

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. С. ПАЛАТНИК и В. В. ЛЕВИТИН

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ**

**Sn — Se, Zn — Se, Cd — Se и Ag — Se**

(Представлено академиком С. А. Векшинским 10 IV 1954)

Сплавы переменного состава, полученные по методу С. А. Векшинского (1), дают весьма ценный материал для изучения диаграмм бинарных систем (2) и особенно неравновесных и метастабильных состояний (3).

1. В настоящей работе рентгенографически исследовались сплавы систем Sn—Se, Zn—Se, Cd—Se и Ag—Se. Образцы изготовлялись в вакууме ( $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм рт. ст.) одновременным испарением двух химически чистых компонентов из вольфрамовых нагревателей-петель (Sn—Se, Ag—Se) и из нихромовых лодочек (Zn—Se, Cd—Se) и конденсацией паров на поверхности стеклянных пластинок. Пластины разрезались на 8 частей, каждая из которых подвергалась рентгенографированию до и после отжига в вакууме при двух-трех температурах\*. Рентгенограммы снимались в лучах хрома под углом  $30^\circ$  к поверхности образца (в области  $\sim 1$  мм<sup>2</sup>). Весовые концентрации компонентов в образцах Sn—Se и Ag—Se вычислялись по известной формуле (1) для сферического испарителя.

2. На основании химических и термических исследований (4) в системе Sn—Se предполагается существование трех соединений: SnSe, Sn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, SnSe<sub>2</sub>, структура которых не определялась.

При небольших скоростях испарения компонентов на рентгенограммах свежеполученных образцов Sn—Se, содержащих менее 40% Sn, интерференционных линий от каких-либо кристаллических фаз не было обнаружено — наблюдалась лишь сплошная вуаль. Эти образцы, толщина которых  $\sim 10^{-4}$  см, представляли собой прозрачные стекловидные массы темнокрасного цвета. При содержании же олова свыше  $\sim 40\%$  на фоне вуали обнаруживаются слабые линии  $\beta$ -Sn, усиливающиеся с увеличением концентрации олова. При этом, соответственно, уменьшается и прозрачность образцов (граница прозрачности зависит от скорости испарения и от толщины пленки).

3. После отжига в вакууме при  $150^\circ$  и выше происходят изменения как внешнего вида образцов, так и структуры. Прозрачные образцы мутнеют (помутнение постепенно распространяется в сторону больших концентраций селена). Помутнение наблюдалось также в образцах Sn—Se, которые не отжигались, а выдерживались при комнатной температуре в течение 2 месяцев.

Заметим, что устойчивость стеклообразного состояния в сплавах Sn—Se при повышенных температурах выше, чем в чистом селене. Так, стеклообразные пленки чистого селена практически полностью закристал-

\* При отжиге пленки сплавов обычно полностью разрушаются из-за наличия внутренних напряжений. Для уменьшения последних мы применяли предварительный 15-минутный отпуск при  $75^\circ$ , после которого образцы уже не разрушались во время отжига при  $150$ — $220^\circ$ .

лизывались уже при 130°, между тем как в сплавах Sn—Se, содержащих до ~ 40% олова, основная масса селена не закристаллизовывалась даже при более высоких температурах (до 220°). Таким образом, усложнение состава стеклообразной фазы повышает ее относительную устойчивость.

Наблюдавшиеся эффекты помутнения прозрачных стекловидных сплавов Sn—Se при комнатной и повышенных температурах являются следствием естественного и искусственного «старения», т. е. распада переохлажденного (стеклообразного) раствора Sn—Se (помутнение связано с интенсивным рассеянием света выделившимися дисперсными частичками кристаллических фаз:  $\beta$ -Sn и селенидов — см. ниже).

4. На рентгенограммах различных образцов Sn—Se, отожженных при 220° в течение 30 мин., наблюдаются 3 группы слабых интерференционных линий, принадлежащих соединениям олова с селеном (см. табл. 1).

