433–523	21,64			21,64	64,89

**6.5. Структурные аспекты полиморфных превращений в AgCuSe.** При комнатной температуре (295 К) от кристаллического слитка AgCuSe в произвольной ориентации вырезали образцы размерами 4 × 4 × 1 мм, для которых в интервале углов  $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$  зафиксированы 11 четких дифракционных отражений. Зафиксированные отражения совпадают с отражениями порошкограммы и точно индицируются на основе параметров орторомбической решетки.

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 течение 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 с параметрами элементарной ячейки  $a = 6,0823 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  и  $\rho = 7,389 \text{ г/см}^3$  [51].

Температура равновесия между модификациями равна  $T_{пр} = (504 \pm 1) \text{ К}$ . Превращения в AgCuSe обратимые и происходят по типу монокристалл–монокристалл.

С помощью дифрактограммы рассчитали параметры решетки орторомбической и ГЦК модификаций, которые приведены в табл. 19 и графически показаны на рис. 12. Как видно из рис. 12, параметры  $a$ ,  $b$  и  $c$  орторомбической и параметр решетки  $a$  ГЦК модификации в зависимости от температуры растут линейно. При превращении орторомбической модификации в высокотемпературную ГЦК модификацию плотность кристалла AgCuSe скачком уменьшается на  $\Delta\rho = 0,28 \text{ г/см}^3$  [52].

На основе температурной зависимости параметров решетки орторомбической и ГЦК модификаций в интервале температур 295–595 К рассчитаны коэффициенты теплового расширения (табл. 20). Для орторомбической модификации коэффициенты теплового расширения по направлению [010] сильно

Таблица 19. Кристаллические параметры AgCuSe при различных температурах

$T_{\text{эксп}}, \text{K}$	Модификация	Параметры решетки, Å			$Z$	Пр. гр.	$V, \text{Å}^3$	$\rho, \text{г/см}^3$
		$a$	$b$	$c$				
295	Орторомбич.	4,104	20,350	6,310	10	$P4/nmm$	526,988	7,888
345	Орторомбич.	4,111	20,412	6,321	10	$P4/nmm$	530,419	7,837
395	Орторомбич.	4,116	20,515	6,337	10	$P4/nmm$	535,095	7,768
445	Орторомбич.	4,125	20,565	6,349	10	$P4/nmm$	538,590	7,718
495	Орторомбич.	4,130	20,614	6,366	10	$P4/nmm$	541,975	7,669
504	ГЦК	6,069			4	$Fm\bar{3}m$	223,538	7,436
545	ГЦК	6,082			4	$Fm\bar{3}m$	224,978	7,389
595	ГЦК	6,097			4	$Fm\bar{3}m$	226,646	7,334

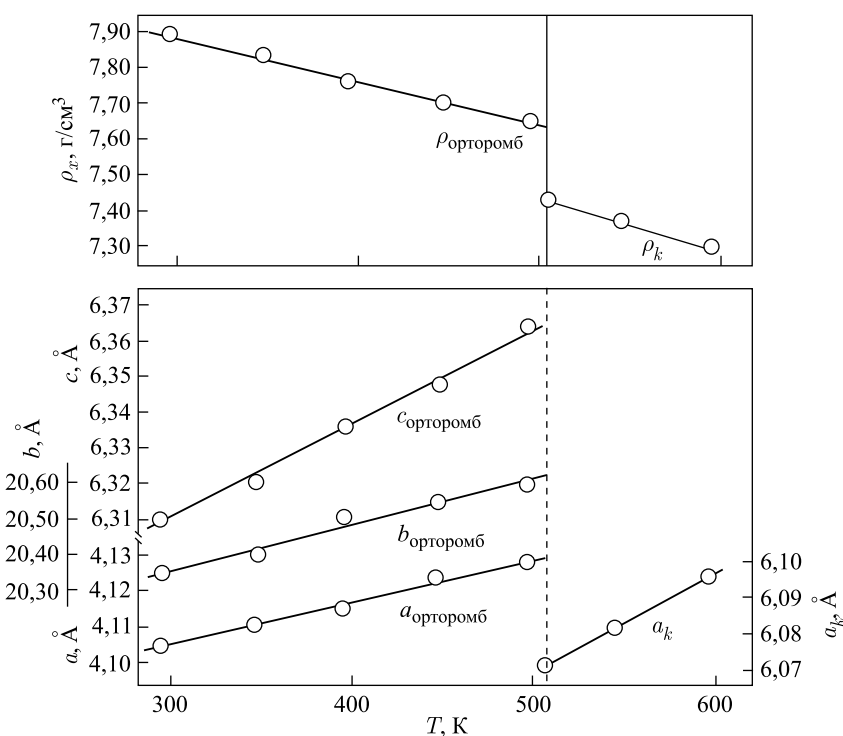


Рис. 12. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки (внизу) и плотность (вверху) орторомбической и ГЦК модификации AgCuSe

отличаются от  $\alpha_{[100]}$  и  $\alpha_{[001]}$ . Отсюда следует, что основной причиной температурной нестабильности низкотемпературной модификации AgCuSe является существование анизотропии теплового расширения.

Таблица 20. Коэффициенты теплового расширения орторомбической и ГЦК модификаций кристалла  $\text{AgCuSe}$  ( $10^6 \text{ K}^{-1}$ )

$T, \text{ K}$	$\alpha_{[100]}$	$\alpha_{[010]}$	$\alpha_{[001]}$	$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}}{3}$	$\beta = \alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}$
295–345	34,113	60,934	34,865	43,304	129,912
295–395	29,240	81,081	42,789	51,037	153,110
295–445	34,113	70,434	41,204	48,584	145,751
295–495	31,676	64,865	44,374	46,972	140,915
504–545	52,245			52,245	156,735
504–595	50,699			50,699	152,097

Кристаллографические данные и температура полиморфных превращений в бинарных соединениях  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  приведены в табл. 9 и 17. Как видно, температуры перехода между низкотемпературными орторомбическими и высокотемпературными ГЦК ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) и ОЦК ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) модификациями одинаковы. В тройном соединении  $\text{AgCuSe}$ , т. е.  $1/2(\text{Cu}_2\text{Se} \cdot \text{Ag}_2\text{Se})$ , температура равновесия между низкотемпературной орторомбической и высокотемпературной ГЦК модификациями на 96 К выше, чем в бинарных соединениях  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

