

## 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<sup>2, 3)</sup>. Beim  $\alpha\text{-AgJ}$  sind z. B. die «flüssigen»  $Ag^+$ -Ionen gleichmäßig über die Lücken des festen kubisch-raumzentrierten  $J^-$ -Gitters verteilt<sup>4)</sup>. 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 ist<sup>5)</sup>. Untersuchungen über die Leitfähigkeit, die Überführungszahlen und die Diffusionsgeschwindigkeiten zeigen, daß diese  $Cu^+$ -Ionen als nahezu frei beweglich angesehen werden können<sup>6, 7, 8)</sup>. 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-Unterschuß wird durch die Schreibweise  $Me_{2-x}X$  gekennzeichnet.

Die Ausbildung homogener Phasen im System  $Cu_{2-x}Se$  bei vorhandenem  $Cu$ -Unterschuß 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. Rahfs, 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  $\alpha$ -Modifikation liegt oberhalb  $110^\circ$ ; unterhalb  $110^\circ$  ist eine nicht-kubische  $\beta$ -Modifikation stabil. Dieser Strukturbefund steht im Widerspruch zu den Angaben von W. P. Davey<sup>3)</sup> und W. Hartwig<sup>4)</sup>, 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 benutzt<sup>1)</sup>. Die Präparate wurden langsam auf  $200^\circ$  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

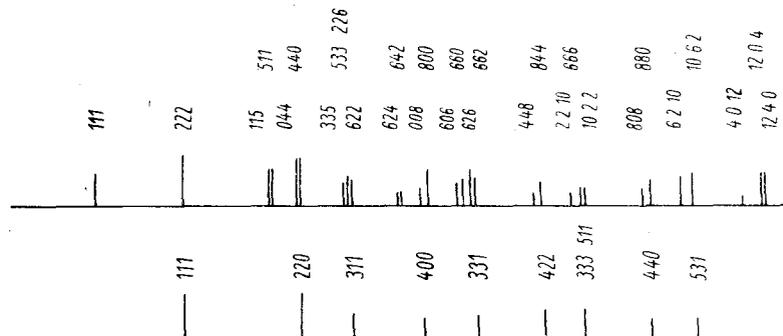


Fig. 1. Schematische Debye-Scherrer-Diagramme vom  $\beta(20^\circ)-Cu_{1,96}Se$  und  $\alpha(200^\circ)-Cu_{1,96}Se$ .

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  $\text{Cu}_2\text{Se}$  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
	<i>hkl</i>	<i>hkl</i>		<i>hkl</i>	<i>hkl</i>
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  $\alpha$ - in die  $\beta$ -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  $\beta$ -Modifikation mit dem Auftreten von Störungen im Gitter verbunden ist. Die Struktur der  $\beta$ -Modifikation konnte noch nicht vollkommen geklärt werden. Es ist aber anzunehmen, daß die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -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  $103^\circ$  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  $20^\circ$  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  $60^\circ$  gefundene sprunghafte Änderung der

spezifischen Leitfähigkeit nicht mit der  $\alpha$ - $\beta$ -Gitterumwandlung zusammenfällt<sup>1)</sup>.

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 ( $4 \text{Se}^{2-}$ ,  $4 \text{Cu}^+$ ) 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 ( $4 \text{Se}^{2-}$ ,  $4 \text{Cu}^+$ ) 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*<sub>2</sub>*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  $Cu^{2+}$ ) 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

