

Gitterumwandlungen im System $Cu_{2-x}Se^1)$.

Von W. Borchert, Heidelberg.

In einem Kristallgitter können in die Lücken eines festen Grundgitters, welches als Träger der kristallinen Eigenschaften anzusehen ist, Gitterbestandteile in statistischer Verteilung eingebaut sein^{2, 3)}. Beim $\alpha\text{-AgJ}$ sind z. B. die «flüssigen» Ag^+ -Ionen gleichmäßig über die Lücken des festen kubisch-raumzentrierten J^- -Gitters verteilt⁴⁾. Aufschlußreich ist ferner der Strukturbefund über das $\alpha\text{-Cu}_2Se$, bei dem über ein festes Gitter in Zinkblendeordnung noch einmal die gleiche Anzahl Cu^+ -Ionen statistisch verteilt ist⁵⁾. Untersuchungen über die Leitfähigkeit, die Überführungszahlen und die Diffusionsgeschwindigkeiten zeigen, daß diese Cu^+ -Ionen als nahezu frei beweglich angesehen werden können^{6, 7, 8)}. Das Cu_2Se gehört zu den Verbindungen der Schwermetalle Ag und Cu mit den Elementen S , Se und Te ; wegen ihrer besonderen Eigenschaften werden diese Verbindungen als halbmimetallische Legierungen bezeichnet. Wie bei den intermediären Kristallarten metallischer Systeme braucht bei ihnen das stöchiometrische Grundgesetz nicht gewahrt zu bleiben; es können homogene Phasen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung gebildet werden. Der im Gitter auftretende Metall-Unterschub wird durch die Schreibweise $Me_{2-x}X$ gekennzeichnet.

Die Ausbildung homogener Phasen im System $Cu_{2-x}Se$ bei vorhandenem Cu -Unterschub steht im engen Zusammenhang mit dem Vorhandensein beweglicher Cu -Ionen im Gitter. Eine eingehende Klärung der strukturellen Verhältnisse wurde ermöglicht durch Strukturbestimmungen an Proben, welche von der stöchiometrischen Zusammensetzung abweichen. Die Annahme, daß bewegliche Cu -Ionen die Lücken eines festen Gitters ausfüllen, wirft ferner die Frage nach der Verteilung dieser Cu in Abhängig-

1) Auszug aus der Habilitationsschrift.

2) P. Niggli, Mineralogische Probleme der Kristallstruktur, Der feste Körper, Leipzig 1938.

3) F. Laves, Z. Kristallogr. **73** (1930) 263.

4) L. W. Strock, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 441; **31** (1936) 132.

5) P. Rahlfs, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 157.

6) H. Reinhold und H. Möhring, Z. physik. Chem. (B) **38** (1938) 221.

7) H. Reinhold und H. Seidel, Z. physik. Chem. (B) **38** (1938) 245.

8) C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 442.

keit von der Temperatur auf. Es erschien daher als zweckmäßig, verschieden zusammengesetzte Kupfer-Selen-Proben in einem großen Temperaturbereich zu untersuchen. Angaben über die Strukturen der verschiedenen $Cu_{2-x}Se$ -Präparate sollen nur für die Aufnahmetemperaturen gelten; es wird allgemein geschrieben werden: $\alpha(t^{\circ})-Cu_{2-x}Se$.

I. Strukturen im System $Cu_{2-x}Se^1$.

Für das stöchiometrisch zusammengesetzte $\alpha(170^{\circ})-Cu_2Se$ konnten die Strukturangaben von Rahlfs bestätigt werden. Das $\alpha(170^{\circ})-Cu_2Se$ hat ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit der Gitterkonstante $a = 5,840 \text{ \AA}$. Die Verteilung des vierfachen Moleküls über die Elementarzelle ist in Tab. I

Tabelle I. Anordnung im Gitter des $\alpha(170^{\circ})-Cu_2Se$.