Надо отметить, что параметры решетки низкотемпературной орторомбической модификации  $\text{AgCuSe}$  приблизительно соответствуют значениям параметров решетки низкотемпературной орторомбической модификации  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . В кристаллической структуре  $\text{Cu}_2\text{Se}$  атомы  $\text{Cu}$  статистически распределены в тетраэдрических пустотах, образованных атомами  $\text{Se}$ , а в структуре  $\text{AgCuSe}$  атомы  $\text{Ag}$  располагаются в плоскостях, перпендикулярных оси  $c$ , и атомы  $\text{Cu}$ , как и в  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , располагаются в центре тетраэдров, образованных атомами  $\text{Se}$ . Эти структурные отличия и образовавшиеся дополнительные связи  $\text{Cu-Ag}$  и  $\text{Ag-Se}$  также являются причиной повышения температуры превращения в  $\text{AgCuSe}$  ( $T_{\text{пр}} = 504 \text{ K}$ ) по сравнению с  $\text{Cu}_2\text{Se}$  ( $T_{\text{пр}} = 407 \text{ K}$ ) и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  ( $T_{\text{пр}} = 408 \text{ K}$ ).

#### 6.6. Структурные аспекты полиморфных превращений в $\text{Ag}_{0,4}\text{Cu}_{1,6}\text{Se}$ .

При комнатной температуре от кристаллического слитка  $\text{Ag}_{0,4}\text{Cu}_{1,6}\text{Se}$  произвольной ориентации вырезали образцы размерами  $2 \times 4 \times 6 \text{ мм}$ . От такого образца в интервале углов  $10 \leq 2\theta \leq 110^\circ$  зафиксированы 18 четких дифракционных отражений. Из 18 отражений 14 индицируются на основе параметров орторомбической модификации  $\text{AgCuSe}$ , а оставшиеся четыре и семь из 14 индицируются также на основе параметров орторомбической модификации  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Отсюда следует, что кристаллы  $\text{Ag}_{0,4}\text{Cu}_{1,6}\text{Se}$  при комнатной температуре двухфазные, как и кристаллы  $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$ .

После записи дифракционных отражений при комнатной температуре, не изменяя ориентации кристалла, включали печь и через каждые 50 К прово-

дили контрольные дифракционные записи. Температура образца перед началом каждой записи поддерживалась постоянной в течение 50 мин.

В интервале температур 293–523 К в числах и интенсивностях дифракционных отражений изменений не происходило. При 573 К все дифракционные отражения исчезают и в прежнем интервале углов фиксируется 7 новых отражений, принадлежащих высокотемпературной ГЦК модификации с параметром элементарной ячейки  $a = 5,896 \text{ \AA}$  [53].

В табл. 21 приведены температурные зависимости параметров решетки обеих орторомбических и ГЦК модификаций  $\text{Ag}_{0,4}\text{Cu}_{1,6}\text{Se}$ , а на рис. 13 они представлены графически. Как видно из рис. 13, при температуре 473 К параметры модификации, кристаллизующейся в структуре  $\text{AgCuSe}$ , резко отклоняются от линейности, и параметры  $a$  и  $b$  соответствуют модификации  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

Таблица 21. Кристаллические параметры  $\text{Ag}_{0,4}\text{Cu}_{1,6}\text{Se}$  при различных температурах

$T_{\text{эксп}}$ , К	Модификация	Параметры решетки, $\text{Å}$			$Z$	Пр. гр.	$V$ , $\text{Å}^3$	$\rho$ , $\text{г/см}^3$
		$a$	$b$	$c$				
293	$\text{AgCuSe}$ — орторомбич.	4,104	20,350	6,310	10	$P4/nmm$	526,988	7,885
	$\text{Ag}_2\text{Se}$ — орторомбич.	4,333	7,062	7,764	4	$P2_12_12_1$	237,576	8,237
373	$\text{AgCuSe}$ — орторомбич.	4,105	20,396	6,318	10	$P4/nmm$	528,978	7,858
	$\text{Ag}_2\text{Se}$ — орторомбич.	4,340	7,089	7,765	4	$P2_12_12_1$	238,900	8,192
473	$\text{AgCuSe}$ — орторомбич.	4,120	20,453	6,301	10	$P4/nmm$	530,962	7,828
	$\text{Ag}_2\text{Se}$ — орторомбич.	4,361	27,126	7,773	4	$P2_12_12_1$	241,558	8,101
523	$\text{AgCuSe}$ — орторомбич.	4,153	20,533	6,312	10	$P4/nmm$	538,247	7,723
	$\text{Ag}_2\text{Se}$ — орторомбич.	4,424	7,172	7,759	4	$P2_12_12_1$	246,185	7,949
573	$\text{Ag}_{0,4}\text{Cu}_{1,6}\text{Se}$ — ГЦК	5,896			4	$Fm\bar{3}m$	204,962	7,250
673	$\text{Ag}_{0,4}\text{Cu}_{1,6}\text{Se}$ — ГЦК	5,903			4	$Fm\bar{3}m$	205,692	7,223

Как видно из табл. 22, коэффициенты теплового расширения по основным кристаллографическим направлениям положительны в орторомбической модификации  $\text{AgCuSe}$ . Коэффициенты теплового расширения орторомбической модификации при температуре 523 К удовлетворяют условиям  $\alpha_{[100]}$ ,  $\alpha_{[010]} > 0$  и  $\alpha_{[001]} < 0$ , т. е. при одном отрицательном коэффициенте имеется одна вытянутая положительная область и две отрицательные яйцеобразные области. Отсюда следует, что одной из причин неустойчивости низкотемпературной модификации является тепловое расширение.

