Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 4

ГЕОХИМИЯ

Н. А. ГОРЮНОВА, В. А. КОТОВИЧ и В. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМОРФИЗМА НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГАЛЛИЯ И ЦИНКА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 15 IV 1955)

Цель данной работы — выяснение возможности изоморфных замещений в селенидах и теллуридах галлия и цинка. Ga_2Se_3 и Ga_2Te_3 кристаллизуются, как и ZnSe и ZnTe, в структуре цинковой обманки, но $^1/_3$ «металлических» узлов в их решетке не заполнена (7).

В качестве объектов исследования были выбраны вещества со структурой цинковой обманки вследствие того, что в этой группе веществ со смешанным типом связи можно наблюдать закономерное изменение ковалентности в зависимости от положения составляющих элементов в таблице Менделеева. Значение исследования таких соединений для проблемы изоморфизма определяется тем, что, по всей вероятности, пределы изоморфизма в известной степени зависят от характера химической связи. Вопрос этот в общей проблеме изоморфизма почти не разработан.

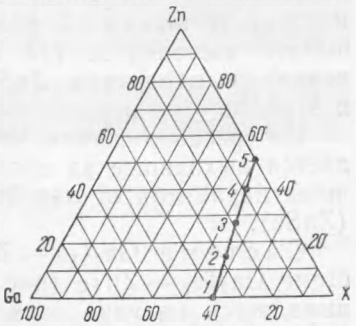


Рис. 1. *1* — Ga_2X_3; *2* — $Ga_3X_3 \cdot ZnX$; *3* — $Ga_2X_3 \cdot 3ZnX$; *4* — $Ga_2X_3 \cdot 9ZnX$; *5* — ZnX

Для исследования синтезировались исходные бинарные соединения (Ga_2Se_3, ZnSe, Ga_2Te_3 и ZnTe), а также их сплавы $Ga_2Se_3 \cdot ZnSe$; $Ga_2Se_3 \cdot 3ZnSe$; $Ga_2Se_3 \cdot 9ZnSe$; $Ga_2Te_3 \cdot ZnTe$; $Ga_2Te_3 \cdot 3ZnTe$; $Ga_2Te_3 \cdot 9ZnTe$.

Синтезированные вещества на диаграмме (рис. 1) Ga — Zn — X (где X — Se, Te) расположены на линии $mGa_2X_3 - nZnX$ бинарного разреза тройной системы. Содержание примесей в процентах к исходным веществам приведено в табл. 1.

Таблица 1

	Общ. колич.	C	Al	Si+P	Pb	Fe	Cd	Cu	S	Te	TeO_2	Нелетуч. остаток	Fe_2O_3
Zn	99,94				0,05	0,003	0,002	0,001			—	—	—
Ga	99,8	0,03	0,02	0,01	—	—	—	—	0,01		—	—	—
Se	99,94	—	—	—	—	—	—	—	0,008	0,001	—	0,006	—
Te	99,4	—	—	0,01	—	—	—	—	—	—	0,12	—	следы

Синтез веществ осуществлялся сплавлением стехиометрических количеств исходных простых веществ в эвакуированных кварцевых ампулах. Синтезированные вещества представляли компактные слитки.

Исследование синтезированных образцов проводилось при помощи структурного рентгеновского анализа методом порошка. Съемка велась в камерах с эффективным диаметром 143, 24 мм при вращении образца, на неотфильтрованном медном излучении ($Cu\lambda K_{\alpha+\beta}$). Погрешность опыта составляла от 0,03 до 0,11%.