Besetzung	Punktlagen mit Koordinaten
	$(000; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0) +$
4 Se fest in	4 (a) 000
4 Cu fest in	4 (c) $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$
nicht besetzt	4 (d) $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$
4 Cu in statistischer Verteilung über	$\left\{ \begin{array}{l} 4 (b) \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \\ 16 (e) xxx \ x\bar{x}\bar{x} \ \bar{x}x\bar{x}, \ \bar{x}\bar{x}x \ x = \frac{1}{3}. \end{array} \right.$

Nach Rahlfs ist noch die Punktlage 16 (e) ($x = \frac{1}{3}$) mit geringer Wahrscheinlichkeit zu besetzen. Nach unserem Befund ist diese Punktlage nicht zu berücksichtigen.

angegeben; die Angaben beziehen sich auf die Raumgruppe $T_d^2 - F\bar{4}3 m^2$. Das Existenzgebiet der α -Modifikation liegt oberhalb 110° ; unterhalb 110° ist eine nicht-kubische β -Modifikation stabil. Dieser Strukturbefund steht im Widerspruch zu den Angaben von W. P. Davey³⁾ und W. Hartwig⁴⁾, welche für das Cu_2Se bzw. den Berzelianit bei Zimmertemperatur den Antifluorittyp als Struktur angeben. Hierauf wird später noch näher eingegangen werden.

$\alpha(200^{\circ})-Cu_{1,96}Se$.

Im Anschluß an die Untersuchung über die Struktur des $\alpha(170^{\circ})-Cu_2Se$ möge hier zunächst über die Struktur des $\alpha(200^{\circ})-Cu_{1,96}Se$, welches der stöchiometrischen Zusammensetzung nahekommt, berichtet werden. Zur

1) Die Präparate verschiedener Zusammensetzung wurden uns in dankenswerter Weise von Herrn Prof. Dr. Reinhold † zur Verfügung gestellt.

2) Internat. Tab. zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Berlin, S. 325.

3) W. P. Davey, Physic. Rev. **21** (1923) 380.

4) W. Hartwig, Zbl. Mineral. Geol. Paläont. [A] **1926** 364.

Herstellung der Hochtemperaturaufnahmen wurde eine von uns entwickelte Debye-Scherrer-Kammer für Serienaufnahmen bei verschiedenen Temperaturen benutzt¹⁾. Die Präparate wurden langsam auf 200° erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur getempert.

Die Aufnahmen vom $\alpha(200^\circ)-Cu_{1,96}Se$ lassen sich kubisch-flächenzentriert indizieren. Die Gitterkonstante berechnet sich zu:

$$a = 5,833 \text{ \AA}.$$

Die Debye-Scherrer-Linien haben im wesentlichen dieselben Intensitäten wie beim $\alpha(170^\circ)-Cu_2Se$. Wir können hiernach annehmen, daß das $\alpha(170^\circ)-Cu_2Se$ und das $\alpha(200^\circ)-Cu_{1,96}Se$ fast die gleiche Struktur haben. Der Cu -Unterschub wirkt sich nur, wie später noch eingehend gezeigt wird, bei den beweglichen Cu aus.

$\beta(20^\circ)-Cu_{1,96}Se$.

Aufnahmen vom $Cu_{1,96}Se$ bei Zimmertemperatur zeigen, wie nach dem Befund über das Cu_2Se zu erwarten ist, eine Abfolge der Debye-Scherrer-Linien, die sich nicht mehr einem kubischen Gitter zuordnen läßt. Es muß

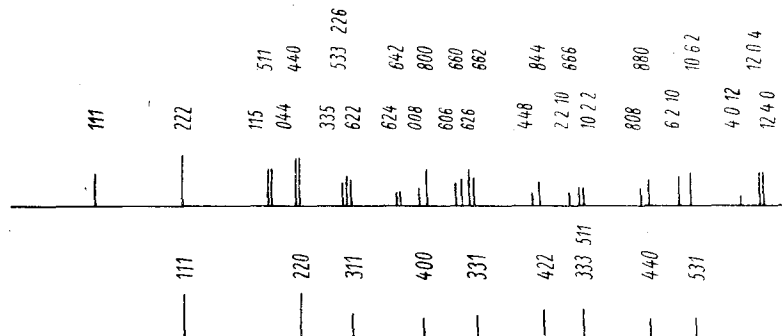


Fig. 1. Schematische Debye-Scherrer-Diagramme vom $\beta(20^\circ)-Cu_{1,96}Se$ und $\alpha(200^\circ)-Cu_{1,96}Se$.

bei der Temperatursenkung auf Zimmertemperatur eine Modifikationsänderung eingetreten sein. Diese bei Zimmertemperatur stabile Modifikation soll mit $\beta(20^\circ)-Cu_{1,96}Se$ bezeichnet werden. In Fig. 1 sind die schematischen Diagramme vom $\beta(20^\circ)$ - und $\alpha(200^\circ)-Cu_{1,96}Se$ übereinandergestellt. Die Linienabstände beziehen sich auf $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung und auf einen Kammerdurchmesser von 100 mm.