#### 6.7. Структурные аспекты полиморфных превращений в $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$ .

При комнатной температуре от поликристаллического образца  $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$  в виде пластинки размерами  $4 \times 5 \times 1$  мм в интервале углов  $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$  зафиксированы 27 дифракционных отражений. Для точного индизи-

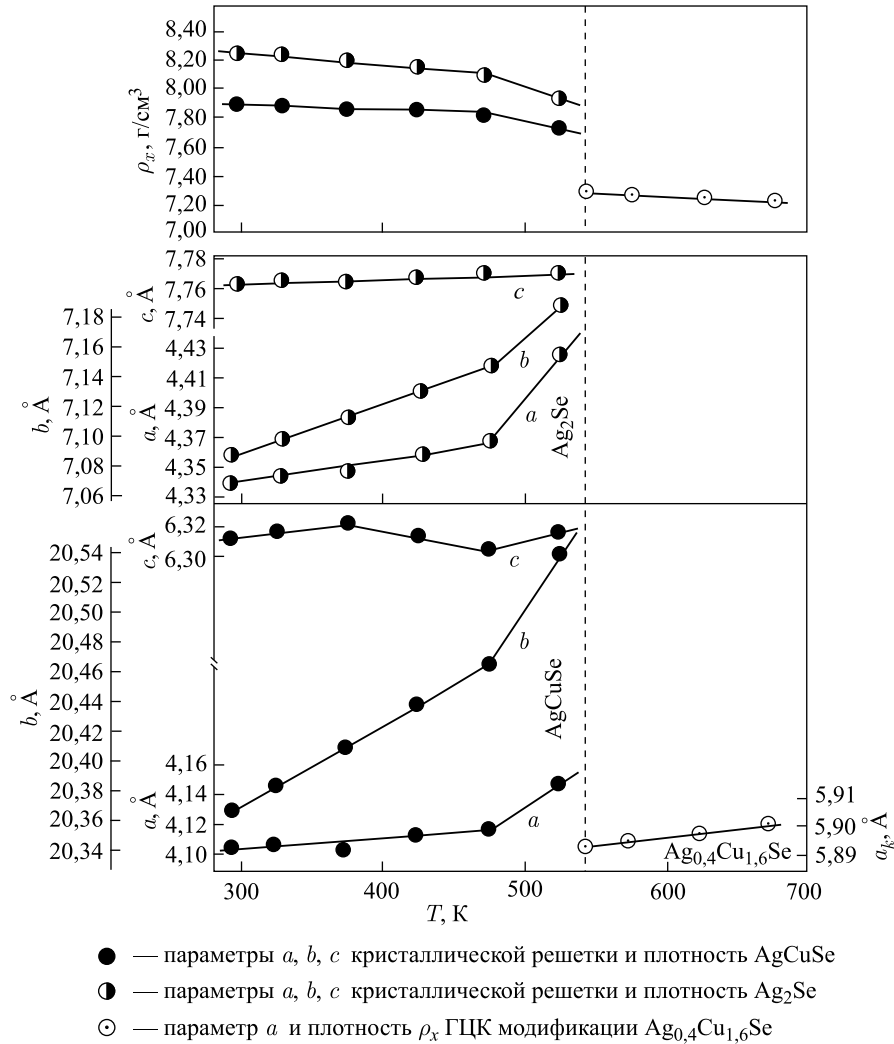


Рис. 13. Температурная зависимость параметров решетки, объема и плотности орторомбической и ГЦК модификаций  $\text{Ag}_{0,4}\text{Cu}_{1,6}\text{Se}$

рования дифракционных данных  $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$  экспериментальные значения межплоскостных расстояний  $d_i$  сравнивались с межплоскостными расстояниями, рассчитанными на основе параметров кристаллической решетки низкотемпературных модификаций  $\text{AgCuSe}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Экспериментальные значения  $d_i$  межплоскостных расстояний  $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$ , за исключением  $d = 2,4812 \text{ \AA}$  и  $d = 1,8625 \text{ \AA}$ , удовлетворительно совпадают с рассчитан-



Таблица 22. Коэффициенты теплового расширения орторомбической и ГЦК модификаций кристалла  $\text{Ag}_{0,4}\text{Cu}_{1,6}\text{Se}$  ( $10^6 \text{ K}^{-1}$ )

$T, \text{ K}$	$\alpha_{[100]}$	$\alpha_{[010]}$	$\alpha_{[001]}$	$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}}{3}$	$\beta = \alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}$
293–373	3,046	28,256	15,848	15,717	47,150
293–473	21,659	28,119	7,924	19,234	57,702
293–523	51,911	39,098	1,378	30,796	92,387
293–373	20,194	47,791	1,610	23,198	69,595
293–473	35,900	50,348	6,440	30,896	92,686
293–523	91,311	67,723	-2,800	52,078	156,234
523–673	11,872			11,872	35,616

ными значениями межплоскостных расстояний  $\text{Ag}_2\text{Se}$  с параметрами решетки  $a = 4,333 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,062 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,764 \text{ \AA}$ . Указанные выше два межплоскостных расстояния, а также ряд других индицируются также на основе параметров элементарной ячейки низкотемпературной орторомбической модификации  $\text{AgCuSe}$  с параметрами 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 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  $a = 6,107 \text{ \AA}$  [53, 54].

Таблица 23. Кристаллические параметры  $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$  при различных температурах

$T_{\text{эксп}}, \text{ K}$	Модификация	Параметры решетки, $\text{ \AA}$			$Z$	Пр. гр.	$V, \text{ \AA}^3$	$\rho, \text{ г/см}^3$
		$a$	$b$	$c$				
295	$\text{Ag}_2\text{Se}$ — орторомбич.	4,333	7,062	7,764	4	$P2_12_12_1$	237,576	8,237
	$\text{AgCuSe}$ — орторомбич.	4,105	20,350	6,310	10	$P4/nmm$	527,117	7,885
373	$\text{Ag}_2\text{Se}$ — орторомбич.	4,340	7,084	7,787	4	$P2_12_12_1$	239,408	8,175
	$\text{AgCuSe}$ — орторомбич.	4,110	20,481	6,307	10	$P4/nmm$	530,904	7,829
423	$\text{Ag}_2\text{Se}$ — орторомбич.	4,354	7,068	7,869	4	$P2_12_12_1$	242,161	8,119
	$\text{AgCuSe}$ — орторомбич.	4,085	20,797	6,317	10	$P4/nmm$	536,665	7,744
473	$\text{Ag}_2\text{Se}$ — орторомбич.	4,364	7,078	7,900	4	$P2_12_12_1$	244,013	8,019
	$\text{AgCuSe}$ — орторомбич.	4,090	20,793	6,330	10	$P4/nmm$	538,325	7,721
523	ГЦК	6,107			4	$Fm\bar{3}m$	227,753	7,950
573	ГЦК	6,118			4	$Fm\bar{3}m$	228,936	7,900

