

В. Н. СУСЛОВА, Н. И. ШМИДОВА, Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, Р. А. ЗВИНЧУК

ДИФФУЗНОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ  
МОНОКРИСТАЛЛАМИ РАСПАДАЮЩИХСЯ ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРОВ NaCl — AgCl

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 20 X 1969)

Ниже 200° наблюдается распад растворов NaCl — AgCl в широком интервале концентраций, при комнатной температуре от 95 до 10% (везде мол. % AgCl<sup>(1)</sup>). По данным о коэффициентах активности компонентов взаимная растворимость в окрестности 0° может практически отсутствовать<sup>(11)</sup>.

Нами исследованы дифракционные эффекты, обусловленные распадом в кристаллах, содержащих от 10 до 25%. Такие растворы выращивались по Киропулосу, на затравках NaCl. Ниже 500° слитки резко охлаждались на воздухе, выкальвались образцы толщиной 0,5—1 мм, хранившиеся в эксикаторах в светонепроницаемой упаковке. В связи с ликвацией, неоднородностью по высоте слитка существенным было определение состава каждого отдельного образца. Использовалась линейная зависимость параметра решетки от концентрации, отражения 640 (CuK<sub>α</sub>) и 440 (FeK<sub>α</sub>) на снимках качания в камере РКУ-114. При комнатной температуре были приняты значения  $a = 5,640 \text{ \AA}$  для NaCl<sup>(2)</sup> и 5,549 Å для AgCl<sup>(3)</sup>. Погрешность определения концентрации ±2%.

Распад растворов (10% и более) протекает быстро, при хранении от двух недель до месяца визуально наблюдается «молочное» помутнение — признак конечной стадии распада. Поэтому непосредственно до начала исследования кристаллы подвергались гомогенизации, отжигу при 500° 1 час, с последующей закалкой. Способы закалки, принятые в металлофизике, приводят к разрушению полных кристаллов. По опыту<sup>(4)</sup> применялась «быстрая закалка» — выброс непосредственно образца с 500° на металлический блок при 15—20° и «медленная закалка» — перенос лодочки с образцом на такой блок, что воспроизводимо соответствовало переходу 500 → 25° за 2 мин. Способ закалки не вызывает принципиальных различий в последующем поведении раствора.

Распределение рассеяния в обратном пространстве изучалось обычными методами: последовательных поворотов неподвижного кристалла<sup>(5)</sup>, качания и вращения (смешанное излучение меди). Кристаллы юстировались для поворотов вокруг [100], либо [110]. Исследовались изменения дифракционной картины при изотермическом распаде от 25 до 120°. В изученном поле фазовой диаграммы распад протекает однофазно, изменение температуры и концентрации меняет лишь кинетику процесса.

Ограничимся на примере распада при комнатной температуре основными особенностями явления. Как и в случае NaCl — KCl<sup>(4)</sup>, при распаде временно существуют три фазы: обогащенная AgCl (фаза I), обогащенная NaCl (фаза II) и исходный раствор (фаза III). Четко различаются две стадии распада: начальная стадия сферических выделений I и II, параллельных решетке III (кристаллы сохраняют визуальную прозрачность) и конечная стадия, связанная с изменением формы и ориентации выделений I, при сохранении исходной установки фазой II (кристаллы становятся



ся эмалевидными; подобно NaCl — KCl, «молочное» окрашивание однозначно связано с разориентацией сосуществующих фаз). На рис. 4 приведена типичная кривая изменения микротвердости в процессе распада. При комнатной температуре пики менее выражены (практически не удается наблюдать повторный спад), особенно с приближением концентрации к 10%. Изменения электропроводности и тангенса угла диэлектрических потерь свидетельствуют о сегрегации и в более разбавленных растворах (10). После закалки растворов до 10% рентгенографически не обнаруживаются признаков распада, от 10 до 15% начальная стадия наблюдается часто, свыше 15% — без исключений. Диффузное рассеяние, характерное до начальной стадии, подобно рассеянию в случае металлических распадающихся растворов Al — Ag, Al — Zn (6-8) (см. рис. 1).