Auf den Aufnahmen vom $\alpha(200^\circ)-Cu_{1,96}Se$ und vom $\beta(20^\circ)-Cu_{1,96}Se$ stimmen im Bereich der kleinen Glanzwinkel verschiedene Linien nach

1) W. Borchert und K. Fischbeck, Z. Physik 114 (1939) 515.

Lage und Intensität miteinander überein; bei den größeren Glanzwinkeln ist auf den Aufnahmen vom $\beta(20^\circ)\text{-Cu}_{1,96}\text{Se}$ im Vergleich zu den entsprechenden Linien des $\alpha(200^\circ)\text{-Cu}_{1,96}\text{Se}$ eine Aufspaltung der Interferenzen zu beobachten. Schon Rahlfs weist darauf hin, daß sich bei seinen Aufnahmen vom Cu_2Se bei Zimmertemperatur ein kleiner Teil der Linien (auch nur für die kleinen Glanzwinkel) einem kubisch-flächenzentrierten Gitter mit der Gitterkonstante $a = 5,7$ bis $5,8 \text{ \AA}$ zuordnen läßt. Ausgehend von der bekannten Indizierung der Hochtemperaturmodifikation kann man z. B. die bei der Niedertemperaturmodifikation auftretende Aufspaltung der Linien (220) und (400) dadurch deuten, indem man für das $\beta(20^\circ)\text{-Cu}_{1,96}\text{Se}$ eine Verzerrung der kubischen Zelle in eine tetragonale annimmt. Bei dieser Annahme können die meisten der auftretenden Linien indiziert werden. Die Achsenlängen der tetragonalen Elementarzelle bestimmen sich zu:

$$a' = 5,745 \text{ \AA} \text{ und } c' = 5,860 \text{ \AA}.$$

Tabelle II. Indizierungen der Debye-Scherrer-Linien des $\beta(20^\circ)\text{-Cu}_{1,96}\text{Se}$.

Nr.	I	II	Nr.	I	II
	hkl	hkl		hkl	hkl
1		111	16		626
2	111	222	17		662
3		115	18	224	448
4		511	19	422	844
5	202	404	20	115	2.2.10
6	220	440	21	333	666
7		335	22	511	10.2.2
8	113	533/226	23	404	868
9	311	622	24	440	880
10		624	25	315	6.2.10
11		642	26	531	10.6.2
12	004	008	27	206	4.0.12
13	400	800	28	602	12.0.4
14		606	29	620	12.4.0
15		600			

Indizierung für die tetragonalen Zahlen mit:

$$\text{I) } a' = 5,745 \text{ \AA}, \quad c' = 5,860 \text{ \AA}$$

$$\text{II) } a = 11,49 \text{ \AA}, \quad c = 11,72 \text{ \AA}.$$

Um einen unmittelbaren Vergleich mit der kubisch-flächenzentrierten Zelle zu haben, wurde die Aufstellung als tetragonales flächenzentriertes

Gitter beibehalten. Tab. II gibt in Spalte I die Indizierung der Debye-Scherrer-Linien für die Elementarzelle mit den Achsenlängen a' und c' wieder. Es zeigte sich nun, daß einige auf dem Diagramm des $\beta(20^\circ)$ - $Cu_{1,96}Se$ vorhandene Linien bei Annahme einer tetragonalen Zelle mit a' und c' nicht indiziert werden können. Es gelang nun, die noch vorhandenen Interferenzen als Überstrukturlinien in bezug auf die oben genannte Elementarzelle zu deuten. Eine einwandfreie Indizierung sämtlicher Linien läßt sich durchführen unter Zugrundelegung einer Elementarzelle mit verdoppelten Kantenlängen:

$$a = 11,49 \text{ \AA} \text{ und } c = 11,72 \text{ \AA}.$$

Die auftretenden Interferenzen sind mit ihrer Indizierung in Spalte II der Tab. II zusammengestellt.

