Доклады Академии Наук СССР
1953. Том XC, № 6

ХИМИЯ

Н. А. ГОРЮНОВА и Н. Н. ФЕДОРОВА

К ВОПРОСУ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ СОЕДИНЕНИЙ С КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 18 IV 1953)

Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал о твердых растворах замещения относится, главным образом, к веществам с ионным или металлическим типом связи. Образование твердых растворов замещения веществами с преимущественно ковалентным типом связи почти не изучено.

В настоящей работе приведены данные об изоморфизме некоторых двойных соединений с выраженной в разной степени ковалентной связью при синтезе тройных (псевдобинарных) соединений, а также данные о способности тройных соединений вызывать $\beta \rightarrow \alpha$-переход олова. Под изоморфизмом мы понимаем способность веществ образовывать твердые растворы замещения, а также взаимно ускорять переход из метастабильного состояния (при условии трехмерного подобия «затравки»).

Условия синтеза двойных и тройных соединений были аналогичны описанным в работе [1] *. Для обнаружения твердых растворов или наличия двух фаз в работе использовались три метода: 1) рентгенографический (метод порошка), 2) микроскопический и 3) метод «затравок», ускоряющих превращение белого олова в серое (описан в работе [1]).

Ранее [1] было установлено, что «затравками», ускоряющими переход метастабильного белого олова в серое, являются, кроме самого α-Sn, также InSb и CdTe. Все другие двойные соединения элементов, расположенные в таблице Менделеева симметрично относительно IV группы и кристаллизующиеся в структуре цинковой обманки, такие, как ZnTe, HgTe, InAs, GaSb и остальные, не являются затравками, т. е. не изоморфны с серым оловом, хотя и изоструктурны с ним. В данной работе мы изучали сплавы двойных соединений, из которых одно изоморфно серому олову, а другое нет. Были изучены сплавы *m*CdTe*n*ZnTe, *m*CdTe*n*HgTe, *m*InSb*n*InAs.

«Затравочные» свойства изученных тройных сплавов по отношению к β-Sn существенно зависят от того, представляют ли собой сплавы твердые растворы или механические смеси. Механические смеси, естественно, всегда являются затравками для β-Sn (если один из компонентов является затравкой) независимо от количественного соотношения компонентов. В противоположность этому, затравочное действие твердых растворов зависит от соотношения компонентов. Именно, как было установлено в наших опытах, твердые растворы играют роль затравок, т. е. изоморфны с серым оловом, только до определенной границы, немного отличающейся для разных твердых растворов (см. табл. 1).

* Спектральный и химический анализ исходных веществ проводился А. Е. Зак и Е. А. Смирновой, которым мы выражаем глубокую признательность.

Таблица 1

Сплав *m*CdTe*n*ZnTe		Сплав *m*CdTe*n*HgTe		Сплав *m*InSb*n*InAs	
состав	„затравочное" действие	состав	„затравочное" действие	состав	„затравочное" действие
CdTe · 2ZnTe	—	CdTe · 2HgTe*	—	InSb · InAs	+
2CdTe · 3ZnTe	—	2CdTe · 3HgTe	—	2InSb · 3InAs	+
3CdTe · 4ZnTe	—	3CdTe · 4HgTe	—	3InSb · 4InAs	+
CdTe · ZnTe	—	CdTe · HgTe	—	InSb · InSb	+
4CdTe · 3ZnTe	—	4CdTe · 3HgTe	+	4InSb · 3InAs	+
3CdTe · 3ZnTe	+	3CdTe · 2HgTe	+	3InSb · 2InAs	+
2CdTe · ZnTe	+	2CdTe · HgTe	+	2InSb · InAs	+

* При увеличении содержания HgTe в сплавах наблюдается выделение свободной ртути.

Сам факт существования границы затравочного действия наводит на мысль, что сплав представляет собой твердый раствор. Из табл. 1 видно, что если исключить образование веществ другой структуры, то сплавы *m*CdTe*n*ZnTe и *m*CdTe*n*HgTe являются твердыми растворами, во всяком случае те из них, которые не обладают затравочным действием. О природе сплавов *m*InSb*n*InAs нельзя судить только на основании «метода затравок», но можно предположить, что эти сплавы являются механическими смесями, так как они служат затравкой даже при очень малом содержании компонента-затравки.

Прямое доказательство образования твердых растворов или их отсутствия в исследованных сплавах дал рентгенографический метод. Рентгенограммы всех сплавов *m*InSb*n*InAs дали наложение линий InSb на линии InAs, причем параметры решеток обеих фаз совпали с параметрами решеток исходных соединений. Это говорит об отсутствии заметной растворимости в исследованном интервале концентраций. Рентгенограммы всех сплавов *m*CdTe*n*ZnTe дали в каждом случае одну систему линий; при этом параметры решеток этих сплавов оказались пропорциональными относительной концентрации компонентов, что доказывает существование твердых растворов в рассматриваемых сплавах. Наличие твердых растворов в сплавах *m*CdTe*n*HgTe не могло быть установлено рентгенографически ввиду равенства параметров CdTe и HgTe, но микроскопический метод показал существование только одной фазы. Для предыдущих сплавов микроскопический анализ подтвердил данные рентгеноструктурного анализа.

Обсуждение результатов

Опыты показали, что наименее ковалентные из исследованных соединений образуют между собой твердые растворы замещения, или, что то же самое, являются изоморфными (CdTe и ZnTe, CdTe и HgTe).

Более ковалентные соединения InSb и InAs, разница в параметрах решеток которых такая же, как между CdTe и ZnTe, и, если судить по положению в таблице Менделеева, и разница в типе связи приблизительно такая же, не образуют между собой твердых растворов *.

Разница в параметрах решеток, а также в типе связи не мешает образованию твердых растворов соединениями CdTe и ZnTe. Также изоморфны CdTe и HgTe с одинаковыми параметрами решеток. Но изоморфизм с серым оловом невозможен как для ZnTe, столь же близкого

* Интересно, что InSb и InAs не подчиняются правилу изоморфизма, существующему для соединений с металлическим характером связи ([2]). В соответствии с этим правилом аналогичные соединения NiSb и NiAs образуют твердые растворы во всем интервале концентраций.

по параметрам решетки к CdTe, как и к α-Sn, так и для HgTe, имеющего параметры решетки, в точности равные CdTe.

Твердые растворы *m*CdTe*n*ZnTe, *m*CdTe*n*HgTe изоморфны с серым оловом только до определенной границы. Для случая *m*CdTe*n*HgTe эта граница показывает, до какой степени (при постоянных параметрах решетки) может меняться характер связи между атомами при условии сохранения изоморфизма с серым оловом, обладающим в большей степени ковалентным типом связи. Для обеих систем эта граница лежит приблизительно при тех же концентрациях, что позволяет думать, что близость характера связи является в данном случае более существенным фактором, чем близость параметров решеток соответствующих соединений и серого олова.

Таким образом, можно предположить, что чем более близка к ковалентной химическая связь в соединении, тем более жесткими становятся условия изоморфизма и тем большее значение приобретает для осуществления изоморфизма сходство типа связи, тогда как близость параметров решеток играет второстепенную роль. Возможно, что это связано с тем, что, в отличие от других типов химической связи, образование твердых растворов замещения при ковалентном типе связи может осуществляться лишь при достаточно точном совпадении характера и пространственной конфигурации валентных связей смешиваемых соединений.

Выражаем глубокую признательность А. П. Обухову за критику работы.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
26 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. А. Горюнова, Серое олово, Диссертация, 1951, стр. 103. [2] И. И. Корнилов, ДАН, 81, № 4 (1951).