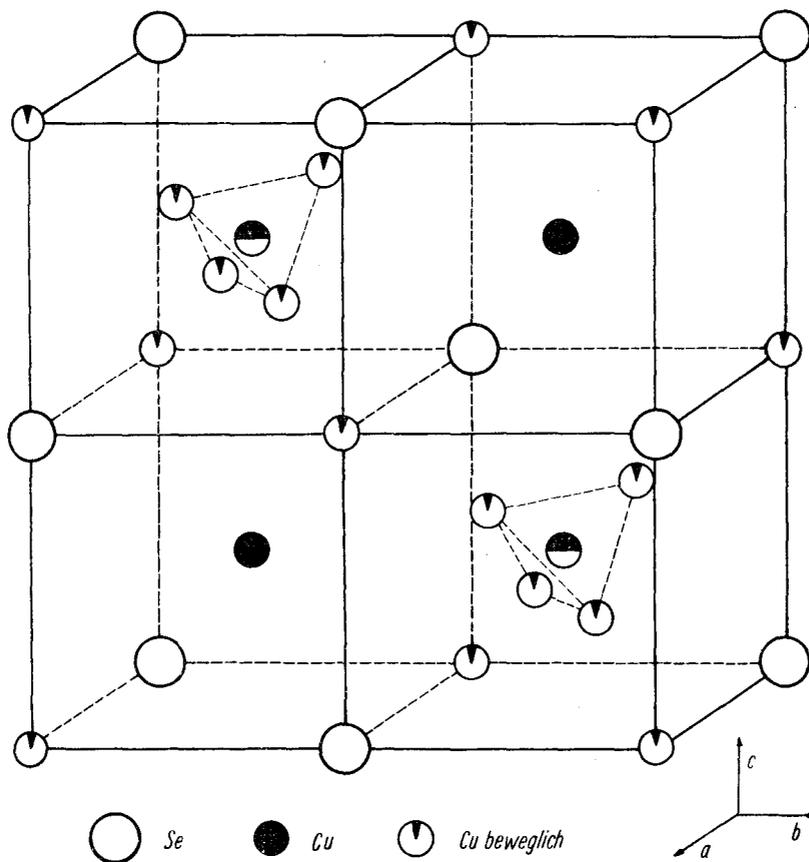


Fig. 2. Teilgitter des  $\alpha(20^\circ)\text{-}Cu_{1,8}Se$ . Mit tetraedrischer Symmetrie zu vervollständigen. Die Besetzung durch die  $Cu$  ist durch einen Sektor angegeben.

$Cu$ -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-

lichen  $Cu$  zu erreichen, wie sie beim  $\alpha(170^\circ)\text{-Cu}_2\text{Se}$  vorliegt. Im folgenden Abschnitt sollen diese stetigen Umwandlungserscheinungen näher untersucht werden.

## II. Stetige und unstetige Gitteränderungen.

Die Veränderungen der  $\alpha(t^\circ)\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ -Modifikationen in Abhängigkeit von der Temperatur, auf welche im letzten Abschnitt hingewiesen worden ist, wurden über größere Temperaturbereiche mit Hilfe von Serienaufnahmen untersucht. Vor den Aufnahmen wurden die Präparate längere Zeit bei Aufnahmetemperatur getempert; die Erhitzungsgeschwindigkeit zwischen den einzelnen Aufnahmen wurde in jeder Versuchsreihe konstant gehalten.

Vergleichen wir Aufnahmen vom  $\alpha(t^\circ)\text{-Cu}_{1,8}\text{Se}$  bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von  $10^\circ$ – $350^\circ$  miteinander, so zeigen sich bei vielen Interferenzen gleicher Indizierung mit steigender sowie mit fallender Temperatur auffällige Intensitätsunterschiede; die Intensitätsänderungen verlaufen kontinuierlich mit der Temperatur und lassen sich nicht, wie eingehende Untersuchungen ergaben, aus dem Einfluß des Temperaturfaktors erklären. Wir müssen annehmen, daß diese Unterschiede durch verschiedene Anordnung besonders der beweglichen  $Cu$  innerhalb des Gitters verursacht werden. Im einzelnen sind folgende Intensitätsänderungen mit steigender Temperatur besonders auffällig: Bei Temperaturerhöhung verschwindet zunächst die beim  $\alpha(20^\circ)\text{-Cu}_{1,8}\text{Se}$  schwach vorhandene Interferenz (200); während (422) eine Intensitätsverminderung erfährt, wird (311) stärker, so daß z. B. bei  $200^\circ$  (311) eine stärkere Intensität aufweist als (422). Während (400) bei tieferen Temperaturen stärker als (311) ist, sind sie bei höheren Temperaturen etwa gleich. (111), (220) und (620) verringern mit Temperaturerhöhung ihre Intensität. Die beim  $\alpha(20^\circ)\text{-Cu}_{1,8}\text{Se}$  fehlenden Interferenzen (420) und (442)/(600) treten bei höheren Temperaturen auf. Im Hinblick auf die Schwächung der Linien mit großen Glanzwinkeln bei höheren Temperaturen ist entscheidend, daß z. B. die Interferenz (442)/(600) erst mit steigender Temperatur erscheint. Bei Temperaturerhöhung ändern sich die Intensitäten in gleicher Weise wie die berechneten Intensitäten in Tab. V.

