

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

Для служебного пользования

Экз. № 000058

На правах рукописи

САЙДУЛЛАЕВА Муътабар

УДК 546.48.191

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ
ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА НА ОСНОВЕ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ АⁿВ^m**

Специальность 02-00-04 — Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1983 г.

Работа выполнена в лаборатории химической термодинамики
ордена Ленина Института общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители:

д. х. н. В. Я. Шевченко, к. х. н. С. Ф. Маренкин

Официальные оппоненты:

проф., д. х. н. В. М. Глазов, к. х. н. А. П. Чернов.

Ведущая организация: Воронежский государственный универ-
ситет, кафедра неорганической химии.

Защита диссертации состоится 24 марта 1983 г. в 10⁰⁰ час.
на заседании Специализированного Совета К.002.37.02 в Институте
общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР,
Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря Спе-
циализированного Совета ИОНХ АН СССР.

Автореферат разослан 14 февраля 1983 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета,
кандидат химических наук



Э. Г. ЖУКОВ

Актуальность работы. В последнее время, в полупроводниковом приборостроении нашли применение эвтектические композиции (направленно-закристаллизованные эвтектики) на основе полупроводниковых соединений. Они используются, как материалы для магноторезисторов, датчиков Холла и детекторов ИК-диапазона. Перспективно также их использование, как материалов для анизотропных термоэлементов.

Как известно анизотропные термоэлементы изготавливаются из монокристаллов полупроводниковых соединений со значительной анизотропией термо-э.д.с. и используются в ряде полупроводниковых приборов (приемники тепловых потоков, измерители мощности субмиллиметрового и миллиметрового диапазона и др.).

Число полупроводников с оптимальным сочетанием свойств для анизотропных термоэлементов сравнительно невелико. Действительно для повышения быстродействия и чувствительности анизотропных термоэлементов необходимы материалы, сочетающие значительную анизотропию и большую величину термо-э.д.с. с высокой электропроводностью и хорошей теплопроводностью. Такое сочетание свойств можно было бы получить на композиционных материалах, например, на эвтектических композициях, состоящих из полупроводниковой матрицы с хорошими термоэлектрическими свойствами и металлической фазы, повышающей общую электропроводность и теплопроводность. Примером такой композиции служит "классическая" эвтектика $InSb - NiSb$ хорошо зарекомендовавшая себя в ряде приборов. Интересны также и эвтектики на основе полупроводников A_2V_5 , обладающие (за исключением подгруппы A_2V_2) анизотропией термоэлектрических свойств.

В связи с этим представляемая диссертация посвящена физико-химическому исследованию характера химического взаимодействия между полупроводниками группы $A_{II}V$ (диарсениды кадмия и цинка,

антимонид кадмия) и соединениями - $NiSe$, NiS , NiS_2 . Анализ физико-химических свойств компонентов этих многокомпонентных систем позволил предположить эвтектический характер взаимодействия между ними и существование эвтектики на основе полупроводниковой и металлических фаз. Направленная кристаллизация подобных эвтектик приводит к образованию материалов с ярко выраженной анизотропией свойств. Представляет также интерес изучение ряда разрезов тройных систем с эвтектическим характером взаимодействия $Cd - S - Ni$, $Cd - Se - Ni$, т.к. здесь имеются бинарные полупроводники со значительной величиной термо-эдс и металлические фазы, обладающие высокой электропроводностью.

Научная новизна. Методами физико-химического анализа изучены тройные системы $Cd - S - Ni$, $Cd - Se - Ni$, что позволило впервые установить: а) характер взаимодействия диарсенида кадмия с диарсенидом никеля, арсенида кадмия с диарсенидом никеля, антимонида кадмия с антимонидом никеля; б) характер взаимодействия $Cd - S_2 - Cd - Se_2$ и области их твердых растворов. Масс-спектрометрически изучена термическая диссоциация, определены парциальные давления пара над $Mg_3 S_2$, $Mg_3 Bi_2$, оценены теплоты образования этих соединений.