Система Ga_2Se_3 — ZnSe. Из данных, приведенных на рис. 2 и в табл. 2 и 3, видно, что во всех образцах данной системы присутствуют

линии, по своему расположению и интенсивности характерные для решетки типа цинковой обманки. На рентгенограмме Ga_2Se_3 (рис. 2, *1*) более резко, чем на других рентгенограммах этой системы, выступают линии 200, 222, 420 и т. п., отличающие гранецентрированную решетку от решетки типа цинковой обманки, что, повидимому, связано с некото-

Таблица 2

Соединение	Параметры в kX	Соединение	Параметры в kX
Ga_2Se_3	5,430±0,005	Ga_2Te_3	5,887±0,003
$Ga_2Se_3 \cdot ZnSe$	5,504±0,006	$Ga_2Te_3 \cdot ZnTe$	5,924±0,005
$Ga_2Se_3 \cdot 3ZnSe$	5,558±0,003	$Ga_2Te_3 \cdot 3ZnTe$	6,011±0,003
$Ga_2Se_3 \cdot 9ZnSe$	5,630±0,006	$Ga_2Te_3 \cdot 9ZnTe$	6,013±0,003 6,075±0,003
ZnSe	5,653±0,001	ZnTe	6,087±0,002

рым недостатком атомов галлия в рассматриваемой структуре. На рентгенограммах отдельных сплавов этой системы отчетливо выявляется наличие только одной фазы, расчет параметра которой (табл. 2) показывает постепенное его изменение от величины параметра Ga_2Se_3 до величины параметра ZnSe (рис. 4 *А*), что свидетельствует о наличии в этой системе непрерывного ряда твердых растворов замещения.

Интересно отметить, что в данной системе для всех составов наблюдается выходящее за пределы точности отклонение зависимости величины параметра от линейной (рис. 4 *А*) в сторону большего параметра (ZnSe).

Система Ga_2Te_3 — ZnTe. В отличие от предыдущей системы, в системе Ga_2Te_3 — ZnTe (рис. 3, табл. 4) в образце состава $Ga_2Te_3 \cdot 9ZnTe$ выявляется наличие двух фаз, одинаковых по структуре, для которых определены следующие параметры: $a_1 = 6{,}013 \pm 3$; $a_2 = 6{,}075 \pm 3$, отве-

Таблица 3

Межплоскостные расстояния в системе Ga_2Se_3 — ZnSe*

hkl	Ga_2Se_3		$Ga_2Se_3 \cdot ZnSe$		$Ga_2Se_3 \cdot 3ZnSe$		$Ga_2Se_3 \cdot 9ZnSe$		ZnSe	
	I	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*
	5	(3,483)	4	(3,509)	4	(3,551)	5	(3,594)	5	(3,627)
111	10	3,141	10	3,170	10	3,204	10	3,238	10	3,265
200	1	2,721								
	5	(2,127)	3р	(2,154)	5	(2,176)	5	(2,208)	6	(2,115)
220	10	1,919	9ш	1,943	10	1,963	10	1,994	10	2,000
	4	(1,813)	2	(1,841)	4	(1,856)	4	(1,881)	5	(1,890)
311	9	1,637	9	1,662	10	1,675	10	1,700	10	1,706
222	1	1,565					2	(1,541)		
	1	(1,501)	1	(1,529)	2	(1,539)			1	(1,567)
	2	(1,381)			4	(1,409)	2	(1,433)	3	(1,438)
400	4	1,355	4	1,378	6	1,392	4р	1,407	4	1,416
331	6	1,247	6	1,257	8	1,276	7р	1,293	7	1,298
	3	(1,226)					1	(1,275)	3	(1,279)
	1	(1,160)			1	(1,184)			3	(1,205)
422	9	1,107	8	1,123	9	1,135	9р	1,151	9	1,154
									2	1,107
333,511	6	1,046	3	1,060	7	1,070	6р	1,084	6	1,088
	2	(1,018)			2	(1,040)			3	(1,059)
440	4	0,9591	2	0,9727	4ш	0,9828	4р	0,9953	5	0,9994
					1р	(0,9719)			2	(0,9904)
531	8	0,9184	2	0,9308	9	0,9394	8р	0,9528	9	0,9556
620	8	0,8579	5	0,8711	4	0,8791	7р	0,8880	8	0,8939
					1р	(0,8606)				
533	7	0,8285	4	0,8386	2р	0,8475	2р	0,8591	6	0,8623
444									6	0,8157

* В скобках β-линии.