Анализ геометрии рассеяния (5, 6) показал, что в окрестности каждого узла обратной решетки (о.р.) исходного раствора возникают две диффузные сферические области, смещенные вдоль вектора узла к большим и меньшим углам рассеяния. Центры областей отвечают узлам о.р. равновесных фаз I, II, близких по составу к чистым компонентам ( $a = 5,55$  и  $5,63$  Å). Для больших индексов (рис. 1  $\delta - \varepsilon$ ) разрешаются неперекрывающиеся диффузные области и собственно ближайшая окрестность узла III. С уменьшением индексов все три области сближаются и перекрываются. Наблюдаются, как на снимках неподвижных кристаллов, так и на рентгенограммах, качания зоны пониженной интенсивности (рис. 1  $a - \varepsilon$ ), возникающие при сложении противоположных по знаку амплитуд когерентного рассеяния решетками, сосуществующими в распадающемся кристалле. Сложные области рассеяния явственно различны у узлов различной четности. Узлам с четными индексами сопутствует рассеяние, подобное случаю сателлитов (рис. 1  $\varepsilon$ ). Узлы о.р. с нечетными индексами окружены «полыми», асимметричными областями, сходными с дифракционными эффектами

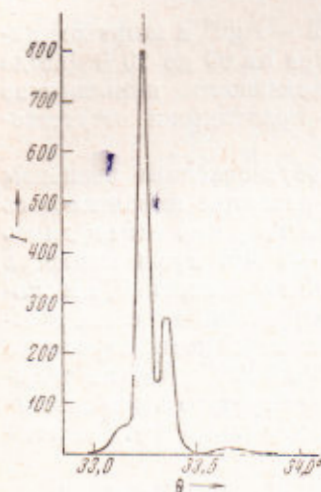


Рис. 3. Начальная стадия распада. Непрерывная запись отражения 400. ДРОИ, кварцевый монохроматор,  $\text{CuK}\alpha$  имп · сек<sup>-1</sup>

в случае сферических начальных выделений в металлических растворах (рис. 1  $a - \varepsilon$ , участок рентгенограммы  $a$  повернут на  $90^\circ$ ). Это различие согласуется с соответствующим различием структурных амплитуд и, с учетом разницы атомных амплитуд натрия и серебра, убедительно подтверждает сосуществование трех растворов (I, II, III).

Представление об относительной интенсивности диффузного рассеяния на начальной стадии распада дает рис. 3. Обычно рассеяние этого типа объясняют, исходя из предложенной А. М. Елистратовым (6, 7) идеи о дырочных эффектах формы, о сложении амплитуды рассеяния на «отрицательном микрообъеме» матрицы с амплитудой рассеяния выделением, заполняющим этот микрообъем. С этой точки зрения, на основе модели сферического выделения, окруженного обедненным слоем, концентрация в котором при радиальном удалении от выделения так или иначе непрерывно приближается к концентрации в матрице (исходном растворе), удается более или менее исчерпывающе объяснить явление в случае металлических растворов (8, 9). В нашем случае геометрия областей рассеяния (даже без анализа интенсивности), характер их изменения с углом  $\theta$ , позволяют утверждать, что зоны пониженной интенсивности возникают при сложении рассеяния фазами I, II с рассеянием, окружающим узел III. Характер последнего удается наблюдать только у далеких узлов, при достаточном смещении областей I, II.