Практическая ценность. В исследованных разрезах тройных систем $Cd - S - Ni$ и $Cd - Se - Ni$ эвтектики $CdS_2 - NiS_2$ и $CdSe - NiSe$ оказались перспективными для создания эвтектических композиций с ярко выраженной анизотропией свойств. Выращена эвтектическая композиция в системе $CdSe - NiSe$ и в интервале 77-400 К измерена ее анизотропия термо-эдс и электропроводности. Приготовлен и испытан анизотропный термоэлемент с величиной анизотропии термо-эдс в интервале 300-400 К 240 мкВ/град. Оказалось также, что $\Delta\alpha$ практически не зависит от температуры, что выгодно отличает анизотропные термоэлементы из $CdSe - NiSe$ от других

(например из $InSb - NiSe$), и позволяет рекомендовать эвтектическую композицию $CdSe - NiSe$ в качестве материала для анизотропных термоэлементов.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на IV и V Всесоюзных координационных совещаниях по полупроводниковым соединениям А^{IV}В^V (Ужгород, 1978г. и Душанбе, 1982г.), на научных конференциях Таджикского политехнического института (1980-1982гг) на семинарах лаборатории химической термодинамики ИОН. АН СССР, лаборатории полупроводников ФТИ АН Тадж.ССР.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, приложения и списка литературы. Работа изложена на 127 страницах, содержит 47 рисунков и 24 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 114 наименований.

В первой главе рассматриваются физико-химические критерии поиска диаграмм состояния эвтектического типа. В качестве компонентов наиболее перспективных систем выбран ряд полупроводников группы А^{IV}В^V (диарсенид кадмия и цинка, антимонид кадмия) и фазы обладающие высокими значениями электропроводности и теплопроводности $NiSe, NiAs, NiAs_2$. Приведены литературные данные по физико-химическим и физическим свойствам этих соединений. Описаны их кристаллические структуры и диаграммы состояний систем $Cd-As, Cd-Se, Ni-As, Ni-Se, Cd_3As_2, NiAs_2$. Рассмотрены методы синтеза и физико-химические свойства арсенида и висмута магния.

На основе анализа литературных данных поставлены конкретные задачи работы:

I. Провести физико-химическое исследование взаимодействия в тройной системе $Cd-As-Ni$.

Определить характер взаимодействия по разрезам $CdAs_2 - NiAs_2$

$Cd_3As_2 - NiAs_2$ и $CdAs_2 - NiAs$. Установить координаты составов эвтектики и исследовать их микроструктуры.

2. Выполнить физико-химическое исследование системы $CdSb - NiSb$. Определить характер взаимодействия, установить координаты эвтектики, разработать технологию кристаллов и оценить анизотропию электрических и термоэлектрических свойств эвтектической композиции этой системы, а также изучить возможность изготовления из нее анизотропных термоэлементов.

3. Исследовать характер взаимодействия в системе $InAs_2 - CdAs_2$, определить границы твердых растворов и измерить электрические свойства ряда составов этой системы.

4. Синтезировать и идентифицировать соединения Mg_3As_2 и Mg_3Bi_2 . Определить термодинамические свойства, схему термической диссоциации и измерить температурные зависимости парциальных давлений.

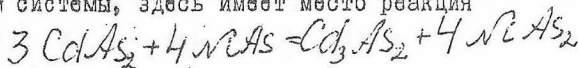
В главе II описываются методики эксперимента, которые использовались в работе. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили с помощью пирометра Курнакова НТР-70 с ПРТ-1000. РФА и рентгеноструктурные исследования выполнены методами Дебая-Шеррера и Лауэ. Измерения микротвердости проведены на микротвердомере ПМТ-3, калибровку прибора осуществляли на монокристаллах CaF_2 (точность измерений ± 5 кг/мм²). Микроструктура исследовалась на микроскопе МИМ-7. Состав и однородность кристаллов контролировали с помощью рентгеновского электронного микроанализатора "Camelox". Химический анализ в образцах $CdAs_2$, $InAs_2$, $CdSb - NiSb$, $Cd_3As_2 - NiAs_2$, $CdAs_2 - NiAs_2$, $CdAs_2 - NiAs$, Mg_3As_2 , Mg_3Bi_2 (точность $\pm 0,2$ мол.%) был выполнен методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе "Perkin-Elmer 303

Измерение электрических свойств — электропроводности (σ), термо-ЭДС (α), постоянной Холла (R) проводили компенсационным методом на постоянном токе в интервале температур 77–400 К. Точность измерения σ составляло 5%, R и α около 10%.

Парциальные давления и состав пара над Mg_3As_2 и Mg_3Bi_2 в интервале температур 750–1100 К измерены эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом на масс-спектрометре MS-1301.