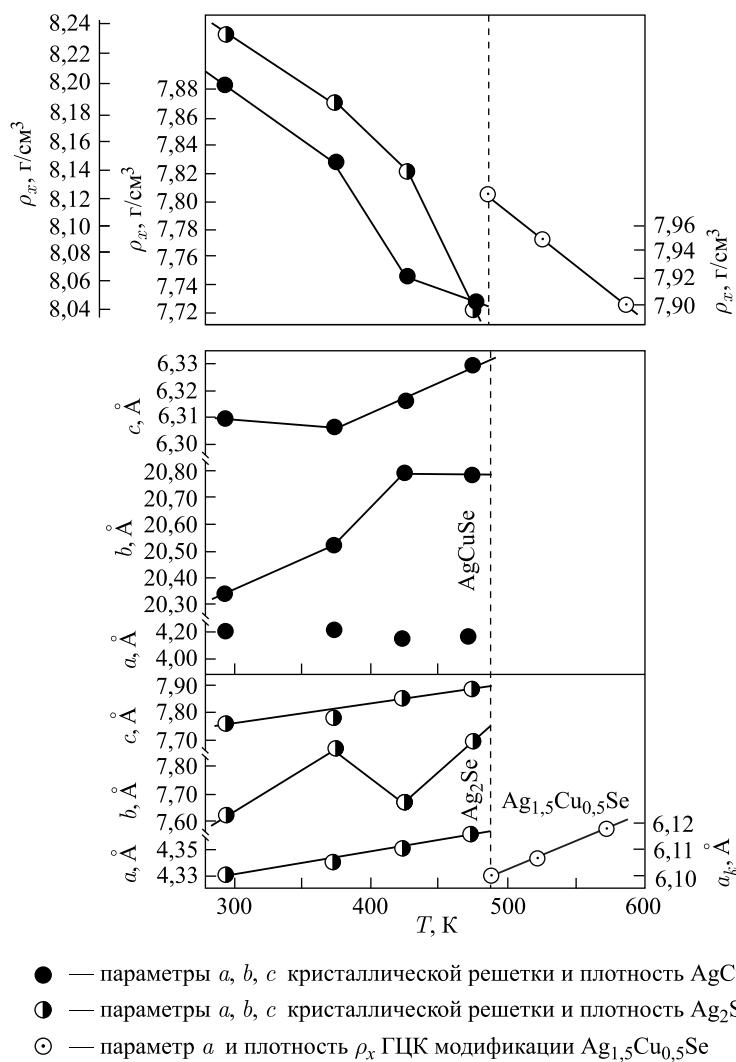


Рис. 14. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки и плотности модификаций  $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$

Образцы  $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$ , двухфазные при комнатной температуре, при повышении температуры становятся однофазными со структурой высокотемпературной модификации  $\text{AgCuSe}$ . В противном случае при 406 К низкотемпературная орторомбическая модификация  $\text{Ag}_2\text{Se}$  превращалась бы в ОЦК, а низкотемпературная орторомбическая  $\text{AgCuSe}$  при 504 К — в ГЦК

модификацию. Следовательно, выше 504 К образец состоял бы из двух ОЦК+ГЦК фаз.

В табл. 23 приведена температурная зависимость параметров решетки обеих орторомбических и ГЦК модификаций в интервале температур 295–573 К, а на рис. 14 она представлена графически. Как видно из рис. 14, значения параметров  $a$  и  $c$   $\text{Ag}_2\text{Se}$  и параметра  $a$   $\text{AgCuSe}$  в зависимости от температуры растут линейно, а значения параметра  $b$   $\text{Ag}_2\text{Se}$  и параметров  $b$  и  $c$   $\text{CuAgSe}$  отклоняются от линейности.

Из температурной зависимости параметров решетки рассчитаны коэффициенты теплового расширения обеих орторомбических и ГЦК модификаций  $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$ , которые приведены в табл. 24.

Таблица 24. Коэффициенты теплового расширения кристалла  $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$  ( $10^6 \text{ K}^{-1}$ )

Модификация	$T, \text{ K}$	$\alpha_{[100]}$	$\alpha_{[010]}$	$\alpha_{[001]}$	$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}}{3}$	$\beta = \alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}$
$\text{Ag}_2\text{Se}$	295–373	19,04	39,65	36,71	31,80	95,40
	295–473	37,28	5,99	103,83	49,03	147,10
	295–473	40,13	12,67	96,96	49,92	149,76
$\text{AgCuSe}$	295–373	15,23	80,34	–6,14	29,81	89,43
	295–423	37,48	169,08	8,53	71,70	215,09
	295–473	33,56	120,88	17,26	57,23	171,70
ГЦК	523–573	37,99			37,99	113,97

### 6.8. Структурные аспекты полиморфных превращений в $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ .

При комнатной температуре от произвольно ориентированного кристалла  $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$  размерами  $1 \times 5 \times 5$  мм в интервале углов  $10 \leq 2\theta \leq 100^\circ$  были зафиксированы 16 дифракционных отражений, индицирование которых подтверждает существование в образце двух фаз, одна из которых по размерам элементарной ячейки идентична низкотемпературной моноклинной  $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$  с параметрами решетки  $a = 26,897 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,515 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,585 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,13^\circ$ ,  $Z = 128$ , пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $\rho = 5,870 \text{ г/см}^3$ , а другая обладает элементарной ячейкой низкотемпературной орторомбической  $\text{AgCuSe}$  [55].

После записи дифрактограммы при комнатной температуре, не нарушая ориентации кристалла, включали печь и через каждые 100 К проводили контрольные записи. Надо отметить, что с ростом температуры число отражений и их интенсивности, зафиксированные при комнатной температуре, остаются постоянными. Только при 773 К в прежнем интервале углов фиксируются 9 отражений, принадлежащие высокотемпературной ГЦК модификации с параметром элементарной ячейки  $a = 6,356 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ . Было установлено, что температура равновесия между низко- и высокотемпературной модификациями  $T_{\text{пр}} = 695 \text{ K}$ .