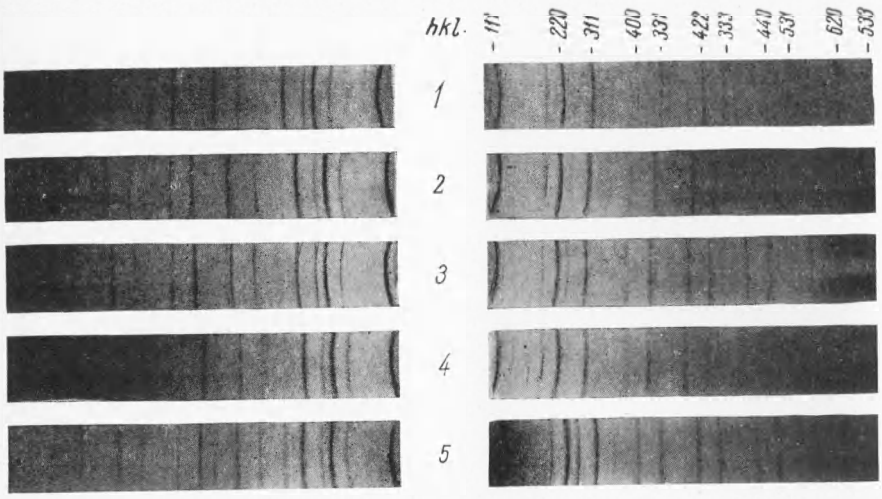


Рис. 2. Рентгенограммы системы Ga_2Se_3 — ZnSe (*1* — Ga_2Se_3; *2* — $Ga_2Se_3 \cdot$ ZnSe; *3* — $Ga_2Se_3 \cdot 3$ZnSe; *4* — $Ga_2Se_3 \cdot 9$ZnSe; *5* — ZnSe)

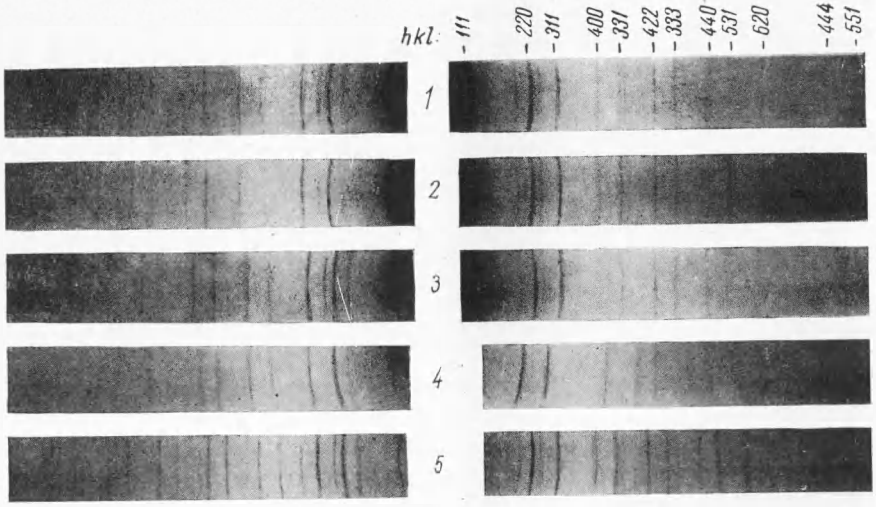


Рис. 3. Рентгенограммы системы Ga_2Te_3 — ZnTe (*1* — Ga_2Te_3; *2* — $Ga_2Te_3 \cdot$ ZnTe; *3* — $Ga_2Te_3 \cdot 3$ZnTe; *4* — $Ga_2Te_3 \cdot 9$ZnTe; *5* — ZnTe)