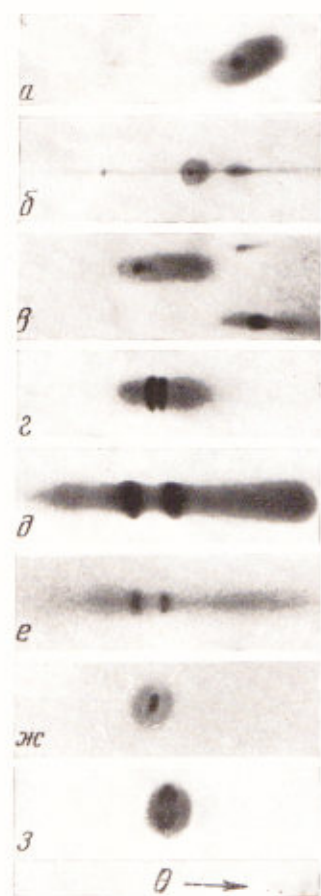


Рис. 1

Рис. 1. Диффузное рассеяние в окрестности брэгговских отражений на первой стадии распада. Цилиндрическая пленка, смешанное излучение меди. Снимки качания, ось поворотов [110]: *a* — 311а на второй слоевой; *б* — 335β нулевая сл.; *в* — 533α и 426β первая сл.; *е* — 117а нулевая сл.; *ж, з* — неподвижный кристалл, сечения в окрестности 117. Ось поворотов [001], качание, нулевая сл.: *з* — 620а; *д* — 640а

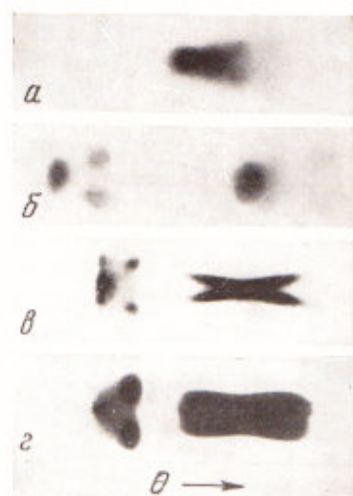


Рис. 2

Рис. 2. Вторая стадия распада, ось поворотов [001]. Рефлексы сосуществующих фаз II, III, I (слева направо), цилиндрическая пленка: *a* — качание, 620, явствует расщепление, рефлексы III, I размыты, сливаются с фоном; *б* — вращение 600 и 620, рефлексы более четкие, разрешаются «остаточные» 630 III. Плоская пленка, окрестность 200: *в, г* — неподвижные кристаллы, различающиеся разориентацией блоков; вертикальная пара пятен — сечения узлов (стержней  $\parallel$ [111]) фазы I.