Глава III посвящена исследованию взаимодействия в тройной системе $Cd-As-Ni$. Исследованы разрезы $CdAs_2-NiAs_2$, $Cd_3As_2-NiAs_2$, $CdAs_2-NiAs$. Образцы синтезировали из кадмия марки КД-000 с общим содержанием примесей $\sim 10^{-4}$ масс.%, мышьяка марки В-5 с общим содержанием примеси $\sim 10^{-5}$ масс.% и никеля марки НВ с содержанием примесей $\sim 10^{-3}$ масс.%, сплавлянием при температурах на 10–15 К выше ликвидуса, в стеклогуглеродных контейнерах, помещенных в вакуумированный до 10^{-4} Па кварцевые ампулы. Ампулы вставляли в стальной блок, который помещали в изотермическую часть вертикальной шахтной печи СШОМ-1. Перепад температуры по блоку был менее 2 К, что практически исключило перенос вещества из зоны реакции. Исследования были выполнены на образцах, подвергнутых гомогенизирующему отжигу при температуре 773 К в течение 340 часов в атмосфере спектрально чистого аргона. Время отжига определялось экспериментально по контрольным измерениям микротвердости и по расщеплению дублетных линий на дебаеграммах. Отжиг заканчивался, когда получали стабильные и не зависящие от времени отжига значения этих величин. Разрез $CdAs_2-NiAs_2$ квазибинарный, эвтектического типа (рис. 1а). Эвтек-

тика имеет состав 98 мол.% $CdAs_2$, 2 мол.% $NiAs_2$ и плавится при температуре 891 К. По характеру кристаллизации эвтектика относится к эвтектикам игольчатого типа. Разрез $Cd_3As_2 - NiAs_2$ квазибинарный эвтектического типа. Состав эвтектики 4 мол.% $NiAs_2$ 96 мол.% $CdAs_2$, температура плавления эвтектики 983 К (рис. 16). Взаимодействие по разрезу $CdAs_2 - NiAs$ (рис. 1в) сложное. Кривая ликвидуса содержит три ветви первичной кристаллизации фаз. В интервале концентрации 0-12 мол.% $NiAs$ кристаллизуется $CdAs_2$, при содержании $NiAs$ от 12-72 мол.% кристаллизуется диарсенид никеля $NiAs_2$, при концентрации $NiAs$ 72 мол.% из жидкой фазы кристаллизуется арсенид никеля. Линия ef соответствует кристаллизации $CdAs_2 - NiAs_2$, fgk - кристаллизации $Cd_3As_2 - NiAs_2$, линия kdn - совместной кристаллизации $NiAs_2 - NiAs$. На разрезе фиксируются две тройные эвтектики. При ~ 883 К проходит кристаллизации $CdAs_2 + NiAs_2 + Cd_3As_2$, при 923 К кристаллизуется тройная эвтектика $NiAs + NiAs_2 + Cd_3As_2$. Таким образом, разрез $CdAs_2 - NiAs$ не является стабильной диагональю тройной взаимной системы, здесь имеет место реакция



На основании исследованных разрезов построена диаграмма плавления части тройной системы $Cd-As-Ni$ в области составов, ограниченной соединениями $Cd_3As_2, CdAs_2, NiAs_2, NiAs$. Эту часть тройной диаграммы можно рассматривать как тройную взаимную систему, в которой стабильной является диагональ $Cd_3As_2 - NiAs_2$, разделяющая систему на две стабильные тройные системы с простым эвтектическим взаимодействием (рис. 2). В системе $Cd_3As_2 + NiAs + NiAs_2$ тройная эвтектика имеет примерный состав: 54 мол.% Cd , 42 мол.% As , 4 мол.% Ni и плавится при темпера-