Таблица 25. Кристаллические параметры  $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$  при различных температурах

$T_{\text{эксп}}$ , К	Модификация	Параметры решетки, Å			$\beta$ , °	Z	Пр. гр.	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
		a	b	c					
293	$\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ — моноклиная	26,827	15,745	13,565	90,13	8	$P2_1/n$	5729,735	5,807
	$\text{AgCuSe}$ — орторомбическая	4,086	20,524	6,279		10	$P4/nmm$	526,564	7,154
373	$\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ — моноклиная	26,867	15,794	13,611	90,13	8	$P2_1/n$	5775,656	5,761
	$\text{AgCuSe}$ — орторомбическая	4,103	20,615	6,288		10	$P4/nmm$	531,860	7,083
473	$\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ — моноклиная	26,913	15,811	13,763	90,13	8	$P2_1/n$	5856,452	5,682
	$\text{AgCuSe}$ — орторомбическая	4,135	20,699	6,373		10	$P4/nmm$	545,467	6,906
573	$\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ — моноклиная	26,948	15,847	13,782	90,13	8	$P2_1/n$	5885,534	5,654
	$\text{AgCuSe}$ — орторомбическая	4,138	20,681	6,388		10	$P4/nmm$	546,672	6,891
673	$\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ — моноклиная	26,971	15,884	13,804	90,13	8	$P2_1/n$	5913,735	5,627
	$\text{AgCuSe}$ — орторомбическая	4,163	20,743	6,393		10	$P4/nmm$	552,055	6,824
773	ПЦК	6,356				4	$Fm\bar{3}m$	253,774	6,376
873	ПЦК	6,363				4	$Fm\bar{3}m$	257,624	6,355
973	ПЦК	6,372				4	$Fm\bar{3}m$	258,718	6,328

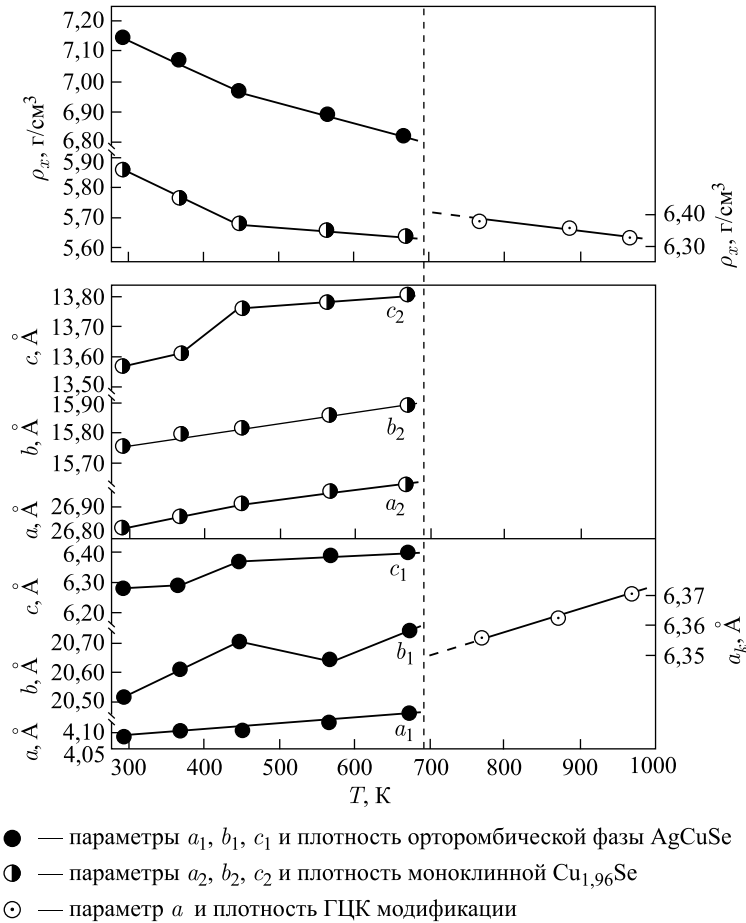


Рис. 15. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки существующих фаз в  $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$

На основе дифрактограммы рассчитаны параметры элементарной ячейки существующих модификаций в кристалле  $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$  в интервале температур 293–973 К, которые приведены в табл. 25 и графически представлены на рис. 15.

Как видно из рис. 15, параметры элементарной ячейки  $a_2$ ,  $b_2$  и  $c_2$  моноклинной  $\text{Cu}_{1,96}\text{Se}$  при 373 К отклоняются от линейности, т. е. параметры  $b_2$ , и  $c_2$  резко растут, а параметр  $a_2$  до 373 К уменьшается и после 373 К начинает линейно расти. Параметры решетки  $a_1$ ,  $b_1$  и  $c_1$  модификации, принявшей орторомбическую структуру  $\text{AgCuSe}$ , при 473 К отклоняются от линейности.

Несмотря на такое поведение параметров решетки обеих модификаций в зависимости от температуры, в числах дифракционных отражений и их интенсивностях существенных изменений не происходит.

Отметим, что в низкотемпературной моноклинной Cu<sub>1,96</sub>S слои атомов серы образуют гексагональную плотную упаковку, а атомы меди между этими слоями распределены в искаженных треугольниках, девять в тетраэдрических пустотах и один находится в двойной координации. Возможно, атомы серебра частично занимают положение атомов меди.

В решетке AgCuSe атомы Ag находятся в плоскостях, перпендикулярных оси *c*. Около каждого из них располагаются 4Ag на расстоянии 2,96 Å и 6Se на расстояниях 2,67 Å (4Se), 3,59 Å (1Se), 3,64 Å (1Se). Атомы Se образуют вытянутые тетраэдры, в которых находятся атомы Cu. Расстояния Se-Se составляют 3,30 Å, расстояния Cu-Se — от 2,06 до 2,50 Å, наименьшее расстояние Cu-Ag — 2,98 Å.

Кристаллы AgCuSe<sub>0,5</sub>S<sub>0,5</sub>, состоящие из двух фаз при комнатной температуре, при повышении температуры деформируют друг друга. На границе этих фаз образуется зародыш ГЦК модификации, который растет за счет обеих фаз. При охлаждении из единой ГЦК модификации выделяются две фазы, т. е. кристалл возвращается в первоначальное состояние. Превращения обратимые и происходят по типу монокристалл–монокристалл.

Таблица 26. Коэффициенты теплового расширения кристалла AgCuSe<sub>0,5</sub>S<sub>0,5</sub> (10<sup>6</sup> К<sup>-1</sup>)

Состав	<i>T</i> , К	$\alpha_{[100]}$	$\alpha_{[010]}$	$\alpha_{[001]}$	$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}}{3}$	$\beta = \alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}$
Cu <sub>1,96</sub> S	293–373	18,638	38,901	42,388	33,309	99,927
	293–473	17,810	23,288	81,091	40,730	122,189
	293–573	16,109	23,137	57,132	32,126	96,378
	293–673	14,126	23,232	46,365	27,908	83,723
AgCuSe	293–373	52,007	55,423	17,917	41,782	125,347
	293–473	66,623	47,370	83,170	65,721	197,163
	293–573	45,451	27,320	61,998	44,923	134,769
	293–673	49,592	28,080	47,778	41,817	125,450
ГЦК	773–873	11,013			11,013	33,039
AgCuSe <sub>0,5</sub> S <sub>0,5</sub>	773–973	12,587			12,587	37,761

Рассчитанные на основе температурной зависимости параметров решетки существующих модификаций в составе AgCuSe<sub>0,5</sub>S<sub>0,5</sub> коэффициенты теплового расширения приведены в табл. 26.

