Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 6

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

С. А. СЕМИЛЕТОВ и З. Г. ПИНСКЕР

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ СПЛАВОВ Bi — Se

(Представлено академиком Н. В. Беловым 15 VII 1954)

По металлографическим данным ([1]) в системе Bi — Se существуют два соединения постоянного состава Bi_2Se_3 и BiSe. В результате рентгенографических исследований ([2]) была установлена принадлежность этих соединений к ромбоэдрической сингонии, однако в таблицах индицирования дебаеграмм, приведенных в работе ([2]), индексы многих отражений как для Bi_2Se_3, так и для BiSe противоречат ромбоэдрическому условию погасаний, что, повидимому, связано с неправильным выбором ячеек или с присутствием отражений от других фаз. Структура Bi_2Se_3 исследовалась в двух работах ([3, 4]), причем оба автора пришли к выводу о статистическом расположении атомов Bi и Se в этой структуре. В последней работе ([4]) даны периоды решетки Bi_2Se_3 в гексагональном описании: $a = 4{,}14$ kX; $c = 5{,}71$ kX. Автор отмечает, что на рентгенограммах от Bi_2Se_3 наблюдались слабые линии, указывающие на существование ячейки с периодом $c = 28{,}55$ kX. Все упомянутые работы основаны лишь на рентгенограммах от порошков.

Мы провели электронографическое исследование системы Bi — Se. Образцы для исследований готовились в виде слоев толщиной $\sim 10^{-5}$ — 10^{-6} см конденсацией из пара в вакууме на горячие или находящиеся при комнатной температуре подложки: каменную соль, слюду, целлулоидные пленки. После возгонки, как правило, производился отжиг образцов в высоком вакууме. Было проделано несколько серий опытов, причем производилась либо возгонка исходных компонентов с получением образцов переменного состава, либо возгонка готового сплава, соответствующего по составу соединению Bi_2Se_3. В некоторых опытах возгонка указанного сплава производилась одновременно с возгонкой Bi или Se.

Основным экспериментальным материалом для структурного определения служили электронограммы типа косых текстур.

При исследовании образцов, которые готовились описанным способом, нами было установлено существование в системе Bi — Se двух ромбоэдрических и одной кубической фазы. На рис. 1, 2 и 3 приведены электронограммы от этих фаз.

Характерным признаком электронограммы от I фазы (см. рис. 1) является большая интенсивность рефлексов с $l = 5n$ и попарное расположение рефлексов на эллипсах с $h - k \neq 3n$, связанное с наличием ромбоэдрического условия погасаний. Для электронограммы от II фазы также характерно наличие ромбоэдрического условия погасаний, однако, в отличие от первой электронограммы, здесь наиболее сильные рефлексы расположены на слоевых линиях с $l = 7n$. Расположение рефлексов на третьей электронограмме соответствует кубической гранецентрированной решетке.

В результате измерения электронограмм, снятых со стандартом, для периодов решеток указанных фаз были получены следующие значения:

$$I: a = 4{,}14 \pm 0{,}01\ \text{kX},\quad c = 28{,}9 \pm 0{,}2\ \text{kX};$$
$$II: a = 4{,}22 \pm 0{,}01\ \text{kX},\quad c = 40{,}4 \pm 0{,}3\ \text{kX};$$
$$III: a = 5{,}98 \pm 0{,}02\ \text{kX}$$

Эти фазы наблюдались как в образцах, приготовленных возгонкой исходных компонентов, так и в образцах, приготовленных возгонкой сплава, соответствующего по составу соединению Bi_2Se_3.

Нами производилась возгонка сплава Bi_2Se_3 в сочетании с Bi на несколько кристаллов NaCl, расположенных так, что содержание Bi постепенно увеличивалось от образца к образцу. В результате этих опытов было установлено, что при увеличении содержания Bi происходит переход от одной фазы к другой в последовательности $I \rightarrow II \rightarrow III$; другими словами, все три фазы представляют собой не полиморфные модификации соединения определенного состава, а являются различными веществами. Полученные нами значения периодов решетки I фазы находятся в соответствии с данными для Bi_2Se_3 ([4]).

По экспериментальным Φ^2_{hkl}, полученным из электронограммы рис. 1, нами было построено сечение Φ^2-ряда вдоль оси Z. Число и расположение максимумов на полученной кривой соответствует структуре типа Bi_2Te_2S ([5]). Таким образом, в основе структуры Bi_2Se_3, так же как и в случае Bi_2Te_3, лежит 9-слойная «тетрадимитовая» упаковка из атомов Se, в которой атомами Bi занято $^2/_3$ октаэдрических пустот:

$$\begin{array}{c} | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \text{AcBAcBaCBaCbACbA}\ldots \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \end{array}$$

Для параметров атомов получены значения $Z_{Bi} = 0{,}399$; $ZSe = 0{,}206$. Кратчайшие межатомные расстояния в структуре Bi_2Se_3 оказались следующими: $Bi - Se_{II} = 3{,}07$ kX; $Bi - Se_I = 2{,}99$ kX; $Se - Se = 3{,}30$ kX. Структура со статическим расположением атомов Bi и Se, предложенная в работах ([3, 4]), в нашей работе не подтвердилась.