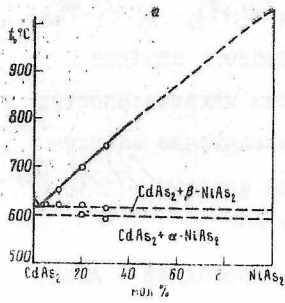


Рис. 1а

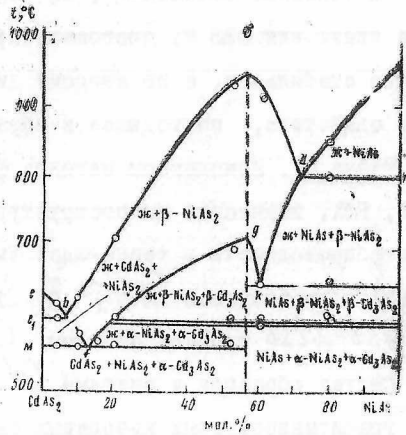


Рис. 1б

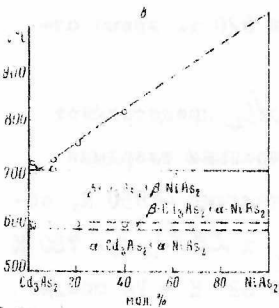


Рис. 1в

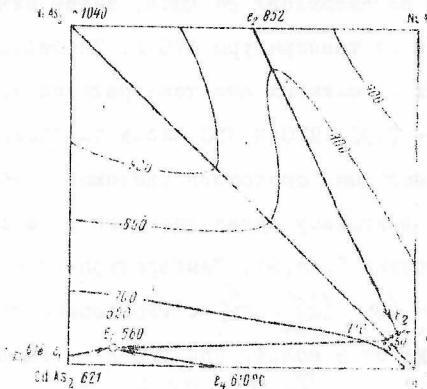


Рис. 2

Рис. 1

Диаграммы плавности разрезов

$CdAs_2 - NiAs_2$ (а)

$CdAs_2 - NiAs$ (б)

$Cd_3As_2 - NiAs_2$ (в)

Рис. 2

Схема поверхности ликвидуса системы

$CdAs_2 - NiAs - Cd_3As_2 - NiAs_2$

туре 963 К; в системе $Cd_3As_2 - CdAs_2 - NiAs_2$ примерный состав эвтектики: 36 мол.% Cd , 62 мол.% As и 2 мол.% Ni , температура плавления 833 К. Диагональный разрез $Cd_3As_2 - NiAs_2$ является стабильным, а по второму диагональному разрезу происходит взаимодействие, приводящее к образованию фаз Cd_3As_2 и $NiAs_2$.

Глава IV. Комплексом методов физико-химического анализа (ДТА, РФА, изучением микроструктуры, измерением микротвердости, электропроводности и термо-эдс) выполнено исследование взаимодействия по разрезам $CdAs_2 - ZnAs_2$, тройной системы $Cd - As - Zn$ и $CdSb - NiSb$ тройной системы $Cd - Sb - Ni$.

Синтез образцов в системе $CdAs_2 - ZnAs_2$ проводили в двойных графитизированных кварцевых ампулах, откаченных и отпаянных при 10^{-4} Па во вращающихся печах. Температура синтеза составляла на 10-15 К выше температуры ликвидуса. Для гомогенизации, расплавы перемешивали 24 часа, затем печь охлаждали со скоростью 24 К/ч до температуры 670 К. Исследования были выполнены на образцах отожженных при температурах 730, 770 и 820 К, время отжига - 1350, 970 и 850 часов соответственно.

Диаграмма состояния системы $CdAs_2 - ZnAs_2$ представляет собой диаграмму эвтектического типа с ограниченными твердыми растворами (рис.3). Температура плавления эвтектики - 880 К, состав - $Zn_{0,4}Cd_{0,6}As_2$. Растворимость $CdAs_2$ в $ZnAs_2$ при 730 К составляет 9 мол.%, при 770 К - 11 мол.% и при 820 К - 14 мол.%. Растворимость $ZnAs_2$ в $CdAs_2$ при температуре 730 К составляет 7 моль.% при 770 К - 8 мол.% и при 820 К - 10 мол.%. В твердых растворах на основе $CdAs_2$ с ростом содержания $ZnAs_2$ параметры решетки возрастают, а в твердых растворах на основе $ZnAs_2$ уменьшаются, что характерно для твердых растворов - типа замещения

Зависимости термо-эдс и удельного сопротивления образцов (отожженных при 770 К) от состава в системе $ZnAs_2 - CdAs_2$ приведены в таблице I. Для твердых растворов на основе $ZnAs_2$ характерен положительный знак величины термо-эдс а для твердых растворов на основе $CdAs_2$ - отрицательный.