Как видно из табл. 26, в модификации, принявшей структуру Cu<sub>1,96</sub>S, тепловое расширение в направлении [010] заметно отличается от [100] и [001],

т. е.  $\alpha_{[100]} < \alpha_{[010]} > \alpha_{[001]}$ . Отсюда следует, что одной из причин существования полиморфизма в  $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$  является анизотропия коэффициентов теплового расширения.

**6.9. Структурные аспекты полиморфных превращений в  $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ .** При комнатной температуре от произвольно ориентированного кристалла  $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  размерами  $1 \times 5 \times 5$  мм в интервале углов  $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$  были зафиксированы 22 дифракционных отражения, которые совпали с отражениями, зафиксированными от порошкограммы синтезированного образца. Образец состава  $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  состоит из трех фаз: I — фаза, по размерам элементарной ячейки идентичная низкотемпературному орторомбическому  $\text{Cu}_2\text{Te}$  с параметрами кристаллической решетки  $a = 7,319 \text{ \AA}$ ,  $b = 22,3236 \text{ \AA}$ ,  $c = 36,3458 \text{ \AA}$ ; фаза II кристаллизуется в орторомбической структуре, принадлежащей низкотемпературной фазе  $\text{CuAgSe}$ , и III — кубическая фаза с алмазоподобной структурой с параметром решетки  $a = 7,3319 \text{ \AA}$  [16].

На дифрактограмме большинство рефлексов от наблюдаемых трех фаз накладываются друг на друга. Причиной многофазности состава  $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  в основном является перераспределение анионов (Se и Te) и катионов (Ag и Cu) соответственно. После записи дифрактограммы при комнатной температуре включали печь и через каждые 50 К проводили контрольные записи. Температуру образца перед началом каждой записи поддерживали постоянной в течение 40 мин. При этих условиях остается трехфазность образца  $\text{AgCuSe}_{0,35}\text{Te}_{0,35}$  и при  $(444 \pm 1)$  К обе орторомбические фазы превращаются в кубическую фазу. Превращение обратимое.

Таблица 27. Кристаллические параметры  $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  при различных температурах

$T_{\text{эксп}}$ , К	Модификация	Параметры решетки, $\text{ \AA}$			$Z$	Пр. гр.	$V$ , $\text{ \AA}^3$	$\rho$ , $\text{ г/см}^3$
		$a$	$b$	$c$				
293	$\text{Cu}_2\text{Te}$ — орторомбич.	7,319	22,236	36,458	104	$P6/mmm$	5933,358	7,41
	$\text{AgCuSe}$ — орторомбич.	4,107	20,421	6,299	10	$P4/nmm$	528,291	8,00
	$\text{AgCuSe}$ — кубич.	7,715			8	$Fd\bar{3}m$	459,205	7,94
373	$\text{Cu}_2\text{Te}$ — орторомбич.	7,329	22,361	36,515	104	$P6/mmm$	5984,216	7,36
	$\text{AgCuSe}$ — орторомбич.	4,110	20,442	6,322	10	$P4/nmm$	531,153	7,82
	$\text{gCuSe}$ — кубич.	7,729			8	$Fd\bar{3}m$	461,711	7,90
473	$\text{AgCuSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ — кубич.	7,759			8	$Fd\bar{3}m$	467,108	7,81

На основе дифрактограммы рассчитаны параметры решетки существующих фаз, которые приведены в табл. 27 и графически показаны на рис. 16. Как видно из рис. 16, параметры решетки обеих орторомбических и куби-

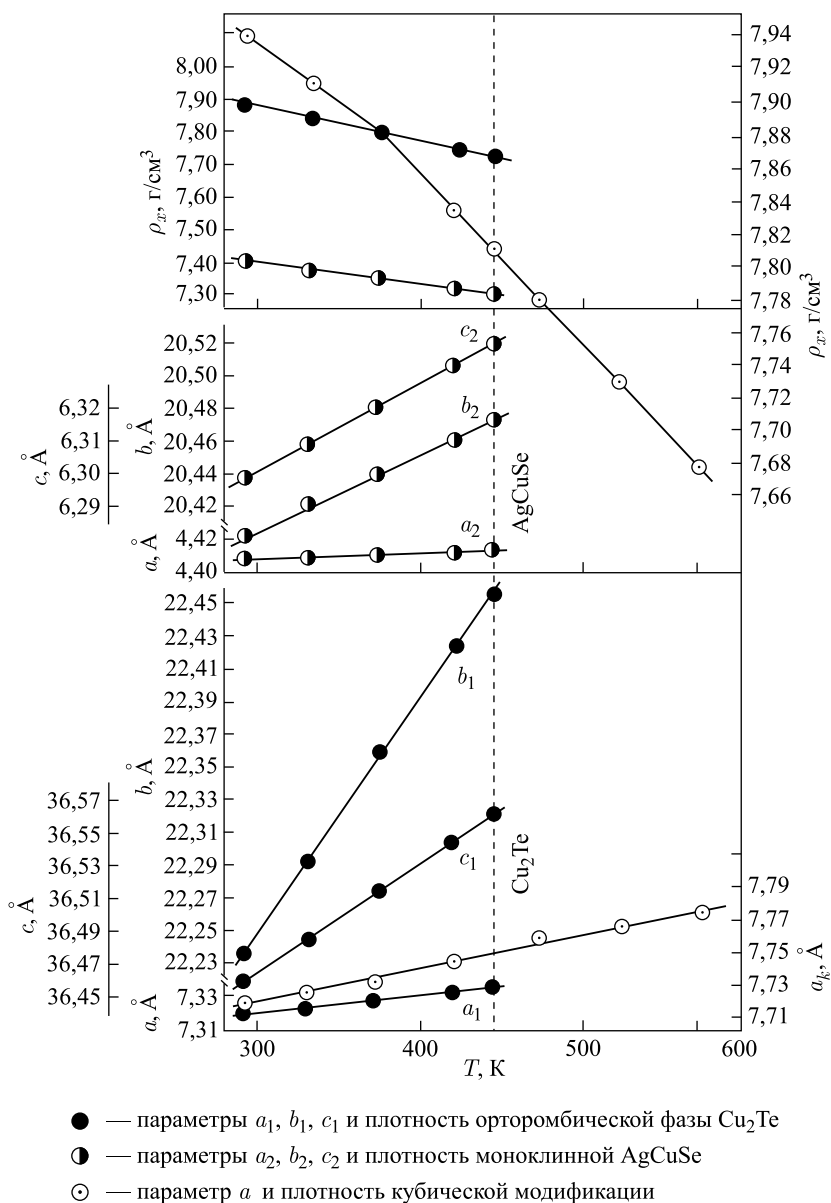


Рис. 16. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки существующих фаз в  $\text{AgCuSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$