При определении структуры II и III фаз мы столкнулись с трудностью, заключающейся в отсутствии данных о химическом составе этих фаз. Состав и структура III фазы, имеющей кубическую гранецентрированную решетку, были определены весьма просто. По экспериментальным Φ^2_{hkl} были построены сечения Φ^2-ряда вдоль ребра и пространственной диагонали куба. На обеих кривых получилось по одному максимуму (помимо нулевых), расположенному при $X = {}^1/_2$, что при гранецентрированности решетки однозначно приводит к структуре типа NaCl и составу BiSe. Из изложенного выше следует, что II фаза лежит по составу между соединениями Bi_2Se_3 и BiSe; ее химический состав можно выразить формулами: Bi_3Se_4, либо Bi_4Se_5, либо Bi_5Se_6 и т. д.

Наличие ромбоэдрического условия погасаний на снимке от II фазы и близость ее периода a к соответствующему периоду Bi_2Se_3 указывают на то, что структуры этих фаз построены по одному и тому же принципу. Поделив величину периода c Bi_2Se_3 (28,9 kX) на число атомных слоев, расположенных вдоль этого периода (15), получим среднюю толщину одного слоя 1,93 kX.

Если теперь разделить на это число период c II фазы (40,4 kX), то получим примерное число атомных слоев, расположенных в ячейке II фазы вдоль оси c (21 слой). Наличие ромбоэдрического условия погасаний указывает на то, что число молекул в элементарной (гексагональной) ячейке II фазы должно быть кратно 3, что, наряду с возможным числом слоев (21), однозначно приводит к составу Bi_3Se_4, ибо уже при

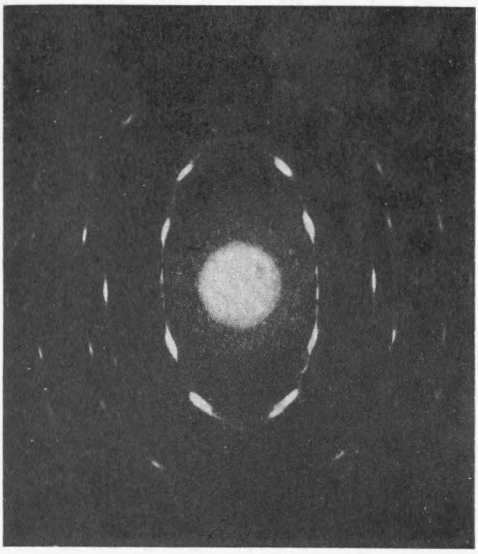


Рис. 1. Электронограмма типа косой текстуры от I фазы

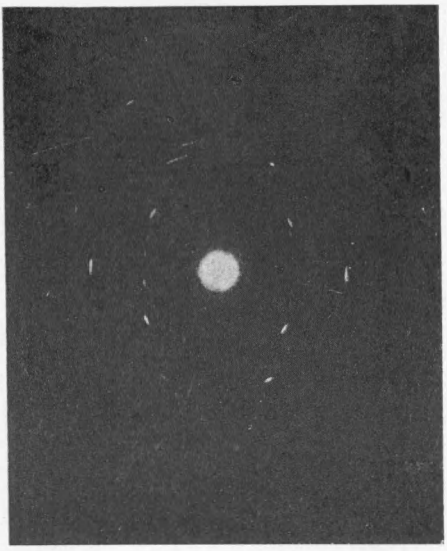


Рис. 2. Электронограмма типа косой текстуры от II фазы

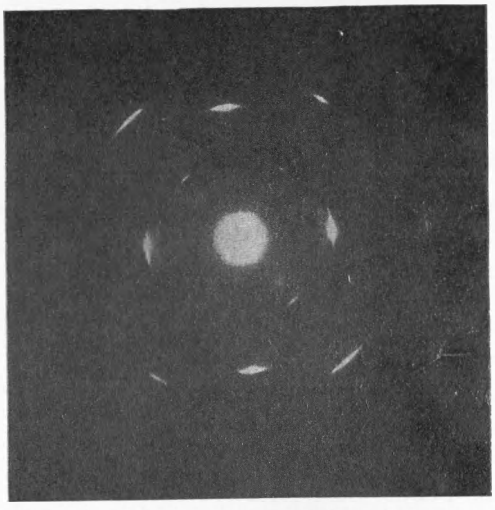


Рис. 3. Точечная электронограмма от III фазы

составе Bi_4Se_5 число слоев будет 27, а не 21. Таким образом, в ячейке II фазы содержится 12 атомов Se и 9 атомов Bi (3 молекулы Bi_3Se_4). Естественно было допустить, что в основе структуры Bi_3Se_4 лежит 12-слойная упаковка из атомов Se, тем более, что среди 12-слойных упаковок имеется одна с ромбоэдрической симметрией ([5]).