№№ ПП	СОСТАВ		α_1 мВ/К	ρ ОМ·СМ
	МОЛ.% $CdAs_2$	МОЛ.% $ZnAs_2$		
I.	100	-	-650	8
2.	98	2,0	-670	6
3.	95	5	-680	8
4.	93	7	-690	10
5.	90	10	-710	11
6*	85	15	-860	12
7*	80	20	-800	14
8*	15	85	+400	27
9*	12	88	+600	30
10	10	90	+710	31
11	5	95	+700	28
12	2	98	+680	26
13	-	100	+650	20

* двухфазные образцы

Величины термо-эдс и удельного сопротивления в однофазных образцах возрастают с ростом концентрации как в случае твердых растворов на основе $ZnAs_2$ так и в случае твердых растворов на основе $CdAs_2$. В двухфазных образцах наблюдается

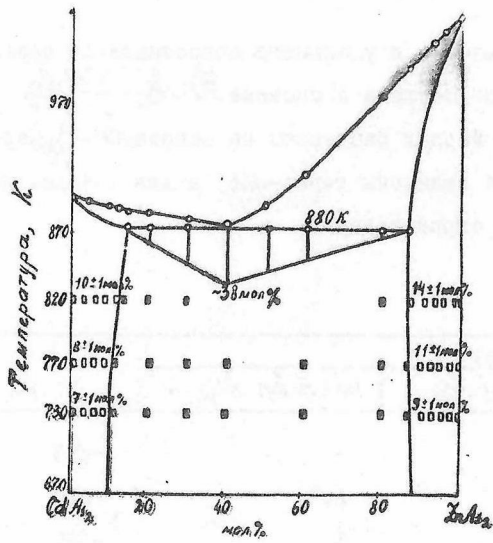


Рис. 3 Диаграмма плавления системы $CdAs_2 - ZnAs_2$

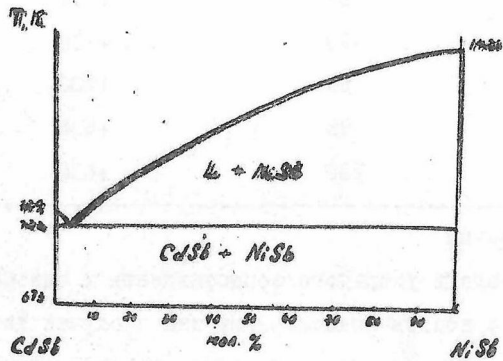


Рис. 4 Диаграмма плавления системы $CdSe - NiSe$

падение величины термоэда и удельного сопротивления. Характер концентрационных зависимостей α и ρ подтверждает данные ДТА, РФА и микроструктурного анализа об ограниченной растворимости диарсенидов кадмия и цинка между собой.

Во второй части главы IV приведены результаты исследования разреза $Cd_{1-x}Se - Ni_{1-x}Sb$ в тройной системе $Cd-As-Ni$. Взаимодействие по разрезу $Cd_{1-x}Se - Ni_{1-x}Sb$ носит эвтектический характер (рис. 4). Эвтектика соответствует сплаву 98 мол.% $Cd_{1-x}Se$ и 2 мол.% $Ni_{1-x}Sb$ и плавится при температуре 720 К. Эвтектика относится к эвтектикам стерженькового (игольчатого) типа.

В пятой главе приведены результаты масс-спектрометрических исследований термического испарения арсенида и висмутида магния*

Синтез Mg_3As_2 был осуществлен нагреванием до 1020 К стехиометрических количеств исходных веществ в плотно закрытых стеклоуглеродных тиглях, помещенных в вакуумированные (10^{-4} Па) кварцевые ампулы. Из-за малого коэффициента диффузии мышьяка в магний процесс синтеза проходил не до конца. Поэтому проводили дополнительный отжиг при 970 К в течение 200 часов. Вещество представляло коричнево-красный порошок, который по данным РФА, представлял собой однофазный Mg_3As_2 .

Масс-спектры в температурном интервале 900-1100 К показали, что насыщенный пар над Mg_3As_2 состоит в основном из атомов магния, молекул As_2 а также незначительного количества молекул As_4 .