Durch Vergleich der gefundenen Intensitätswerte mit den berechneten Werten aus Tab. V können wir die Strukturen bei den verschiedenen Temperaturen angeben. Ausgehend von der Anordnung im Gitter des  $\alpha(20^\circ)\text{-Cu}_{1,8}\text{Se}$  (Fig. 2) werden bei steigender Temperatur mit eintretender Gitteraufweitung und der größeren Beweglichkeit der beweglichen  $Cu$

in immer stärkerem Maße die Gitterlücken 4 (b) und 16 (e) aus den Gitterlücken der Punktlage 4 (d) heraus erfüllt. Die  $Cu$ , welche die Punktlage 4 (d) verlassen, verteilen sich im Verhältnis 1:4 über die Punktlagen 4 (b) und 16 (e). Mit steigender Temperatur wird also die

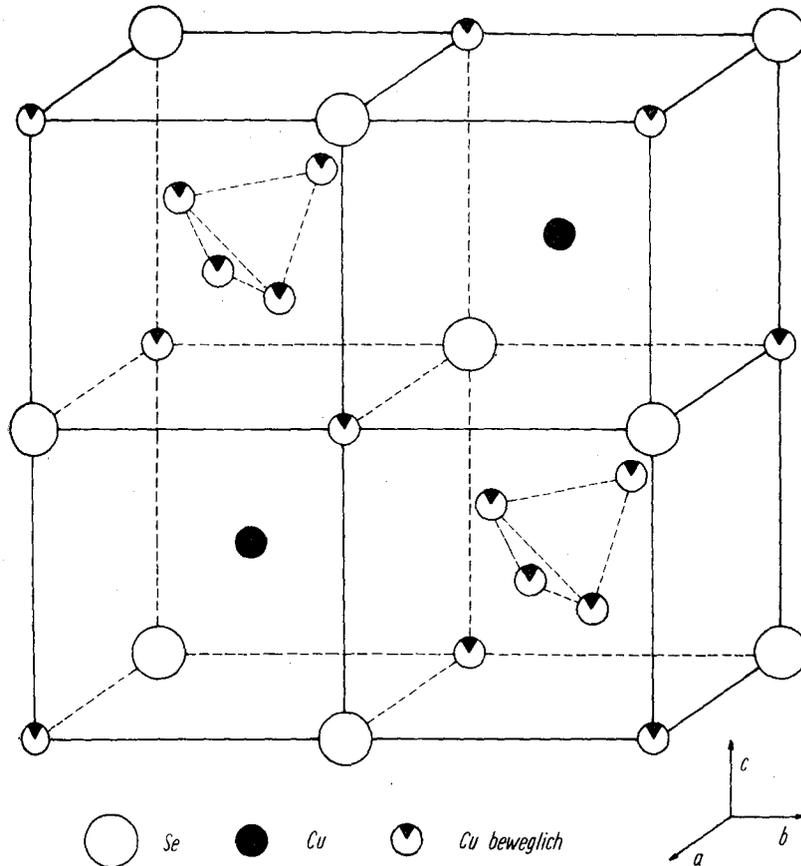


Fig. 3. Teilgitter des  $\alpha(250^\circ)\text{-Cu}_{1,8}\text{Se}$ .

Punktlage 4 (d) immer weniger besetzt, bis bei etwa  $250^\circ$  eine Verteilung erreicht wird, bei welcher sich kein  $Cu$ -Ion mehr in dieser Punktlage befindet. Die Struktur des  $\alpha(250^\circ)\text{-Cu}_{1,8}\text{Se}$  ist hiernach dadurch gekennzeichnet, daß die Punktlage 4 (d) nicht besetzt wird und die beweglichen  $Cu$  sich ausschließlich über die Lücken der Punktlagen 4 (b) und 16 (e) verteilen. Diese Anordnung ist in Fig. 3 und in Spalte IV der Tab. IV wiedergegeben (ferner in Tab. VIIa, Intensitätsvergleich in Tab. VIIb).