Die hier gekennzeichneten Verhältnisse beim Übergang der α - in die β -Modifikation sind vergleichbar mit der Ausbildung von Überstrukturen bei echten Legierungen, wo beim Übergang der ungeordneten in die geordnete Phase (Sprungtemperatur) unter teilweiser Verzerrung der Elementarzelle Überstrukturlinien auftreten. Es scheint uns besonders wichtig, diese Eigenschaften auch bei den halbmolekularen Legierungen zu verfolgen; Untersuchungen in dieser Richtung sind bei uns im Gange. Die bestehende Unschärfe der Debye-Scherrer-Linien weist darauf hin, daß der Übergang in die β -Modifikation mit dem Auftreten von Störungen im Gitter verbunden ist. Die Struktur der β -Modifikation konnte noch nicht vollkommen geklärt werden. Es ist aber anzunehmen, daß die α - und die β -Modifikation trotz unterschiedlicher Größe ihrer Elementarzellen ähnliche Gitter besitzen. -- Der Umwandlungspunkt zwischen der $\alpha(t^\circ)$ - und $\beta(t^\circ)$ - $Cu_{1,96}Se$ -Modifikation wurde zu 103° ermittelt.

$\alpha(20^\circ)$ - $Cu_{1,8}Se$.

Nach dem Befund über die Erniedrigung des Umwandlungspunktes beim $Cu_{1,96}Se$ gegenüber dem Cu_2Se war anzunehmen, daß bei einer weiteren Vergrößerung des Cu -Unterschusses der Existenzbereich der $\alpha(t^\circ)$ -Modifikation unter Umständen bis auf Zimmertemperatur hinabreicht. -- Für das $Cu_{1,8}Se$ wurde bei 20° ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit der Gitterkonstante:

$$a = 5,729 \text{ \AA}$$

gefunden. Der röntgenographische Befund zeigt, daß die für das $Cu_{1,81}Se$, $Cu_{1,78}Se$ und $Cu_{1,6}Se$ bei etwa 60° gefundene sprunghafte Änderung der

spezifischen Leitfähigkeit nicht mit der α - β -Gitterumwandlung zusammenfällt¹⁾.

Die kleinere Gitterkonstante des $\alpha(20^\circ)$ - $Cu_{1,8}Se$ im Vergleich zum $\alpha(170^\circ)$ - Cu_2Se und $\alpha(200^\circ)$ - $Cu_{1,96}Se$ ergibt sich einerseits aus dem vorhandenen Cu -Unterschub und andererseits aus den Veränderungen im Gitter, welche durch die tiefere Temperatur bedingt sind. Inwieweit diese Verkleinerung durch die normale Kontraktion mit der Temperatur hervorgerufen ist oder noch durch andere Änderungen im Gitter beeinflusst wird, soll noch behandelt werden. Vergleicht man Debye-Scherrer-Diagramme vom $\alpha(200^\circ)$ - $Cu_{1,96}Se$ und vom $\alpha(20^\circ)$ - $Cu_{1,8}Se$ miteinander, so stimmen unter Berücksichtigung der durch die Temperatur und die Zusammensetzung bedingten Unterschiede die Linien nach Abfolge und Indizierung miteinander überein. Auffällig sind aber Intensitätsunterschiede bei verschiedenen Linien. Diese Unterschiede konnten nicht aus einer erhöhten Wärmebewegung bei gleichbleibendem Gitter erklärt werden; sie müssen durch unterschiedliche Gitteranordnung bedingt sein. Tab. IIIb gibt in Spalte I und II eine Zusammenstellung der gefundenen Intensitäten der Linien des $\alpha(200^\circ)$ - $Cu_{1,96}Se$ und des $\alpha(20^\circ)$ - $Cu_{1,8}Se$. Die Intensitäten wurden bestimmt durch Vergleich mit einem Intensitätsmeßstreifen, welcher durch stufenweise Belichtung mit verschiedenen Belichtungszeiten auf dem gleichen Filmmaterial hergestellt worden war; die Verwendung einer durch Variation der Belichtungszeit hergestellten Schwärzungsskala für Intensitätsmessung ist statthaft, da für Röntgenstrahlen in gewissen Grenzen das Reziprozitätsgesetz zwischen Zeit und Intensität gilt.

Tabelle IIIa. Angenommene Verteilungen der Se - und Cu -Ionen im Gitter des $\alpha(20^\circ)$ - $Cu_{1,8}Se$.