Парциальные давления P_{Mg} , P_{As_2} над Mg_3As_2 рассчитывали по формулам:

$$P_{Mg} = k \cdot T_{Mg} + T; \quad P_{As_2} = K \cdot T_{As_2} + T;$$

* Данные получены совместно с сотрудниками ИОНХ АН СССР А.С.Алиханьяном и А.В.Стеблевским

где K - коэффициент чувствительности, который находили при калибровке прибора по Ag и KCl

Уравнения температурной зависимости давления пара компонентом над Mg_3As_2 в интервале 900-1120 К имели вид:

$$\lg P_{Mg} \text{ (атм)} = - \frac{13660 \pm 300}{T} + 8,09 \pm 0,15$$

$$\lg P_{As_2} \text{ (атм)} = - \frac{13660 \pm 350}{T} + 7,62 \pm 0,13$$

Давление P_{Mg} в три раза больше давления P_{As_2} , что свидетельствовало о конгруэнтном характере сублимации арсенида магния

по схеме: $Mg_3As_2 \text{ кр} = 3Mg_{\text{газ}} + As_2 (I_2)$

Дополнительным доказательством конгруэнтной сублимации Mg_3As_2 служило равенство теплот сублимации ($\Delta H_{\text{суб}}$) атомов магния и молекул As_2 , рассчитанное из температурных зависимостей T_{Mg}^+ и T_{As_2} соответственно равным $62,3 \pm 0,8$; $63,6 \pm 1,3$ ккал/моль.

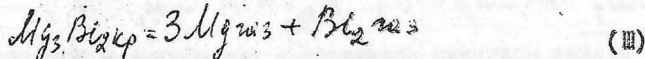
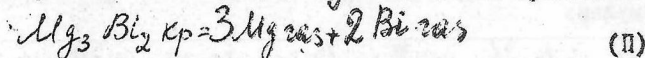
Константа равновесия диссоциации реакции (I) была рассчитана:

$$K_p I = T_{Mg}^3 \cdot T_{As_2} + T^4$$

По температурным зависимостям K_p (десяти экспериментов) методом наименьших квадратов найдена величина теплота реакции диссоциации $\Delta H(\text{дисс}) = 251,9 \pm 1,7$ ккал/моль и определена стандартная теплота образования арсенида магния

$$\Delta H(\text{обр. } Mg_3As_2) = -101,5 \pm 1,7 \text{ ккал/моль}$$

В масс-спектрах насыщенного пара над Mg_3Bi_2 наблюдали ионы Bi^+ и Bi_2^+ и реакцию диссоциации Mg_3Bi_2 можно представить:



Константы равновесия K_p II, K_p III реакций диссоциации (II) и (III)

рассчитывали по формулам:

$$K_p \text{ II} = J_{Mg}^3 + J_{Bi} + T^5; \quad K_p \text{ III} = J_{Mg}^3 + J_{Bi_2} + T^4;$$

Теплоты реакции диссоциации (II) и (III) соответственно равны $-224,9 \pm 2,1$ ккал/моль и $-185,1 \pm 1,7$ ккал/моль. По величинам теплот диссоциации реакций (III), (IV) и значениям теплот образования газообразных Mg , Bi и Bi_2 найдена стандартная теплота образования Mg_3As_2 равная соответственно $-31,2 \pm 2,1$ (по II реакции) и $-31,4 \pm 1,7$ (по реакции III) ккал/моль.

Используя данные масс-спектрометрические исследования состава пара, были выращены монокристаллы Mg_3As_2 методом пересублимации. Процессы выращивания проводили в плотно закрытых графитовых трубах, помещенных в вакуумированные до 10^{-4} Па кварцевые ампулы. Оптимальными режимами роста были температуры зоны испарения 1143K и зоны конденсации - 1103K . Монокристаллы Mg_3As_2 имели вид игл светло-коричневого цвета длиной $2+3\text{мм}$.

В Приложении* приведены результаты исследования анизотропии электрических и термоэлектрических свойств направленно закристаллизованной эвтектики в системе $CdSe - NiSe$. Эвтектическая композиция состава: $98\text{мол.}\% CdSe$ и $2\text{мол.}\% NiSe$ была получена методом направленной зонной перекристаллизацией, при скорости перемещения зоны 3 см/ч , размер игл $NiSe$ в матрице $CdSe$ составлял $20+25\text{ мкм}$. В качестве затравки использовали монокристаллы $CdSe$ ориентированные по направлению $[100]$. Электропроводность и термоэдс были измерены в интервале температур $77-400\text{ K}$ на образцах вырезанных перпендикулярно и параллельно расположению игл $NiSe$. Максимальные значения термоэдс и удельного сопротивления наблюдали в образцах, вырезанных перпендикулярно направлению игл.