Tabelle VIIa. Anordnung im Gitter des  $\alpha(250^\circ)\text{-Cu}_{1,8}\text{Se}$ 

Punktlagen	Besetzung
4 (a)	4 Se fest
4 (c)	4 Cu »
4 (d)	—
4 (b)	0,64 Cu beweglich
16 (e)	2,56 Cu »

Tabelle VIIIb.

<i>hkl</i>	$\alpha(250^\circ)\text{-Cu}_{1,8}\text{Se}$	
	Intensitäten	
	gefunden	berechnet
111	27	3,20
200	0	0,00
220	53	5,46
311	26	2,69
222	0	0,06
400	5	0,52
331	5	0,53
420	0	0,10
422	16	1,49
333/511	6	0,62
440	6	0,60
531	8	0,92
442/600	1	0,14
620	7	0,79

Der Komplex (4  $\text{Se}^{2-}$ , 4  $\text{Cu}^+$ ) bildet wieder das feste Grundgitter, während die restlichen 3,2  $\text{Cu}$ -Ionen als bewegliche Bausteine über die Punktlagen 4 (b) und 16 (e) verteilt sind; die Verteilung ist die gleiche wie beim  $\alpha(170^\circ)\text{-Cu}_2\text{Se}$  und  $\alpha(200^\circ)\text{-Cu}_{1,96}\text{Se}$ . Der  $\text{Cu}$ -Unterschub wirkt sich nur bei den beweglichen  $\text{Cu}$ -Ionen in den Punktlagen 4 (b) und 16 (e) aus. Die Zwischenstrukturen des  $\alpha(t^\circ)\text{-Cu}_{1,8}\text{Se}$  sind gekennzeichnet durch die unterschiedliche Verteilung der beweglichen  $\text{Cu}$ -Ionen. Zu jeder Temperatur gehört eine bestimmte stabile Anordnung der Gitterbausteine. Für den Mechanismus der Umwandlung ist bemerkenswert, daß sich dieselbe vollkommen stetig über ein ausgedehntes Temperaturintervall vollzieht. Bei Temperaturerhöhung über  $250^\circ$  zeigen sich auf den Aufnahmen keine Änderungen der Intensitäten mehr, die auf weitere Gitteränderungen hindeuten. Das  $\alpha(250^\circ)\text{-Cu}_{1,8}\text{Se}$  ist hiernach oberhalb  $250^\circ$  stabil, d. h. oberhalb  $250^\circ$  liegt das Existenzgebiet der eigentlichen

$\alpha$ -Modifikation, welche mit  $\alpha-Cu_{1,8}Se$  zu bezeichnen ist. Alle  $\alpha(t^\circ)-Cu_{1,8}Se$ -Zwischenmodifikationen fallen in den Bereich der stetigen Umwandlung. Die mit steigender Temperatur eintretenden Gitteränderungen werden mit fallender Temperatur reversibel durchlaufen.

Nach dem Befund über die stetigen Umwandlungserscheinungen beim  $\alpha(t^\circ)-Cu_{1,8}Se$  war zu erwarten, daß sich beim  $\alpha Cu_{1,96}Se$  ähnliche Verhältnisse zeigen. Der Ablauf der Gitteränderungen beim  $\alpha(t^\circ)-Cu_{1,96}Se$  mit der Temperatur steht in vollkommener Übereinstimmung mit dem des  $\alpha(t^\circ)-Cu_{1,8}Se$ . Unter Beibehaltung des »Zinkblendegitters« für (4  $Se^-$ , 4  $Cu^+$ ) mit den Punktlagen 4 (a) und 4 (c) wird ausgehend vom  $\alpha(200^\circ)-Cu_{1,96}Se$  mit fallender Temperatur die zunächst unbesetzte Punktlage 4 (d) immer stärker besetzt, wobei sich die Besetzung der Punktlagen 4 (b) und 16 (e) um den entsprechenden Betrag erniedrigt. Eben oberhalb des Umwandlungspunktes ( $103^\circ$ ) wird eine Verteilung erreicht, welche der des  $\alpha(20^\circ)-Cu_{1,8}Se$  entspricht. In der Punktlage 4 (d) befinden sich 2  $Cu$ -Ionen, während der Rest der beweglichen  $Cu$ -Ionen sich über die Punktlagen 4 (b) und 16 (e) verteilt. (Vgl. Tab. VIII.) Im Überblick möge noch einmal die Gesamtumwandlung bei Temperaturerhöhung aufgezeigt sein. Ausgehend von der  $\beta$ -Modifikation tritt zunächst eine Annäherung des tetragonalen an das kubische Achsenverhältnis ein. Hierbei wird das kubische Gitter nicht in stetiger Abfolge erreicht; bei  $103^\circ$  wandelt sich die tetragonale  $\beta$ -Modifikation unstetig in die kubische  $\alpha(t^\circ)$ -Modifikation um. Das Gebiet der stetigen Umwandlung, welches sich daran anschließt, wird mit der Erreichung von  $200^\circ$  abgeschlossen. Oberhalb  $200^\circ$  liegt das eigentliche Existenzgebiet der  $\alpha$ -Modifikation.