Для объективной проверки этого предположения и определения закона, по которому расположены в указанной упаковке атомы Bi, было построено сечение Φ^2-ряда вдоль оси Z. Число и расположение максимумов на этом сечении в точности соответствуют 12-слойной ромбоэдрической упаковке из атомов Se, в которой атомами Bi занято $^3/_4$ октаэдрических пустот, причем так, что три слоя пустот оказываются целиком заполненными, а четвертый остается свободным:

aBcABcAbCaBCaBcAbCAbCa . . .

В результате формула Bi_3Se_4 получила дополнительное объективное подтверждение. В соответствии с описанной упаковкой атомы Bi и Se расположены в положениях (a) и (c) федоровской группы $D^5_{3d} = R\bar{3}m$. Для параметров атомов получены значения $Z_{Se} = 0{,}139$; $Z_{Se_1} = 0{,}286$; $Z_{Bi} = 0{,}428$.

Таким образом, электронографически установлено существование в системе Bi — Se неизвестного ранее соединения, определена его структура и химический состав (соотношение атомов компонентов).

Как уже указывалось, соединения Bi_2Se_3, Bi_3Se_4 и BiSe наблюдались нами не только в образцах, приготовленных возгонкой исходных компонентов, но и в образцах, которые готовились возгонкой сплава Bi_2Se_3.

Производя несколько последовательных возгонок из одного и того же кусочка сплава Bi_2Se_3, мы установили, что при первых возгонках на подложке образуется соединение Bi_2Se_3, затем Bi_3Se_4 и, наконец, BiSe. Этот факт, очевидно, связан с различной упругостью паров компонентов, именно с большей упругостью паров Se, что существенно, так как возгонка происходит из жидкой фазы — образец сначала плавится и затем уже испаряется.

В результате измерения многих электронограмм от Bi_2Se_3, Bi_3Se_4 и BiSe нами было установлено, что периоды решеток этих соединений не остаются постоянными и изменяются в зависимости от состава в довольно значительных пределах:

$$Bi_2Se_3 \begin{cases} a = 4{,}12 - 4{,}17 (\pm 0{,}01 \text{ kX}), \\ c = 28{,}6 - 29{,}2 (\pm 0{,}2 \text{ kX}), \end{cases}$$

$$Bi_3Se_4 \begin{cases} a = 4{,}20 - 4{,}27 (\pm 0{,}01 \text{ kX}), \\ c = 40{,}2 - 41{,}0 (\pm 0{,}3 \text{ kX}), \end{cases}$$

$$\text{BiSe} \quad a = 5{,}85 \quad (\pm 0{,}02 \text{ kX}).$$

Можно заключить, что эти соединения образуют твердые растворы с компонентами. Рассматривая структуру соединений, можно высказать некоторые предположения о типе этих твердых растворов. В самом деле, отвлекаясь от типа упаковок, можно сказать, что структура соединений Bi_2Se_3, Bi_3Se_4 и BiSe отличаются лишь числом заполненных октаэдрических пустот: в I случае атомами Bi занято $^2/_3$ этих пустот, во II случае $^3/_4$ и в III случае все пустоты.

Таким образом, при растворении в указанных соединениях Bi, повидимому, образуется твердый раствор внедрения, а при растворении Se — твердый раствор вычитания. Если это так, то увеличение содержания Bi должно сопровождаться увеличением периодов решеток, а увеличение

содержания Se их уменьшением. Для выяснения этого вопроса были проделаны специальные опыты, в которых к соединениям добавлялся тот или иной компонент (путем одновременной возгонки). В результате было установлено, что добавление к образцам Bi приводит к увеличению периодов решеток, а добавление Se — к их уменьшению. Таким образом, указанные выше предположения о типе твердых растворов, повидимому, соответствуют действительности.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
15 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Хансен, Структуры бинарных сплавов, 1941. [2] N. Parravano, V. Caglioty, Gazz. Chim. Ital., **60**, 923 (1930). [3] L. Ramsdell, Am. Mineralogist, **15**, 119 (1930). [4] E. Dönges, Zs. anorg. allg. Chem., **265**, 56 (1951). [5] Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, Изд. АН СССР, 1947.