Таблица 4

Межплоскостные расстояния в системе Ga_2Te_3—ZnTe*

hkl	Ga_2Te_3		$Ga_2Te_3 \cdot ZnTe$		$Ga_2Te_3 \cdot 3ZnTe$		$Ga_2Te_3 \cdot 9ZnTe$		ZnTe	
	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
			3	(3,790)	3	(3,849)			3	(3,905)
111	10	3,400	10	3,421	10	3,474	10	3,487	10	3,519
200	3	2,942	3	2,958	2	3,003			2	3,047
	4	(2,304)	3	(2,319)	4	(2,354)	2	(2,372)	4	(2,384)
220	10	2,079	10	2,092	10	2,124	10 10	2,148 2,122	10	2,154
	4	(1,966)	3	(1,977)	2	(2,008)	4	(2,021)	3	(2,034)
311	10	1,772	10	1,785	10	1,813	10 10	1,833 1,811	10	1,836
222	3	1,698	1	1,708					2	1,760
	2	(1,495)	1	(1,502)	3	(1,526)			3	(1,546)
400	5	1,471	4	1,481	4	1,502	3 3	1,516 1,502	6	1,523
331	7	1,350	9	1,359	8	1,379	8 8	1,395 1,378	8	1,396
	2	(1,331)	3	(1,339)	3	(1,361)	1p	(1,360)	3	(1,376)
420	2	1,316	2	1,324	2	1,344			2	1,362
422	9	1,203	9	1,209	9	1,227	9 9	1,240 1,228	9	1,243
333	8	1,134	8	1,139	6	1,157	6 6	1,168 1,157	6	1,172
	2	(1,103)							2	(1,141)
440	3	1,042	2	1,046	3	1,061	4 4	1,075 1,065	4	1,076
531	8	0,9953	9	1,002	8	1,016	8 8	1,027 1,016	9	1,029
600	2	0,9814			2	1,002			2	1,015
620	6	0,9311	6	0,9375	6	0,9505	5 5	0,9604 0,9511	5	0,9622
533	2	0,8984	3	0,9036	2	0,9172	4 4	0,9267 0,9167	4	0,9282
622	2	0,8880							1	0,9181
444	6	0,8491			2	0,8672	6p	0,8772	4	0,8787
551	6	0,8240			2	0,8418			8	0,8418
642									9	0,8133
553									9	0,7925

* В скобках β-линии.

чающие не чистым компонентам, а составам $Ga_2Te_3 \cdot 3ZnTe$ и ZnTe с некоторым растворением в последнем Ga_2Te_3. Для данной системы отклонение зависимости значений периодов идентичности от линейной

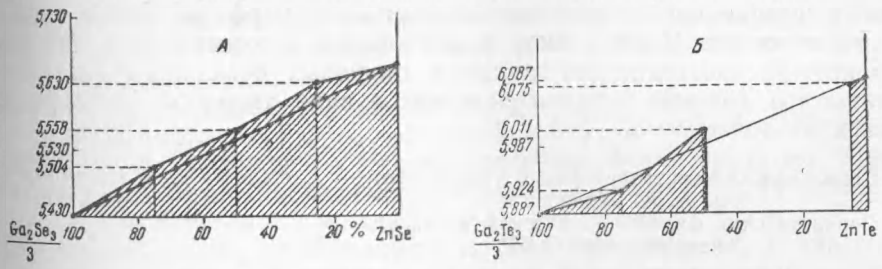


Рис. 4. Изменение параметров в системах: *А* — Ga_2Se_3 — ZnSe; *Б* — Ga_2Te_3 — ZnTe

(рис. 4 *Б*) отличается от отклонений в предыдущей системе (рис. 4 *А*). Разрыв смесимости здесь, повидимому, наступает при 50% замещении теллурида галлия теллуридом цинка. Таким образом, в данном случае имеется ограниченная смесимость в твердом состоянии.