ческой фаз в зависимости от температуры растут линейно. Важно отметить, что при превращении обеих орторомбических фаз в кубическую параметр кубической фазы не отклоняется от линейности. Отсюда следует, что кубическая фаза при превращении обеих орторомбических фаз играет роль готовой затравки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим, что в указанных составах от комнатной до температуры плавления высокотемпературным рентгендифрактометрическим методом определены области существования отдельных модификаций. Показано, что независимо от сходства структур, а также от химических связей превращение одной структуры в другую происходит с образованием и ростом зародыша кристалла новой модификации внутри матричного кристалла. Сходство структур или же структурных элементов и, соответственно, объемов и плотностей обеих модификаций создают благоприятные условия для превращения монокристалла одной модификации в монокристаллы другой.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1963. 620 с.
2. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1973. 759 с.
3. Чижиков Д. М., Счастливым В. А. Селен и селениды. Л.: Недра, 1968.
4. Rahlfs P. Über die Kubischen Hochtemperatur Modifikationen der Sulfide, Selenide und Telluride des Silbers und des einwertigen Kupfers // Z. Phys. Chem. B. 1936. V. 31. P. 157–194.
5. Gulay L. et al. Crystal Structure of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  // Chem. Met. Alloys. 2011. V. 4. P. 200.
6. Liu H. et al. Copper Ion Liquid-Like Thermoelectrics // Nature Materials. 2012. V. 11. P. 422.
7. Borchert W. Gitterumwandlungen im System  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  // Z. Kristallogr. 1945. V. 106. P. 5–24.
8. Junod P. Relations Entre la Structure Cristalline et les Propriétés Electroniques des Combinaisons  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  // Helv. Phys. Acta. 1959. V. 32. P. 567–600.
9. Earley I. W. Description and Synthesis of Selenides Minerals // Am. Mineralogist. 1950. V. 35, No. 5–6. P. 337–364.
10. Ибрагимов Н. А. Влияние одноосной деформации на физические свойства типа  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Автореф. дис. . . канд. наук. Баку, 1985.
11. Котович В. А., Франк-Котенский В. Д. // Ученые записки ЛГУ. Сер. «Геология». 1957. Т. 8. С. 1356.
12. Stevels A. L. N., Jellinek F. Phase Transitions in Copper Chalcogenides-I. The Copper-Selenium System // Rec. Trav. Chem. 1971. V. 90, No. 3. P. 273–279.

13. *Bellati M., Lussana S.* Azione Della Luce Sulla Conducibilita Calorifica del Selenio Crislaliino // Atti H. Islit. Veneto d. Sc. Ictl. ed arti. 1887. V.6, No.6. HH-H 35. Ausz. Z. V. 14. P.505–525.
14. *Sharma S. K.* Structural Transformation in Thin Films of Binary Alloys // J. Mater. Sci. 1969. V.4, No.3. P.541–546.
15. *Heyding R. D.* The Copper–Selenium System // Can. J. Chem. 1966. V.44, No. 10. P.1233–1249.
16. *Asadov Yu. G. et al.* Thermal Extensions and Polymorphous Transitions in  $\text{Cu}_{2-x}\text{A}_x\text{Se}$  ( $x = 0; 0.2; 0.4$ , A = Ag, Zn),  $\text{CuAgSe}$ ,  $\text{CuAgSe}_{0.5}(\text{S,Te})_{0.5}$  Crystals // J. Fizika. NAS Azerbaijan. 2009. V. XV, No. 4. P. 89.
17. *Hartwing W.* The Crystal Structure of Berzelanite ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) // J. Mineral. 1972. V.4. P.83–87.
18. *Klymovych O. S. et al.* Phase Diagram of the  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{As}_2\text{Se}_3$  System and Crystal Structure of the  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  Compound // Chem. Met. Alloys. 2008. V. 1. P.288–292.
19. *Yu J., Yun H.* Reinvestigation of the Low-Temperature Form of  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (Naumannite) Based on Single-Crystal Data // Acta Cryst. E. 2011. V. 67. P. i45.
20. *Ramsdell L. S.* The Crystallography of Acanthine,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  // Am. Mineralogist. 1943. V. 28. P.401–425.
21. *Boettcher A., Hasse S., Treupel H.* The Structures and Structural Changes in the Sulfides and Selenides of Silver and Copper // Z. Angew. Phys. 1955. V.7. P.478–487.
22. *Constantinesch L. W., Ichimesku A.* Letude des Conditions Obtention des Couches Orieness  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{Se}$  // Rev. Poum. Phys. 1973. V. 18, No. 10. P. 1197–1201.
23. *Constantinesch L. W.* Electron Effective Mass in the Low Temperature Phase of Silver Selenides Thick Films // Thin Solid Films. 1983. V. 28, No. 1. P. 73–79.
24. *Ridder De R., Amelinckx S.* An Electron Microscopy Study of the Polymorphic Transformation in  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (I) // Phys. Status Solidi A. 1973. V. 18. P.99–110.
25. *Saito Y., Sato M.* Orientation in  $\text{Ag}_2\text{Se}$  Polymorphic Films Produced by the Reaction of Silver Films with Selenium // Thin Solid Films. 1981. V. 79. P.259–266.
26. *Beer Y., Buseh G., Prohlich C.* Warmeleit Faigkeit Electricse Leifahigkeit. Hall-Effect Termospannung und Spezifische Woirme van  $\text{Ag}_2\text{Se}$  // Z. Naturforsch. 1962. V. 17A. P.886–898.
27. *Нурьев Н., Шарифзаде Р.* Об условиях образования и устойчивости тетрагональной модификации  $\text{Ag}_2\text{Se}$  // Неорганические материалы. 1972. Т. 2. С. 73–78.
28. *Klemm W., Sodomann H., Langmesser P.* Beitrage zur Kenntnis der Alkalimetallchalkogenide // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1939. V. 241. P.281–293.
29. *Conn L. B., Taylor R. G.* Thermoelectric and Crystallographic Properties of  $\text{Ag}_2\text{Se}$  // J. Electiochem. Soc. 1960. V. 107. P.977–986.
30. *Чжоу Ц.Л., Пинскер З.Г.* Электронографические исследования системы Ag–Se в тонких пленках // Кристаллография. 1962. Т. 7. С. 66–71.
31. *Simon R.* Preparation and Thermoelectric Properties of  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{Se}$  // Adv. Energy Conversion. 1963. V.3. P.481–505.
32. *Новоселова А.* Изучение системы селенид серебра–селенид свинца // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. С. 1010–1019.