* Данные получены совместно с сотрудниками ЧГУ И.И.Родиной и А.А.Анцуповым

Анизотропия термоэде $\Delta\alpha$ в интервале 300-400 К практически не зависит от температуры и достигала 240 мкв/град. На основе эвтектической композиции изготовлены анизотропные термоэлементы, которые были использованы в качестве чувствительных элементов приемника тепловых потоков и измерителя мощности субмиллиметрового и миллиметрового диапазона длин волн. Вольт-ваттная чувствительность элементов составляла 0,3 В/ватт, а инерционность 0,1 сек., что позволяет (особенно учитывая стабильность параметров в температурном интервале 300-400 К) рекомендовать их для использования в ряде теплотрических приборов.

ВЫВОДЫ

1. Методами физико-химического анализа исследована тройная система $Cd-As-Ni$ в области, ограниченной соединениями $CdAs_2$, Cd_3As_2 , $NiAs$, $NiAs_2$. Установлено, что квазибинарными разрезами в системе $Cd-As-Ni$ являются $Cd_3As_2-NiAs_2$ и $Cd-As_2-NiAs_2$. Построены диаграммы этих разрезов. Взаимодействие между $Cd_3As_2-NiAs_2$ и $CdAs_2-NiAs_2$ эвтектического типа, определены тип и координаты эвтектик. Исследовано взаимодействие по разрезу $CdAs_2-NiAs$, приводящее к образованию фаз Cd_3As_2 и $NiAs_2$.
2. Построена диаграмма плавкости части тройной системы $Cd-As-Ni$ в области составов, ограниченной соединениями Cd_3As_2 , $CdAs_2$, $NiAs$, $NiAs_2$. Эту часть тройной диаграммы можно рассматривать как тройную взаимную систему, в которой стабильной является диагональ $Cd_3As_2-NiAs_2$ разделяющая систему на две стабильные тройные системы с простым эвтектическим взаимодействием. В системе $Cd_3As_2-NiAs-NiAs_2$ тройная эвтектика имеет примерный состав: 54 мол.% Cd , 42 мол.% Ni , 4 мол.% As и плавится при температуре 963 К; в системе $CdAs_2-Cd_3As_2-NiAs_2$ примерный состав

тройной эвтектики: 36 мол.% Cd , 62 мол.% As , и 2 мол.% Ni и температура плавления 833 К.

3. Комплексом методом физико-химического анализа (ДТА, РФА, изучением микроструктуры, измерением микротвердости, термо-эдс и электропроводности) изучено взаимодействие между $ZnAs_2$ и $CdAs_2$ в тройной системе $Cd-As-Zn$. Построена диаграмма состояния разреза $CdAs_2 - ZnAs_2$. Взаимодействие между $ZnAs_2$ и $CdAs_2$ эвтектического типа, с образованием ограниченных твердых растворов. Растворимость $CdAs_2$ в $ZnAs_2$ при 730 К составляет 9 мол.%, при 770 К 11 мол.% и при 820 К 14 мол.%. Растворимость $ZnAs_2$ в $CdAs_2$ при температуре 730 К составляет 7 мол.%, при 770 К - 8 мол.% и при 820 К - 10 мол.%. Установлен тип средних растворов.

4. Методами ДТА, РФА и изучением микроструктуры проведено исследование взаимодействия по разрезу $CdSb - NiSb$ в тройной системе $Cd-Sb-Ni$. Взаимодействие между $CdSb$ и $NiSb$ эвтектическое. Эвтектика образуется игольчатого типа, соответствует составу 98 мол.% $CdSb$ и 2 мол.% $NiSb$ и плавится при температуре 720 К.

5. В качестве материала эвтектических композиций со значительной анизотропией электрических и термоэлектрических свойств перспективны двойные эвтектики в системах $CdAs_2 - NiAs_2$ и $CdSb - NiSb$, а также тройная эвтектика в системе $CdAs_2 - NiAs_2 - Cd_3As_2$.

6. Методом направленной зонной перекристаллизацией выращена эвтектическая композиция $CdSb - NiSb$. В интервале температур 77-400 К измерены величины анизотропии термо-эдс и электропроводности. $\Delta \alpha = 240$ мкВ/град и практически не зависит от температуры в интервале температур 300-400 К.