Punktlagen	Besetzung	
	III	IV
4 (a)	4 Se	4 Se
4 (c)	3,6 Cu	4 Cu
4 (d)	—	—
4 (b)	0,72 Cu	0,64 Cu
16 (e)	2,88 Cu	2,56 Cu

Besonders auffällig ist auf den Aufnahmen des $\alpha(20^\circ)$ - $Cu_{1,8}Se$ eine stärkere Intensität der Linie (422) gegenüber (311); diese Linien stehen auf den Aufnahmen vom $\alpha(200^\circ)$ - $Cu_{1,96}Se$ im umgekehrten Intensitäts-

1) H. Reinhold und H. Möhring, Z. physik. Chem. (B) **38** (1938) 221.

verhältnis zueinander. (400) hat im Vergleich zu den anderen Linien des $\alpha(20^\circ)\text{-}Cu_{1,8}Se$ eine verhältnismäßig stärkere Intensität als beim $(200^\circ)\text{-}Cu_{1,96}Se$. Während (200) beim $\alpha(20^\circ)\text{-}Cu_{1,8}Se$, wenn auch nur ganz schwach, auftritt, fehlt diese Interferenz auf den Diagrammen des $\alpha(200^\circ)\text{-}Cu_{1,96}Se$ vollkommen. Wie Tab. IIIb zeigt, lassen sich Intensitätsunterschiede auch für andere Linien angeben. Diese Abweichungen müssen sich durch Unterschiede in der Struktur erklären lassen.

1. Ausgehend von den bekannten Strukturen des $\alpha(170^\circ)\text{-}Cu_2Se$ und des $\alpha(200^\circ)\text{-}Cu_{1,96}Se$ liegt es zunächst nahe, für die Struktur des $\alpha(20^\circ)\text{-}Cu_{1,8}Se$ anzunehmen, daß sich der Cu -Unterschub bei sämtlichen durch Cu besetzten Punktlagen in gleicher Weise bemerkbar macht. Es sind dann nicht 8 Cu im Gitter zu verteilen, sondern entsprechend der Formel $4Cu_{1,8}Se$ nur 7,2 Cu . Bei Belassung der 4 Se in der Punktlage 4(a) ergibt sich für die Cu die in Spalte III der Tab. IIIa angegebene Verteilung. Bei der statistischen Verteilung der Cu über die in Spalte III genannten

Tabelle IIIb.

hkl	Gefundene Intensitäten		Berechnete Intensitäten für das $Cu_{1,8}Se$ -unter Zugrundelegung der Anordnungen aus:		
	$\alpha(200^\circ)\text{-}$ $Cu_{1,96}Se$	$\alpha(20^\circ)\text{-}$ $Cu_{1,8}Se$	Tab. IIIa	Tab. IIIa	Tab. VI
	I	II	III	IV	V
111	30	30	2,66	3,19	3,41
200	0	1	0,01	0,00	0,19
220	57	65	5,20	5,46	6,72
311	25	17	2,30	2,49	1,74
222	0	0	0,11	0,07	0,03
400	5	8	0,47	0,53	0,89
331	5	5	0,46	0,56	0,48
420	0	0	0,15	0,09	0,01
422	16	20	1,31	1,40	1,98
333/511	7	5	0,87	0,93	0,47
440	6	5	0,58	0,60	0,75
531	8	6	0,83	0,63	0,64
442/600	1	0	0,12	0,09	0,03
620	7	12	0,71	0,80	1,32

Lücken ist das Gesamtgitter in Betracht zu ziehen; auf die Elementarzelle kommen dann im Mittel entsprechende Bruchteile der Cu -Kationen. (Die Lücken der Punktlage 16 (e) $x = 1/3$ sollen aus Gründen der Raumerfüllung bei der Besetzung nicht berücksichtigt werden.) Für die von

uns angegebene Elementarzelle müssen zum Vergleich die Intensitäten berechnet werden. Die Berechnung erfolgt in der üblichen Weise. Das Streuvermögen der Elementarzelle wurde entsprechend der unvollständig besetzten Punktlagen vermindert. Bei unseren Berechnungen konnte der absolute Wert des Temperaturfaktors nicht berücksichtigt werden, da es nicht möglich war, die durch die Wärmebewegung bedingten Atomverrückungen sowie die Änderung der Bewegung der von uns als beweglich angesehenen *Cu*-Ionen zu erfassen. Diese Intensitätsänderungen mußten beim Vergleich der berechneten und gefundenen Intensitäten empirisch berücksichtigt werden. Bei der Zusammenstellung der Intensitäten, deren Relativwerte wir nur benötigen, sind gemeinsame Konstanten fortgelassen worden. Die unter der Annahme der in Spalte III der Tab. IIIa angegebenen Verteilung der *Cu* berechneten Intensitäten sind in Spalte III der Tab. IIIb aufgeführt. Ein Vergleich mit den gefundenen Intensitätswerten der Spalte II der Tab. IIIb zeigt, daß zwischen den gefundenen und berechneten Intensitäten keine Übereinstimmung besteht.