Tabelle VIII. Anordnung im Gitter des  $\alpha(103^\circ)-Cu_{1,96}Se$ .

Punktlagen	Besetzung
4 (a)	4 $Se$ fest
4 (c)	4 $Cu$ »
4 (d)	2 $Cu$ beweglich
4 (b)	0,37 $Cu$ »
16 (e)	1,48 $Cu$ »

Es liegt hier wieder ein Beispiel vor, wonach man eine polymorphe Umwandlung mit dem Überschreiten bzw. dem Unterschreiten des Umwandlungspunktes nicht als abgeschlossen zu betrachten hat. Wir müssen innerhalb der neu auftretenden Modifikationen auf Kornwachstums-, Keimbildungsvorgänge, Gitterdeformationen und stetige Umwandlungserscheinungen achten. Die mit der Umwandlung erreichten Zustände

müssen als unterschieden von den normalen Modifikationen betrachtet werden<sup>1, 2)</sup>. Es ist zu erwarten, daß die Materie gerade in diesen Gebieten durch besondere Eigenschaften ausgezeichnet ist.

Nach der Auffassung von Dehlinger<sup>3)</sup> ist der stetige Übergang zwischen zwei Modifikationen der allgemeine Fall. Im Umwandlungsbereich sind die beiden miteinander stetig gemischten Phasen gegenüber anderen Phasen als eine Phase zu betrachten. Ein scharfer Umwandlungspunkt tritt dann ein, wenn in den gemischten Zwischenständen nicht zu kleine Spannungen im Gitter vorhanden sind. Daß im allgemeinen bei Modifikationsänderungen Deformationserscheinungen auftreten, haben eingehende Untersuchungen an  $KNO_3$ -Einkristallen gezeigt<sup>1, 2)</sup>.

Die für die verschiedenen zusammengesetzten  $Cu_{2-x}Se$ -Proben angegebenen Strukturordnungen erfordern im Zusammenhang mit den stetigen Umwandlungserscheinungen für die beweglichen  $Cu$ -Ionen innerhalb des festen Gitters zwischen den Punktlagen 4 (*d*), 4 (*b*) und 16 (*e*) Übergangsmöglichkeiten. Die Bewegungsbahnen der  $Cu$ -Ionen müssen aus der Anordnung im Grundgitter erkennbar sein (s. Fig. 2 und Fig. 3). In den Punktlagen 4 (*b*), 4 (*d*) und 16 (*e*) sind die  $Cu$ -Ionen durch stabile Lagen innerhalb der zugehörigen Anionenpolyeder Oktaeder, Tetraeder und Dreieck ausgezeichnet. In diesen Lagen werden die  $Cu$ -Ionen über längere Verweilzeiten festgehalten. Die Übergänge innerhalb einer Punktlage und zwischen verschiedenen Punktlagen erfolgen sprungweise, wobei die kurzen Verweilzeiten zwischen den einzelnen Lücken bei den Intensitätsberechnungen zu vernachlässigen sind. Die Übergangsbahnen liegen auf jeden Fall in Diagonalebene.

