

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В. И. АРХАРОВ и САБИР МАРДЕШЕВ

**СВОЕОБРАЗНАЯ ТЕКСТУРА РОСТА, ВОЗНИКАЮЩАЯ
ПРИ РЕАКЦИОННОЙ ДИФФУЗИИ В СИСТЕМАХ Se — Cu И Te — Cu**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 19 XII 1953)

Скорость роста кристаллов есть анизотропное свойство, и направление максимальной скорости роста для кристаллов данного вещества есть вполне определенное кристаллографическое направление. Поэтому, начиная с некоторого момента нарастания слоя вещества, кристаллизующегося на инертной твердой подкладке, в этом слое устанавливается кристаллографическая текстура, именуемая обычно текстурой роста. Особенно хорошо формируется текстура роста в наружном слое продуктов химической реакции, происходящей путем диффузии вещества твердой подкладки сквозь слой продуктов реакции на его наружную поверхность. Так обстоит дело, в частности, при высокотемпературном окислении ряда металлов ⁽¹⁾.

Наличие текстур роста в окалине в одних случаях или отсутствие их в других позволяет выяснять механизм диффузии в таких процессах. В этом направлении нами было предпринято исследование процессов реакционной диффузии при воздействии паров селена и теллура на твердую медь при высоких температурах с образованием на поверхности меди слоя селенидов или, соответственно, теллуридов меди. Обнаружилось, что этот слой обладает своеобразным строением, которое заслуживает особого внимания; ниже дается описание и истолкование этого строения.

Реакционная диффузия нами осуществлялась в откачанных и запаянных стеклянных ампулах; внутри ампулы в верхней ее части помещался образец меди, а в нижней части, без соприкосновения с ним, порошок селена (или теллура). Ампулы выдерживались в лабораторной электропечи при температурах 350, 450 и 500 (в опытах с Se) и 600° (в опытах с Te). Выдержки составляли от 2 до 10 час. для Se, около 20 час. для Te.

В результате воздействия пара Se (или Te) на медь возникал слой продуктов реакции, строение которого было различным во внутренней и во внешней его частях. В части, прилегающей к металлу, хотя и рыхлой, но более или менее сплошной, имелись сравнительно мелкие кристаллики. Наружная же часть состояла из длинных иглообразных кристаллов, расположенных приблизительно по радиусам образца (по нормали к его поверхности), без взаимного соприкосновения, на некоторых расстояниях друг от друга. В целом, образец после опыта имел вид щетки, применяемой для чистки пробирок (см. рис. 1). Как в наружной «щетинистой» части, так и во внутренней слой продуктов реакции очень непрочен и легко разламывается, рассыпаясь на отдельные кристаллики или их сростки. Отдельные кристаллики из наружной части представлены на рис. 2 (Se) и 3 (Te).

Произведенный нами качественный фазовый рентгеноструктурный анализ этих слоев показал, что они состоят, соответственно, из фаз Cu_2Se или Cu_2Te , что видно из близкого совпадения рентгенографических данных, полученных нами, с имеющимися в литературе для этих фаз (2, 3). Для Cu_2Te параметр a получился несколько меньше, параметр c несколько больше, чем по литературным данным.

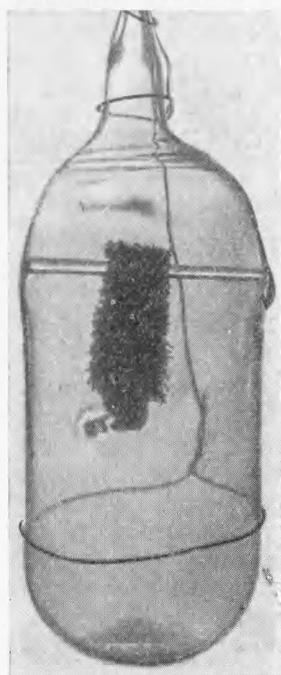


Рис. 1

Отдельные более крупные игольчатые кристаллики из наружных слоев образцов исследовались нами по методу вращения кристалла (съемка в лучах $K\text{Cu}$). Во всех случаях оказалось, что иглы ориентированы своей осью по кристаллографическому направлению $[110]$ решетки Cu_2Se или $[010]$ решетки Cu_2Te , соответственно.

На рис. 4 дана типичная рентгенограмма вращения игольчатого кристалла Cu_2Se . Некоторое размытие дифракционных пятен вдоль окружности дебаевского кольца показывает, что иглы представляют собой не монокристаллы, а сростки или пучки из нескольких слегка дезориентированных, но приблизительно параллельных игольчатых кристалликов. Такое строение игл заметно и при визуальном исследовании их под микроскопом. Боковые поверхности игл Cu_2Te обычно гладкие, блестящие; у игл Cu_2Se ясно заметна тенденция к дендритообразованию (см. рис. 2).