2. Im folgenden wurde angenommen, daß sich der *Cu*-Unterschub unterschiedlich in den Lücken der Punktlage 4 (*c*) und bei den statistisch verteilten *Cu* auswirkt. Ein weiterer möglicher Strukturvorschlag schien durch die Annahme gegeben, daß unter Beibehaltung der »Zinkblendeanordnung« für den Komplex (4 Se^{2-} , 4 Cu^+) der *Cu*-Unterschub durch den Ausbau von *Cu*-Ionen aus den Punktlagen, in denen die *Cu*-Ionen statistisch verteilt sind, zustande kommt. Die Verteilung für diesen Fall ist in Spalte IV der Tab. IIIa zusammengestellt. Wie die unter dieser Annahme berechneten Intensitäten, welche in Spalte IV der Tab. IIIb aufgeführt sind, zeigen, ergibt sich auch bei dieser Annahme über die Struktur des $\alpha(20^\circ)\text{-Cu}_{1,8}\text{Se}$ keine Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Intensitäten. Durch Abänderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten für die Erfüllung der Lücken der Punktlagen 4 (*b*) und 16 (*e*) konnte keine Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Intensitäten erzielt werden.

3. Für weitere Intensitätsberechnungen wurden unter Beibehaltung des »Zinkblendegitters« für (4 Se^{2-} , 4 Cu^+) außer den Punktlagen 4 (*b*) und 16 (*e*) noch andere im Gitter vorhandene Lücken bei der statistischen Verteilung der restlichen *Cu*-Ionen berücksichtigt. Bei den Strukturen des $\alpha(200^\circ)\text{-Cu}_{1,96}\text{Se}$ und des $\alpha(170^\circ)\text{-Cu}_2\text{Se}$ ist auffallend, daß die Punktlage 4 (*d*) nicht besetzt ist. Der von Davey und Hartwig für das *Cu*₂*Se* angegebene Antifluorittyp hat dagegen eine vollständige Besetzung der Punktlage 4 (*d*). Es schien daher möglich, daß die Struktur des $\alpha(20^\circ)\text{-Cu}_{1,8}\text{Se}$ zwischen den beiden genannten Extremen liegt.

Zur Gewinnung eines Überblicks mögen zunächst die Verhältnisse beim stöchiometrisch zusammengesetzten Cu_2Se betrachtet werden. In Spalte I und Spalte II der Tab. IV ist noch einmal die Verteilung für den Antifluorittyp und die Struktur des $z(170^\circ)-Cu_2Se$ angegeben. Durch

Tabelle IV.

Punkt- lagen	Besetzung			
	Cu_2Se	Cu_2Se	$Cu_{1,8}Se$	$Cu_{1,8}Se$
	Antifluorittyp	$z(170^\circ)-Cu_2Se$	«Antifluorittyp»	$z(250^\circ)-Cu_{1,8}Se$
	I	II	III	IV
4 (a)	4 Se	4 Se	4 Se	4 Se
4 (c)	4 Cu	4 Cu	4 Cu	4 Cu
4 (d)	4 Cu	—	3,2 Cu	—
4 (b)	—	0,8 Cu	—	0,64 Cu
16 (e)	—	3,2 Cu	—	2,56 Cu

schrittweise Entfernung der beim Antifluorittyp in der Punktlage 4 (d) befindlichen 4 Cu-Ionen unter Beibehaltung der «Zinkblendeordnung» für (4 Se^{2-} - 4 Cu^{+}) und Einbau dieser 4 Cu-Ionen in die Punktlagen 4 (b) und 16 (e) im Verhältnis 1:4 ergibt sich eine große Mannigfaltigkeit von Strukturmöglichkeiten.