In Fig. 4 sind mögliche Bewegungsbahnen in eine Diagonalebene eingezeichnet. Nach den Strukturangaben für den stetigen Umwandlungsbereich wird die Punktlage 4 (*d*) bei tiefen Temperaturen am stärksten besetzt. Die Annahme beweglicher  $Cu$ -Ionen im Gitter läßt die mit Temperatursteigerung immer geringer werdende Besetzung der Punktlage 4 (*d*) noch durch folgende Platzwechselforgänge beschreiben. Der bei tieferen Temperaturen vorherrschende Platzwechselforgang ist bezogen auf die in Fig. 4 angegebenen Koordinaten durch folgende Übergangsmöglichkeit gekennzeichnet:

$$0 \frac{1}{2} 0 \longleftrightarrow \frac{1}{6} \frac{1}{6} \frac{1}{6} \longleftrightarrow \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4} \longleftrightarrow \frac{2}{6} \frac{5}{6} \frac{1}{6} \longleftrightarrow \frac{1}{2} 0 0.$$

1) J. Leonhardt und W. Borchert, *Naturwiss.* **24** (1936) 412.

2) W. Borchert, *Z. Kristallogr.* **95** (1936) 28.

3) U. Dehlinger, *Chemische Physik der Metalle und Legierungen*, Leipzig 1939.

Bei den dauernden thermischen Schwingungen wird sich die Größe des zwischen den schwingenden Atomen vorhandenen Raumes fortwährend ändern. Mit steigender Temperatur werden sich diese Zwischenräume vergrößern. Dadurch wird in unserem Fall der direkte Übergang innerhalb

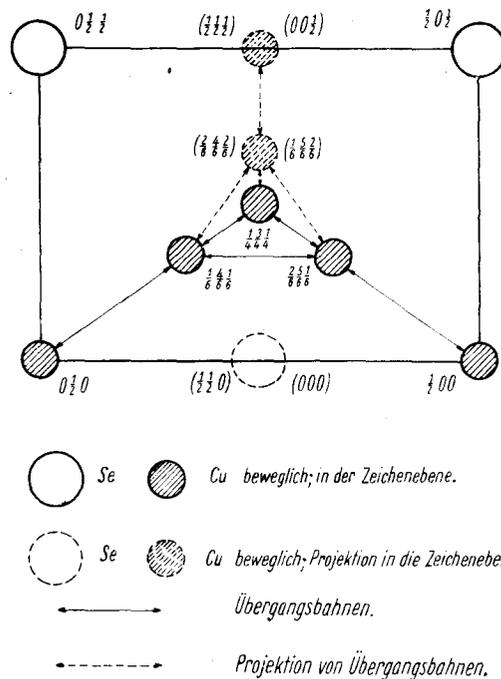


Fig. 4. Bewegungsbahnen der beweglichen  $Cu$ -Ionen in einer Diagonalebene.

der Punktlage 16 ( $e$ ) möglich werden. Die Bewegungsbahn ist mit steigender Temperatur immer häufiger an die Übergänge:

$$0\frac{1}{2}0 \longleftrightarrow \frac{1}{6}\frac{4}{6}\frac{1}{6} \longleftrightarrow \frac{2}{6}\frac{5}{6}\frac{1}{6} \longleftrightarrow \frac{1}{2}00$$

geknüpft, d. h. die Punktlage 4 ( $d$ ) wird immer seltener besetzt. Ein  $Cu$ -Ion, welches z. B. von  $\frac{1}{6}\frac{4}{6}\frac{1}{6}$  nach  $\frac{2}{6}\frac{5}{6}\frac{1}{6}$  übergeht, wird durch die Anionen in  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$  und  $000$  behindert; bei tiefen Temperaturen ist infolge der geringeren Gitterschwingungen dieser Weg gesperrt; das  $Cu$ -Ion nimmt dann seinen Weg über die Punktlage 4 ( $d$ )  $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ . Mit steigender Temperatur werden mit den größeren Schwingungen im Gitter die direkten Wege innerhalb der Punktlage 16 ( $e$ ) immer häufiger gangbar. Bei der eigentlichen  $\alpha$ -Modifikation wird dann der Weg über die Lücken der Punktlage 4 ( $d$ ) überhaupt nicht mehr genommen. Sollten die beweglichen  $Cu$  doch ihren

Weg über die Punktlage 4 (*d*) nehmen, so ergibt sich aus dem Strukturbefund, daß auf jeden Fall die Verweilzeit in dieser Lücke gering ist.

### III. Änderung der Gitterkonstanten der $\alpha(t^\circ)$ - $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ -Modifikationen mit der Temperatur.