Мы полагаем возможным объяснить наблюдаемое явление следующим образом. Кристаллы Cu_2Se и Cu_2Te обладают, повидимому, сильно выраженной анизотропией скорости роста. Поэтому те из первоначально возникших зародышей, которые оказались ориентированными кристаллографическим направлением максимальной скорости роста по нормали к «подкладке», свободно вырастают в радиально расположенные иглы, тогда как зародыши, ориентированные этим кристаллографическим на-

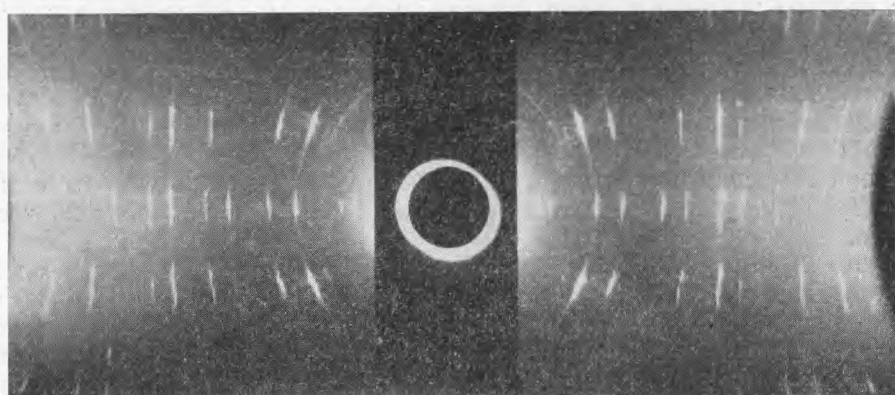


Рис. 4

правлением под углами меньше 90° , осуществляя свой игольчатый рост, вскоре же встречают на своем пути другие кристаллы и, упираясь в них, прекращают свой дальнейший рост по оси. В силу же резкой анизотропии скорости роста заторможенные короткие (наклонно распо-

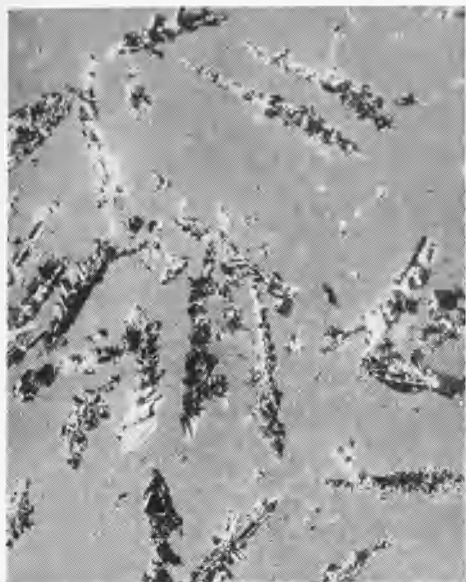


Рис. 2



Рис. 3

К статье А. А. Красновского и Г. П. Брина, стр. 611

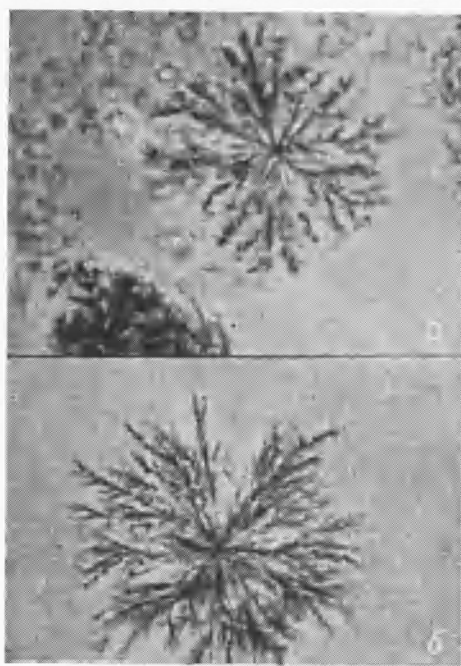


Рис. 2. Кристаллы хлорофилла, полученные из листьев клевера: *a* — перекристаллизованные после растворения в 50% α -пиколине; *b* — перекристаллизованные после ацетоновой обработки и растворения в 50% α -пиколине (без белков). $\times 900$

женные) иглы слабо разрастаются в других направлениях, и процесс продолжается благодаря зарождению и росту новых кристалликов.

Среди множества быстро затормаживающихся (и потому мелких) наклонных кристалликов, образующих прилегающую к металлу часть слоя продуктов реакции, в отдельных сравнительно редко расположенных участках оказываются кристаллики, ориентированные направлением максимальной скорости роста радиально и потому беспрепятственно растущие в этом направлении и приобретающие форму длинных редко и притом радиально расположенных игл, очень медленно утолщающихся. Этими обстоятельствами и обусловлено наблюдаемое строение слоя продуктов реакции.

В исследованных случаях направлением максимальной скорости роста в решетке Cu_2Se является кристаллографическое направление [110], а в решетке Cu_2Te [010].

Институт физики металлов
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
19 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Архаров, Окисление металлов при высоких температурах, М., 1945.
² P. Rahlfs, Zs. phys. Chem., (B), 32, 157 (1936). ³ H. Nowotny, Metallforschung, 1, 40 (1946).