Tabelle V. Berechnete Intensitäten für das $Cu_{1,8}Se$ unter Annahme unterschiedlicher Verteilung der Cu-Ionen.

hkl	4 (d)	3,2	2,7	2,2	1,7	1,2	0,7	0,2	0
	4 (b)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,64
	16 (e)	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2	2,4	2,56
		1	2	3	4	5	6	7	8
111		3,73	3,59	3,45	3,36	3,25	3,23	3,17	3,20
200		0,50	0,35	0,23	0,14	0,06	0,01	0,00	0,00
220		7,68	7,34	6,96	6,60	6,26	5,92	5,59	5,46
311		1,49	1,56	1,67	1,84	2,02	2,28	2,56	2,69
222		0,09	0,06	0,03	0,02	0,01	0,01	0,03	0,06
400		1,15	1,04	0,93	0,83	0,73	0,64	0,55	0,52
331		0,55	0,51	0,49	0,47	0,48	0,51	0,53	0,53
420		0,13	0,06	0,02	0,00	0,00	0,03	0,07	0,10
422		2,35	2,19	2,04	1,88	1,74	1,65	1,52	1,49
333/511		0,44	0,44	0,46	0,49	0,52	0,54	0,59	0,62
440		0,85	0,81	0,77	0,73	0,69	0,65	0,61	0,60
531		0,55	0,59	0,62	0,67	0,75	0,78	0,88	0,92
600/442		0,08	0,04	0,03	0,02	0,03	0,05	0,11	0,14
620		1,71	1,54	1,38	1,23	1,09	0,95	0,83	0,79

Beim $Cu_{1,8}Se$ entspricht der Zellinhalt der Formel 4 ($Cu_{1,8}Se$). Für diesen Fall sind die beiden Extremmöglichkeiten, größtmögliche Besetzung und Nichtbesetzung der Punktlage 4 (*d*) in Spalte III und IV der Tab. IV, wiedergegeben. Die Punktlage 4 (*d*) kann entsprechend dem beim $Cu_{1,8}Se$, bestehenden *Cu*-Unterschub bei stärkster Besetzung im Mittel nur 3,2 *Cu*-Ionen enthalten. Ausgehend von dieser Besetzung wurden im steigenden Maße die Punktlagen 4 (*d*) und 16 (*e*) schrittweise aus der Punktlage 4 (*d*) heraus aufgefüllt, und für die verschiedenen Anordnungen die Intensitäten, welche in Tab. V zusammengestellt sind, berechnet. Die Angaben im Kopf der Tab. V beziehen sich auf die im Mittel über die Punktlagen 4 (*d*), 4 (*b*) und 16 (*e*) verteilten *Cu*-Ionen; in jedem Fall ist für ($4 Se^{-}$, $4 Cu^{+}$) das »Zinkblendegitter« beibehalten worden. Die in Spalte II der Tab. IIIb für das $\alpha(20^{\circ})-Cu_{1,8}Se$ angegebenen gefundenen Intensitäten können nun mit den berechneten Intensitäten der Tab. V verglichen werden. Unter Berücksichtigung sämtlicher Intensitätswerte ergibt sich, daß beim $\alpha(20^{\circ})-Cu_{1,8}Se$ eine Gitteranordnung vorliegen muß, welche zwischen den beiden in Spalte 3 und 4 der Tab. V angegebenen Verteilungen der Gitterbausteine liegt. Die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Intensitäten besteht bei der in Tab. VI genannten Anordnung. (In Spalte V der Tab. IIIb sind zum Vergleich für das $\alpha(20^{\circ})-Cu_{1,8}Se$ die berechneten Intensitäten für die Anordnung der Tab. VI noch einmal angeführt.)

Tabelle VI. Anordnung im Gitter des $\alpha(20^{\circ})-Cu_{1,8}Se$.

Punktlagen	Besetzung
4 (<i>a</i>)	4 <i>Se</i> fest
4 (<i>c</i>)	4 <i>Cu</i> »
4 (<i>d</i>)	2,00 <i>Cu</i> beweglich
4 (<i>b</i>)	0,96 <i>Cu</i> »
16 (<i>e</i>)	0,24 <i>Cu</i> »