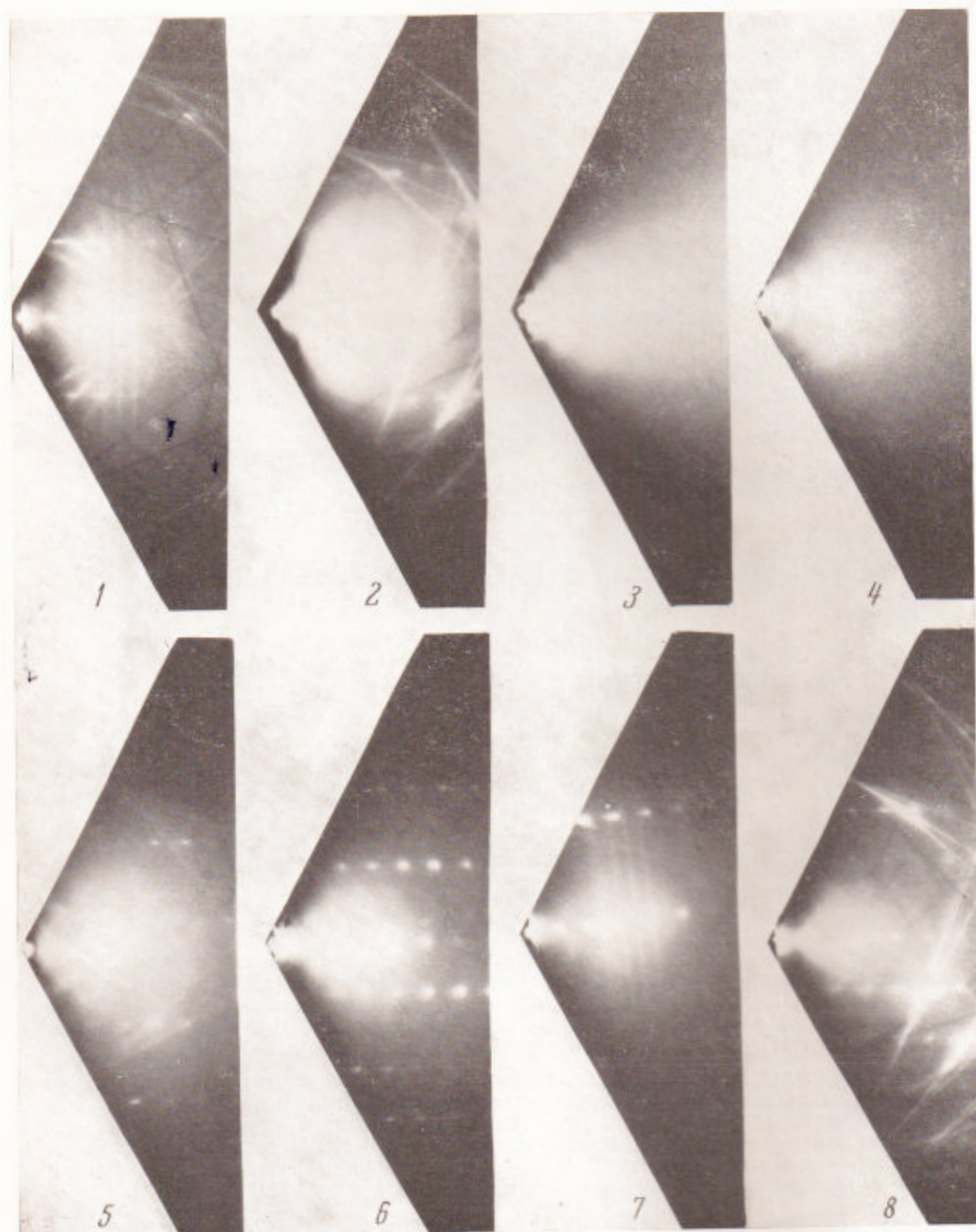


Рис. 3. Электронограммы облученной ионами  $B^+$  поверхности Si после удаления слоев различной толщины (доза  $1000 \mu\text{кул}/\text{см}^2$ , энергия 50 кэВ). Толщина слоя (Å): 1 — 400; 2 — 800; 3 — 1200; 4 — 1600; 5 — 2000; 6 — 2400; 7 — 2800; 8 — 3200



На рис. 1ж, з приведены снимки неподвижного кристалла, когда узел о.р. III заключен между сферами Эвальда для  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . Наблюдается лау-пятно на некоторой промежуточной длине волны и характеристический диффузный ореол, подтверждающий существование области диффузного рассеяния у узлов III. Эти наблюдения противоречат «концентрической» модели (выделение, обедненный слой, матрица) и заставляют рассматривать модель пространственно независимых выделений I, II (поскольку амплитуды рассеяния фазами I, II имеют один и тот же знак, противоположный знаку амплитуды рассеяния матрицей III). Оценка диаметров начальных выделений по наблюдающимся эффектам формы дает обычные величины порядка 50 Å (8).

При переходе к второй стадии распада сферические области рассеяния исчезают, рефлексы на рентгенограммах принимают форму рис. 2а (ср. с рис. 1з). Постепенно формируются совокупности рефлексов типа рис. 2б. Лау-пятна расщепляются правильным образом (рис. 2в, г), каждое сопровождается четырьмя или двумя. (В зависимости от ориентации плоскости рассеяния «лау-спутниками» чаще, как на приведенных снимках, эти спутники сливаются с центральным пятном, образуя «косой крест» или «гантель», однако при надлежащем выборе кристалла и коллиматора наблюдается полное разрешение.) Все эти изменения отражают то обстоятельство, что укрупненные частицы I принимают четыре ориентации, отвечающие равновероятным и тождественным поворотам о.р. I на угол  $\leq 5^\circ$  вокруг  $\langle 111 \rangle$  исходного кристалла. Тождественным образом ориентируются и остаточные, еще не распавшиеся участки фазы III. Исходную ориентацию сохраняет количественно доминирующая фаза II, выполняющая теперь роль «матрицы» (рис. 2б). Серии поворотов обнаруживают эффекты двумерной дифракции (рис. 2в, г), отвечающие сечениям стержней, исходящих из узлов о.р. I вдоль  $\langle 111 \rangle$ . Через узлы одной ориентации (одной о.р. I из четырех) проходят стержни одного направления (например,  $[111]$ ), параллельного оси поворота данной о.р. Если эти стержни обусловлены эффектом формы, то габитусные плоскости типа  $(111)$  пластинок I параллельны одноименным плоскостям окружающего исходного раствора, и толщина выделений I в начале второй стадии не превосходит 200 Å. Не исключено, что стержни двумерной дифракции обусловлены плоскими нарушениями (типа дефектов упаковки) в решетке AgCl при вторичном процессе выделения серебра. Эффектам формы (малой толщине выделений I) противоречит, например, относительная четкость рефлексов I, появление индивидуальных лау-пятен для каждой ориентации фазы I на поздних этапах второй стадии, когда вклад от параллельных остаточных участков III неизбежно стремится к нулю.