33. *Sharma S. K., Wiegiers C. A.* The Crystal Structure of the Low-Temperature Form of Silver Selenides // *Am. Mineral.* 1971. V. 56. P. 1882.
34. *Dhere N. G., Goswami A.* Growth of Vapour Phase Deposits of  $\text{Ag}_2\text{Se}$  and  $\text{Ag}_2\text{Te}$  on Single Crystals // *Thin Solid Films.* 1970. V. 5, No. 3. P. 137–144.
35. *Wiegiers C. A.* The Crystal Structure of the Low-Temperature Form of Silver Selenides // *Am. Mineral.* 1971. V. 56. P. 1882–1898.
36. *Asadov Yu. G., Jabrailova G. A.* Investigation of Polymorphic Transformations in  $\text{Ag}_2\text{Se}$  // *Phys. Status Solidi (a).* 1972. V. 12. P. K13.
37. *Алиев С. А.* Размытие фазовых переходов в полупроводниках и высокотемпературных сверхпроводниках. Баку: Элм, 2007. 286 с.
38. *Banus M. D.* Pressure Dependence of the Alpha-Beta Transition Temperature Silver Selenides // *Science.* 1965. V. 147. P. 732–746.
39. *Sharma S. K., Malhotra G. L.* Some Observations on Structural Transformation of  $\text{Ag}_2\text{Se}$  Alloy Films // *Phys. Lett.* 1964. V. 9. P. 218.
40. *Trots D. M. et al.* High-Temperature Behaviour of Average Structure and Vibrational Density of States in the Ternary Superionic Compound  $\text{AgCuSe}$  // *Eur. Phys. J. B.* 2006. V. 51. P. 507–512.
41. *Чеботин В. Н., Конев В. Н., Березин В. М.* Химическая диффузия в нестехиометрических твердых растворах  $((\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_{2x})$ , где  $x = \text{Se}, \text{S}$  // *Неорганические материалы.* 1984. Т. 20, № 9. С. 1462–1465.
42. *Якшибаев Р. А., Мухаммадова Н. Н., Конев В. Н.* Исследование фазовых состояний в квазибинарной системе  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}$  методами высокотемпературной рентгенографии // *Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по химии и технологии халькогенидов и холькогенов.* Караганда, 1986. С. 269.
43. *Earley W. J.* Description and Synthesis of Selenides Minerals // *Am. Mineralogist.* 1950. V. 35, No. 5–6. P. 345–364.
44. *Frueh A. J., Czamanste G. K., Knight Ch.* The Crystallography of Eucairite,  $\text{AgCuSe}$  // *Zeit. Krist.* 1957. V. 108. P. 389–396.
45. *Asadov Yu. G., Jabrailova G. A.* Investigation of Structural Transformations in  $\text{Cu}_2\text{Se}$  // *Crystal and Technic.* 1973. V. 8, No. 4. P. 509.
46. *Балапанов М. Х., Якшибаев Р. А., Мухамедьянов У. Х.* Явления ионного переноса в твердых растворах суперионных проводников  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  // *ФТТ.* 2003. Т. 45, № 4. С. 604–608.
47. *Danilkin S. A. et al.* Crystal Structure and Lattice Dynamics of Superionic Copper Selenide  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$  // *J. All. Comp.* 2003. V. 361, No. 1. P. 57–61.
48. *Асадов Ю. Г., Джабраилова Г. А., Насиров В. И.* Структурные превращения в  $\text{Cu}_2\text{Se}$  // *Неорганические материалы.* 1970. Т. 8, № 6. С. 1144.
49. *Асадов Ю. Г., Джафаров К. М., Асадов С. Ю.* Рентгенографическое исследование катионного замещения в  $\text{Cu}_2\text{Se}$  // *Неорганические материалы.* 2000. Т. 36, № 5. С. 542.
50. *Aliyev Yu. I. et al.* The Polymorphous Transformations in  $\text{Cu}_{1.50}\text{Zn}_{0.30}\text{Te}$  and  $\text{Cu}_{1.75}\text{Cd}_{0.05}\text{Te}$  Crystals // *Azerbaijan J. Phys.* 2012. V. XVIII, No. 1. P. 37–43.
51. *Aliyev Yu. I. et al.* The Structural and Thermodynamic Aspects of Polymorphic Transformations in  $\text{Ag}_2\text{Se}$  // *Azerbaijan J. Phys.* 2006. V. XIII, No. 3. P. 56–61.

52. Байкулов Р. Б., Асадов Ю. Г. Изучение  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  превращения в  $\text{CuAgSe}$  методом высокотемпературной рентгенографии // Неорганические материалы. 2005. Т. 41, № 4. С. 407.
53. Asadov Yu. G. et al. Polymorphic Transformations in  $\text{Cu}_{1\mp x}\text{Ag}_{1\pm x}\text{Se}$  ( $x = 0.00, 0.4, 0.5$ ) // Azerbaijan J. Phys. 2005. V. XI, No. 4. P. 253.
54. Кзымов Ш. К., Джафаров К. М., Асадов Ю. Г. Полиморфные превращения в  $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$  // Неорганические материалы. 1991. Т. 27, № 2. С. 253.
55. Asadov Yu. G., Baykulov R. B., Aliyev Yu. I. Phase Transitions in  $\text{CuAgS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ // Azerbaijan J. Phys. 2005. V. XI, No. 1–2. P. 62.