Das $\alpha(20^{\circ})-Cu_{1,8}Se$ besitzt eine Struktur mit Zinkblendeordnung für den Komplex ($4 Se^{-}$, $4 Cu^{+}$), bei welcher die Punktlagen 4 (*d*), 4 (*b*) und 16 (*e*) im Mittel mit 2, 0,24 und 0,96 von den noch vorhandenen 3,2 *Cu*-Ionen besetzt werden. Beim $\alpha(170^{\circ})-Cu_2Se$ sowie beim $\alpha(20^{\circ})-Cu_{1,8}Se$ haben wir für ($4 Se^{-}$, $4 Cu^{+}$) als Gittergerüst ein »Zinkblendegitter«; die Strukturunterschiede ergeben sich aus der unterschiedlichen Anordnung der restlichen *Cu*-Ionen. Allen Gittern der $\alpha(t^{\circ})-Cu_{2-x}Se$ -Modifikationen wird ein festes Grundgitter für ($4 Se^{-}$, $4 Cu^{+}$) in »Zinkblendeordnung« gemeinsam sein; nur die restlichen *Cu*-Ionen sind als frei beweglich anzusehen. Der *Cu*-Unterschub wirkt sich nur bei diesen beweglichen *Cu*-Ionen

aus. Ein Ausschnitt aus der Struktur des $\alpha(20^\circ)\text{-}Cu_{1,8}Se$ ist in Fig. 2 wieder gegeben.

Im Gegensatz zum $\alpha(170^\circ)\text{-}Cu_2Se$, bei dem die Punktlage 4 (*d*) überhaupt nicht besetzt ist, wird diese Punktlage trotz des bestehenden

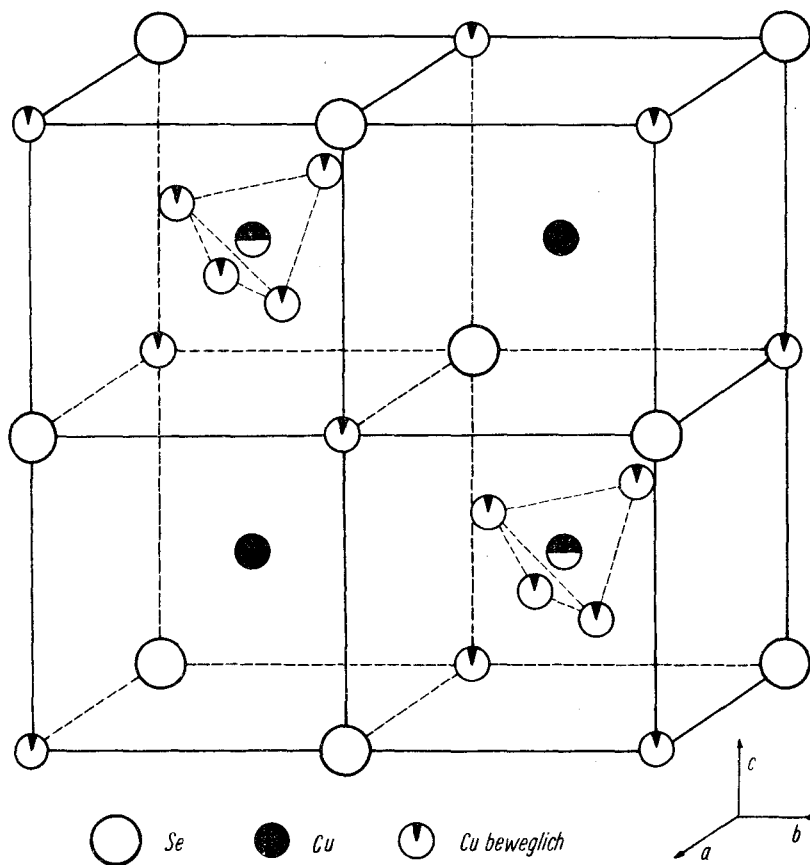


Fig. 2. Teilgitter des $\alpha(20^\circ)\text{-}Cu_{1,8}Se$. Mit tetraedrischer Symmetrie zu vervollständigen. Die Besetzung durch die *Cu* ist durch einen Sektor angegeben.

Cu-Unterschusses beim $\alpha(20^\circ)\text{-}Cu_{1,8}Se$ von den beweglichen *Cu*-Ionen am stärksten erfüllt. Die zusätzliche Besetzung der Punktlage 4 (*d*) beim $\alpha(20^\circ)\text{-}Cu_{1,8}Se$ im Vergleich zum $\alpha(170^\circ)\text{-}Cu_2Se$ kann augenscheinlich nicht im *Cu*-Unterschluß begründet sein, wir müssen vielmehr eine Abhängigkeit der Verteilung der beweglichen *Cu* im Gitter von der Temperatur annehmen. Ausgehend vom $\alpha(20^\circ)\text{-}Cu_{1,8}Se$ muß es hiernach möglich sein, durch Temperaturerhöhung in stetiger Abfolge schließlich eine Verteilung der beweg-