Обсуждение результатов

Такие соединения, как Ga_2Se_3 и ZnSe, а также Ga_2Te_3 и ZnTe, образуя одинаковые по типу структуры, имеют параметры решетки (табл. 2), достаточно близкие для изоморфного замещения, если иметь в виду пределы, установленные ранее для ионных соединений ([1]). Для соединений, обнаруживающих наличие ковалентной связи, опытные данные немногочисленны, и каких-либо определенных пределов, ограничивающих изоморфизм, пока не установлено. Качественные соображения, имеющиеся в литературе, противоречивы. Одни ([4, 5]) отмечают, что с появлением ковалентной связи в ионных соединениях изоморфизм облегчается, другие ([3]) предполагают, что изоморфизм соединений с ковалентной связью возможен только при соблюдении, в отношении размеров и близости типа связи, требований более жестких, чем для ионных соединений.

В наших опытах удалось установить, что в системе Ga_2Se_3 — ZnSe, в отличие от системы Ga_2Te_3 — ZnTe, наблюдается образование непрерывного ряда твердых растворов замещения, что можно связать с более ионным типом связи в соединениях первой системы.

Соединения системы Ga_2Te_3 — ZnTe имеют в меньшей степени ионный характер, о чем можно судить как по общим физико-химическим свойствам, так и по разнице в электроотрицательности ([8]) Ga и Te. Теллуриды галлия и цинка, представляя по составу полную аналогию с первой парой ([7]), тем не менее дают в тех же условиях ограниченный ряд твердых растворов замещения. Это указывает на то, что для бинарных соединений элементов средней части таблицы Менделеева со структурой цинковой обманки по мере усиления ковалентной связи условия изоморфизма, вероятно, становятся более жесткими.

Полученные данные по изоморфизму селенидов и теллуридов галлия и цинка имеют некоторое значение для выяснения условий нахождения в природе галлия. Как известно ([2]), источником галлия в природе является в основном цинковая обманка, но форма концентрации в ней Ga остается не совсем ясной. В. М. Гольдшмидт ([2]), нашел, что наибольшие его концентрации в цинковой обманке равны 0,15—0,22%, и предположил, что галлий входит при этом в решетку цинковой обманки в виде GaAs. В бо́льших количествах, чем в цинковой обманке, галлий встречается в богатых алюминием породах, в основном в бокситах. А. Е. Ферсман ([6]), считая закономерным замещение здесь алюминия галлием, ионные радиусы которых близки (Al = 0,57 Å и Ga = 0,63 Å), полагает, что в цинковой обманке мало вероятно замещение цинка галлием, а скорее всего присутствует соединение Ga в виде примеси.

Наши данные позволяют предположить, что в сульфидах — более ионных соединениях, чем изученные нами,— изоморфизм галлия и цинка весьма вероятен. Имея в виду установленное геохимическим анализом широкое распространение галлия в цинковых обманках ([2, 9]), можно думать, что галлий содержится в них в виде твердого раствора его сульфида.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова и
Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
12 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. М. Гольдшмидт, Кристаллохимия, Л., 1937. [2] В. М. Гольдшмидт, Сборн. ст. по геохимии редких элементов, 1938. [3] Н. А. Горюнова, Н. Н. Федорова, ДАН, 90, 1039 (1953). [4] П. В. Грушвицкий, Уч. зап. ЛГУ, сер. геол., в. 4, № 178, 15 (1954). [5] Б. А. Никитин, Усп. хим., 13, в. 6, 417 (1944) [6] А. Е. Ферсман, Геохимия, 4, 159 (1939). [7] H. Hahn, W. Klinger, Zs. anorg. Chem., 259, 135 (1949). [8] M. Haissinsky, J. de Phys. et le Radium, 7, No. 1-7 (1949). [9] Y. Papish, C. Stilson, Am. Mineralogist, 15, 521 (1930).