Первая группа линий хорошо укладывается в решетку типа NaCl с параметром  $a = 5,99 \text{ \AA}$  и принадлежит соединению SnSe (аналогичное соединение SnTe имеет такую же решетку <sup>(5)</sup>). Вторая группа линий удовлетворительно укладывается в тетрагональную решетку с параметрами  $a = 6,77 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,86 \text{ \AA}$  и может быть приписана соединению  $\text{Sn}_2\text{Se}_3$  (в элементарной ячейке содержатся 2 молекулы  $\text{Sn}_2\text{Se}_3$ ). Наконец, третья группа линий, повидимому, принадлежит соединению  $\text{SnSe}_2$  (см. данные табл. 1).

Таблица 1

Значения межплоскостных расстояний  $d$  для соединений олова с селеном, образующихся после отжига образцов при 220° \*

|                                            | №№ интерференционных линий |       |       |       |       |
|--------------------------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                            | 1                          | 2     | 3     | 4     | 5     |
| <b>SnSe</b>                                |                            |       |       |       |       |
| $(hkl) \dots\dots$                         | (200)                      | (220) | (222) | (420) |       |
| $d, \text{ \AA} \dots\dots$                | 2,99                       | 2,11  | 1,73  | 1,34  |       |
| <b><math>\text{Sn}_2\text{Se}_3</math></b> |                            |       |       |       |       |
| $(hkl) \dots\dots$                         | (200)                      | (211) | (220) | (222) | (321) |
| $d, \text{ \AA} \dots\dots$                | 3,39                       | 2,69  | 2,40  | 1,86  | 1,80  |
| <b><math>\text{SnSe}_2</math></b>          |                            |       |       |       |       |
| $d, \text{ \AA} \dots\dots$                | 2,21                       | 1,90  | 1,70  | 1,215 | 1,190 |

\* После кратковременного нагрева образцов Sn—Se до 300° линии, указанные в табл. 1, усиливаются. Кроме того, появляются новые слабые линии: (311), (331), (422) SnSe; (202), (312), (411), (420), (224)  $\text{Sn}_2\text{Se}_3$ , а также ряд дополнительных линий, принадлежащих нерасшифрованной структуре ( $\text{SnSe}_2$ ).

Соединение  $\text{Sn}_2\text{Se}_3$  образуется после 1/2-часового отжига при 150° в образцах, содержащих ~ 95—65% Sn, а  $\text{SnSe}_2$  — в образцах, содержащих ~ 52—42% Sn. При содержании олова менее 40% после отжига при 150° на рентгенограммах появляются линии олова и  $\text{SnSe}_2$ . Линии SnSe обнаруживаются после отжига при 220°.

5. Образование стеклообразных растворов Sn—Se можно объяснить «закалкой» из парообразной, а затем жидкой фазы, фиксирующей при

комнатной температуре неупорядоченное (аморфное, стеклообразное) состояние растворов Sn—Se, содержащих менее 40% олова. Заметим, что при испарении металлов в вакууме — при давлениях ниже тройной (нонвариантной) точки — возможны два механизма конденсации паров: 1) сублимация, т. е. прямая конденсация в твердую (минуя жидкую) фазу; 2) конденсация в жидкую фазу, с последующим ее переходом в стеклообразное состояние или монокристаллическим превращением в кристаллическую фазу.