Тождественность разориентации фаз I, III по отношению к фазе II следует считать также доводом в пользу пространственной независимости выделений I, II. В случае «концентрических» выделений следовало бы ожидать, прежде всего, сохранения исходной установки III на всех стадиях распада и параллельности решеток I, II или II, III. Так, в случае KCl — NaCl (4) наблюдалось аналогичное расщепление лау-пятен при выделении типа декорирования в двух узких температурно-концентрационных зонах, примыкающих к границе растворимости. Однако соответствующую разориентацию (повороты вокруг  $\langle 111 \rangle$ ) обнаруживали частицы только одной из двух сопряженно выделяющихся фаз — фазы состава, далеко от исходного, т. е. I. Решетки II, III сохраняли параллельность в исходной установке.

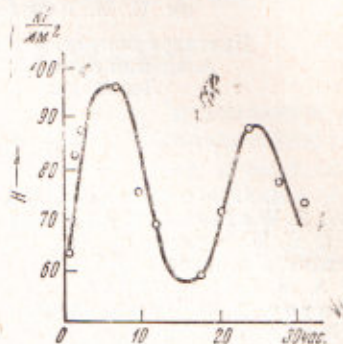


Рис. 4. Изменение микротвердости раствора (20%) при  $90^\circ$



Если независимое формирование частиц сопряженных равновесных фаз в  $\text{NaCl} - \text{AgCl}$  будет подтверждено электронномикроскопическим исследованием, то эта система может служить удобной моделью такой нетривиальной ситуации. Данные о кинетике процесса, поведении микротвердости, результатах анализа количественных дифрактометрических измерений диффузного рассеяния и влиянии рентгеновского облучения на распад будут изложены в более подробных сообщениях.

Томский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
14 X 1969

Институт полупроводников  
Академии наук СССР  
Ленинград

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. I. Stokes, C. H. Li, *Acta Metallurgica*, **10**, 535 (1962). <sup>2</sup> W. T. Barret, W. E. Wallace, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 366 (1954). <sup>3</sup> H. E. Swanson, R. K. Fuyat, G. M. Ugrinic, *Structure Reports*, **17**, 320 (1953). <sup>4</sup> Р. А. Звинчук, Диссертация, Ленинград, 1964. <sup>5</sup> А. М. Елистратов, *ДАН*, **69**, 337 (1949); **87**, 581 (1952). <sup>6</sup> А. М. Елистратов, *ДАН*, **88**, 803 (1953); **101**, 69, 473 (1955). <sup>7</sup> А. М. Елистратов, Г. В. Клещев, Д. В. Шумилов, *Сборн. Вопросы физики твердого тела, Челябинск*, 1966, стр. 107. <sup>8</sup> Н. Н. Буйнов, Р. Р. Захарова, *Распад металлических пересыщенных твердых растворов*, М., 1964. <sup>9</sup> Г. В. Клещев, Д. В. Шумилов и др., *Тезисы докладов II Всесоюз. совещ. по метастабильным состояниям в сплавах*, Тбилиси, 1968, стр. 8. <sup>10</sup> Е. К. Завадовская, Д. А. Асанбаева, *Изв. высших учебн. завед., Физика*, № 1, 134 (1968). <sup>11</sup> А. А. Назаров, *ЖФХ*, **39**, 1451 (1965).