Die im letzten Abschnitt beschriebenen stetigen Umwandlungsvorgänge der  $\alpha(t^\circ)$ -Modifikationen stehen in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen über die Änderung der Gitterkonstanten mit

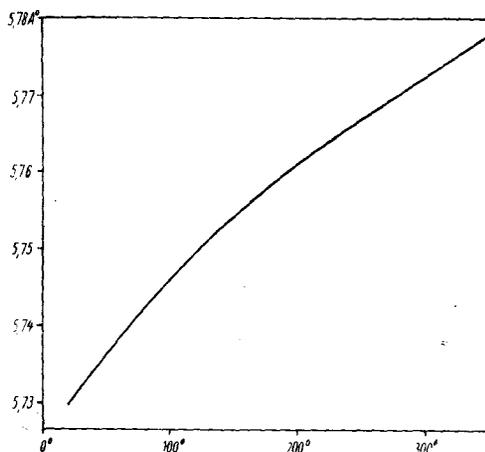


Fig. 5. Änderung der Gitterkonstante des  $\alpha(t^\circ)$ - $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  mit der Temperatur.

der Temperatur. Inwieweit im allgemeinen die makroskopisch gemessene thermische Ausdehnung mit den Gitterabstandsänderungen identisch ist, wird von den einzelnen Autoren verschieden beurteilt. Berechnungen am idealen Gitter ergeben für den »röntgenographischen« sowie für den »makroskopischen« Ausdehnungskoeffizienten praktisch Übereinstimmung<sup>1)</sup>. Abweichungen werden auf die Realstruktur der Kristalle zurückgeführt; hiernach ist die thermische Ausdehnung zu den strukturempfindlichen Kristalleigenschaften zu rechnen<sup>2)</sup>.

Um einen möglichst großen stetigen Umwandlungsbereich in bezug auf die Änderung des Gitterparameters verfolgen zu können, wurde das  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  untersucht. In Fig. 5 gibt die ausgezogene Kurve die Änderung

1) Waller, Ann. Physik **83** (1927) 153.

2) W. Esser, W. Eilender und Bungard, Archiv Eisenhüttenwes. **12** (1938/39) 157.

der Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Die große Änderung des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur weist auf Besonderheiten bei der Gitterdehnung hin. Nach unserem Strukturbefund über die stetigen Umwandlungsvorgänge können wir annehmen, daß die mit steigender Temperatur beim  $Cu_{1,8}Se$  eintretende Gitterdehnung nicht nur aus der durch die Temperaturerhöhung bedingten allgemeinen Aufweitung des Gitters resultiert, sondern daß bei den Übergängen der beweglichen  $Cu$ -Ionen in die engeren Lücken der Punktlage 16 ( $e$ ) sich zusätzliche Gitteraufweitungen ergeben. — Die Verhältnisse lassen sich in gleicher Weise mit der im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Änderung der Bewegungsbahn der beweglichen  $Cu$ -Ionen erklären. — Um einen Überblick über die Größenverhältnisse der Gitterlücken der verschiedenen Punktlagen zu erhalten, mögen für ein Anionengitter dichtester Kugelpackung für diese Lücken die Radien der Innenkugel in Einheiten der Gitterkonstante angegeben sein.

$$R_{4(e)} = 0,079, \quad R_{4(d)} = 0,079, \quad R_{16(e)} = 0,055, \quad R_{4(b)} = 0,147.$$

Inwieweit das Gitter eine Kontraktion erleidet, wenn ein  $Cu$ -Ion die Lücke 4 ( $d$ ) verläßt, soll an dieser Stelle zunächst einmal qualitativ angegeben werden. In erster Näherung können wir annehmen, daß die Lücken in unserem Gitter durch die festen Bausteine bedingt sind, d. h. durch die starre »Zinkblendeanordnung« des Komplexes ( $4 Se^{-}$ ,  $4 Cu^{+}$ ). Die Gitterdimensionen werden nicht wesentlich beeinflußt durch die Besetzung der Lücken 4 ( $d$ ) und 4 ( $b$ ) mit  $Cu$ -Ionen. Erst Übergänge von  $Cu$ -Ionen in engere Lücken z. B. in die Punktlage 16 ( $e$ ) werden eine zusätzliche Vergrößerung der Gitterkonstante ergeben. Über die quantitativen Verhältnisse sollen keine näheren Angaben gemacht werden, da hierüber an anderer Stelle berichtet wird.