На основе этой эвтектической композиции изготовлен и испытан

анизотропный термоэлемент с величиной вольтваттной чувствительности $E = 0,3$ В/ватт, практически не зависящей от температуры в интервале 300-400 К, что позволяет рекомендовать эвтектическую композицию $Cd_{56}-Ni_{56}$ как материал чувствительных элементов приемников тепловых потоков и измерителей мощности субмиллиметрового и миллиметрового диапазонов.

7. Отработан метод синтеза арсенида магния непосредственным взаимодействием элементов в вакууме в соотношении 3:2. Методами ДТА и РФА проведена идентификация и установлено, что переход $\alpha-Mg_3As_2$ в $\beta-Mg_3As_2$ происходит при 1397 К.

8. Проведены масс-спектрометрические исследования арсенида и висмутида магния и определены его теплоты диссоциации и образования, получены температурные зависимости давлений компонентов насыщенного пара над Mg_3As_2 ; Mg_3Bi_2 . $\Delta H_{(ср. Mg_3As_2)}^{\circ} = -100,9 \pm 1,7$ ккал/моль.
 $\Delta H_{(ср. Mg_3Bi_2)}^{\circ} = -31,2 \pm 2,1$ ккал/моль.

Основные результаты

работы опубликованы в следующих изданиях:

1. М.Сайдуллаева. "Электропроводность и вязкость расплавов антимонида кадмия". Тезисы докл. IV Всесоюзного координационного совещания по полупроводниковым соединениям А^{IV}В^V, стр.32, Ужгород, 1978.

2. М.Сайдуллаева, Р.А.Кариева, М.А.Улугходжаева, С.Назаров, Ш.Махлюнов. "Температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения расплава антимонида кадмия". Изв.АН Тадж.ССР, № 4 (78) стр.80-82, 1980.

3. С.Ф.Маренкин, И.С.Ковалева, М.Сайдуллаева "Взаимодействие в системе $Cd-Ni-As$ ". Изв.АН СССР, Неорган.материалы, т.13, № 4, стр.681, 1982.

4. М.Сайдуллаева, И.С.Ковалева, Ш.Мавлонов. "Физико-химическое исследование тройной системы $Cd-As-Ni$ ". Тезисы докл. У Всесоюзного координационного совещания по полупроводниковым соединениям А^{ПВУ}, стр.5, Душанбе, 1982.

5. С.Ф.Маренкин, М.Сайдуллаева, Р.А.Кариева, Г.Магомедгаджиева, Б.Хусейнов, П.Шеров, М.Я.Улугходжаева "Исследование химического взаимодействия в системе $CdSb-NiSb$ ". Тезисы докл. У Всесоюзного координационного совещания по полупроводниковым соединениям А^{ПВУ} стр.5, Душанбе, 1982.

6. М.Сайдуллаева, П.Шеров, Р.А.Кариева, Б.Хусейнов, С.И.Мансимова "Физико-химическое исследование диаграмм состояния систем $CdAs_2-ZnAs_2$ и $Cd_3As_2-Zn_3As_2$ ". Тезисы докл. У Всесоюзного координационного совещания по полупроводниковым соединениям А^{ПВУ}, стр.5, Душанбе, 1982.

7. А.А.Ащевулов, В.Ф.Пономарев, А.Ф.Семизоров, Т.В.Шейнтман, М. Сайдуллаева, И.М.Раренко, С.Ф.Маренкин "Выращивание, электрические и термоэлектрические свойства эпитаксиальной композиции $CdSb-NiSb$ ". Тезисы докл. У Всесоюзного координационного совещания по полупроводниковым соединениям А^{ПВУ}, стр.37, Душанбе, 1982.

8. А.В.Стеблевский, А.С.Алиханян, В.А.Леонтьева, М.Сайдуллаева "Масс-спектральное исследование термодинамических свойств полупроводниковых соединений А^{ПВУ}". Тезисы докл. У Всесоюзного координационного совещания по полупроводниковым соединениям А^{ПВУ}, стр.72, Душанбе, 1982.

9. С.Ф.Маренкин, М.Сайдуллаева, В.П.Саныгин, И.С.Ковалева. "Физико-химическое исследование взаимодействия в системе $CdSb-NiSb$ ". Изв.АН СССР. Неорган.материалы, № 9, 1982.

302k. 02. BSHX. T. 100