Первый механизм осуществляется при медленном охлаждении паров металла и соответствует стабильной диаграмме равновесия в координатах  $p$  —  $T$  (давление — температура). Второй механизм возможен при переохлаждении пара и соответствует метастабильному продолжению кривой равновесия жидкой и парообразной фаз. Например, при электронномикроскопическом исследовании тонких «пленок» кадмия, цинка, серебра и других металлов, полученных методом испарения и конденсации и высоком вакууме (при давлениях значительно ниже тройной точки), наблюдаются изолированные сферовидные частички металла, которые, вероятно, и представляют собой закристаллизовавшиеся капельки жидкости. Предположение о переходе системы Sn—Se из парообразного в жидкое, а затем стеклообразное состояние находится также в соответствии с существующими представлениями о стеклообразном состоянии как о переохлажденной жидкости и с данными настоящей работы о неустойчивости стеклообразных растворов Sn—Se с большим содержанием олова ( $> 40\%$ ). Действительно, выделение избытка металлического олова в свежеприготовленных сплавах Sn—Se, содержащих более  $\sim 40\%$  Sn, можно объяснить неустойчивостью жидких растворов Sn—Se с высоким содержанием олова. Согласно диаграмме равновесия Sn—Se <sup>(4)</sup>, при температуре  $822^\circ$  возникает область расслоения жидких растворов  $\sim 63$ — $88\%$  Sn, которая при переохлаждении до комнатной температуры (т. е. при образовании стекла), повидимому, расширяется до  $\sim 40$ — $100\%$  Sn (как это следует из рентгенографических данных) \*.

Стеклообразному состоянию сплавов Sn—Se благоприятствуют достаточно высокая скорость «закалки» и, вероятно, малые значения координационных чисел селена и олова ( $z_{Se} = 2$ ,  $z_{Sn} = 4$  <sup>(6)</sup>).

6. Стеклообразное состояние нами было обнаружено также в сплавах Zn—Se, Cd—Se и Ag—Se, богатых селеном, при малой скорости испарения компонентов (при быстром испарении пленки толщиной  $\sim 1 \mu$  становятся непрозрачными). Яркая, красивая гамма цветов стекла наблюдалась в образцах Cd—Se и, в меньшей мере, Zn—Se (в более узком диапазоне концентраций). Однако стеклообразное состояние в указанных сплавах менее устойчиво, чем в сплавах Sn—Se. Можно предположить, что указанные стеклообразные сплавы, богатые селеном, являются не истинными (гомогенными), а коллоидными растворами, в которых дисперсной средой служит стеклообразный селен, а дисперсной фазой — металлы или их селениды. Дисперсность последних оказывает влияние на цвет образцов.

Заметим, что неустойчивость стеклообразных растворов может быть связана с плохой взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии, особенно в системах Zn—Se и Cd—Se (ср. <sup>(4)</sup>). Укажем также на высокие значения координационных чисел Ag, Zn и Cd, затрудняющих образование стеклообразных фаз <sup>(6)</sup>.

7. В сплавах Ag—Se и Cd—Se рентгенографически обнаружены метастабильные <sup>(4)</sup> кристаллические модификации:  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Se и CdSe (со струк-

\* Ввиду неточности расчета концентраций и невысокой чувствительности рентгеновского метода к высокодисперсным кристаллическим фазам, найденная нами концентрация ( $\sim 40\%$  Sn) «насыщенного» стеклообразного раствора Sn—Se, вероятно, отличается от истинной (возможно, на 5—10% Sn).

турой цинковой обманки). В стеклообразных сплавах Cd — Se наблюдалось естественное и искусственное старение, а в Zn — Se искусственное старение (с выделением кристаллов ZnSe).

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
7 XII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов, 1944. <sup>2</sup> В. С. Коган и Б. Я. Пинес, ЖТФ, 18, 377 (1948); В. С. Коган, Микрометоды фазового анализа сплавов. Диаграмма состояния In — Pb, Диссертация, ХГУ, 1951. <sup>3</sup> А. И. Бублик, Б. Я. Пинес, Уч. зап. ХГУ, 39, 75 (1952). <sup>4</sup> М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, 1 и 2, 1941, <sup>5</sup> P. Ewald, C. Her-  
mann, Stukturber., 1, Leipzig, 1931, <sup>6</sup> О. Гассель, Кристаллохимия, 1936.