Ausgehend vom  $\alpha(20^\circ)$ - $Cu_{1,8}Se$  haben wir zu Anfang der Temperatursteigerung die stärkste Gitterdehnung. Hiernach müssen wir annehmen, daß die Übergänge aus der Punktlage 4 ( $d$ ) in die Punktlagen 16 ( $e$ ) und 4 ( $b$ ) bezogen auf gleiche Temperaturintervalle bei tiefen Temperaturen am häufigsten sind. Bei höheren Temperaturen werden diese Übergänge immer weniger. Oberhalb  $250^\circ$  haben wir nach Abschluß der stetigen Umwandlung im Bereich der eigentlichen  $\alpha$ -Modifikation normale Ausdehnung. Es möge hier vermerkt werden, daß bei Untersuchungen oberhalb  $320^\circ$  durch teilweise Zersetzung der Proben Störungen auftreten können. Bei Vermeidung dieser Störungen wird die Ausdehnungskurve reversibel durchlaufen, wenn man die Temperaturgleichgewichte abwartet. Die Ausdehnungskurven anders zusammengesetzter Proben zeigen einen ent-

24 W. Borchert, Gitterumwandlungen im System  $Cu_{2-x}Se$ .

sprechenden Verlauf. Unser Strukturbefund über die halbmetallischen Legierungen der Zusammensetzung  $Cu_{2-x}Se$  kann in Zusammenhang mit den aufgefundenen stetigen Umwandlungserscheinungen zwanglos die hier beschriebenen großen Änderungen im Verlauf der Ausdehnungskurven erklären.

#### Zusammenfassung.

Die kubischen Gitter der halbmetallischen  $Cu_{2-x}Se$ -Legierungen bestehen aus einem festen Grundgitter vom »Zinkblendetyp« ( $4 Se^{-}$ ,  $4 Cu^{+}$ ), über dessen Lücken sich die restlichen  $Cu$ -Ionen als bewegliche Gitteranteile verteilen. Der  $Cu$ -Unterschuß wirkt sich nur bei den beweglichen  $Cu$ -Ionen aus. Die Verteilung der beweglichen  $Cu$ -Ionen innerhalb des Grundgitters ist abhängig von der Temperatur und Zusammensetzung.

Die tetragonale  $\beta$ -Modifikation wandelt sich unstetig in die  $\alpha(t^{\circ})$ -Modifikation um, welche in der Anordnung der beweglichen Bausteine Abweichungen von der normalen  $\alpha$ -Modifikation zeigt. Bei weiterer Temperaturerhöhung über den Umwandlungspunkt ändert sich innerhalb eines stetigen Umwandlungsbereiches die Verteilung der beweglichen  $Cu$ -Ionen kontinuierlich mit der Temperatur, wobei jeder Temperatur eine bestimmte Gitteranordnung zuzuordnen ist. Die stetige Umwandlung ist dann abgeschlossen, wenn sich im zeitlichen Mittel kein  $Cu$ -Ion mehr in der Punktlage 4 ( $d$ ) befindet. Von dieser Temperatur ab, die wie der Umwandlungspunkt abhängig von der Zusammensetzung ist, bleibt die Gitteranordnung mit weiterer Temperaturerhöhung unverändert; hier liegt das Existenzgebiet der normalen  $\alpha$ -Modifikation.

Die Wege, welche die beweglichen  $Cu$ -Ionen bei ihren Übergängen von einer Lücke in die andere nehmen, sind abhängig von der Temperatur. Die möglichen Bewegungsbahnen werden angegeben.

Die anomale Änderung der Gitterkonstante im stetigen Umwandlungsbereich bestätigt die Angaben über die Abhängigkeit der Verteilung der beweglichen  $Cu$ -Ionen von der Temperatur.

Beim Übergang der  $\alpha(t^{\circ})$ -Modifikation in die  $\beta$ -Modifikation tritt wie bei echten Legierungen unter Verzerrung des kubischen Gitters Überstruktur auf.

Abteilung für Röntgenographie am Institut für Physikalische Chemie der Universität Heidelberg.

Eingegangen am 11. Januar 1944.