

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи  
УДК 546.3-19(043.3)

экземпляр № 000051 \*

Для служебного пользования  
ФЕСЕНКО Татьяна Николаевна

**СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СВОЙСТВА ФАЗ  
В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ  $\text{CdAs}_2$ ,  $\text{CdGeAs}_2$  и  $\text{GeAs}_2$**

(Специальность 02.00.01 — неорганическая химия)

Автореферат диссертации на соискание  
ученой степени кандидата химических наук

МОСКВА — 1985

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научный руководитель:  
кандидат химических наук **Чернов А. П.**

Официальные оппоненты:  
доктор химических наук **Чурбанов М. Ф.**  
кандидат химических наук **Маренкин С. Ф.**

Ведущая организация: Всесоюзный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ.

Защита состоится «16» декабре 1986 года на заседании специализированного совета К 002.37.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: 117071, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

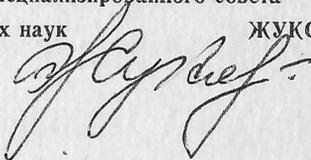
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан «16» декабре 1985 года.

Ученый секретарь специализированного совета

кандидат химических наук

**ЖУКОВ Э. Г.**



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. Все ускоряющиеся темпы развития современной техники, в том числе таких ее разделов как электроника и ИК оптика, требуют для удовлетворения потребностей этих отраслей разработки материалов, обладающих определенным сочетанием свойств: электрических, оптических, механических и термических. Открытый в середине 60-х годов относительно небольшой класс стекол на основе арсенидов и фосфидов элементов активно изучался в течение первых 10 лет после открытия. Было отмечено наличие у этих стекол полупроводниковых свойств, прозрачности в ИК области спектра, относительно высоких температур стеклообразования (300-400°C), что интересно для практических применений. Серьезным сдерживающим моментом в их практическом использовании является низкая стеклообразующая способность. Поэтому целенаправленное изучение арсенидных стекол по созданию базы для их практического использования, а также познание природы этого класса стекол является важным и актуальным.

Цель работы. состояла в развитии структурных представлений об арсенидных стеклах, позволяющих видеть пути расширения этого класса материалов; дальнейшем исследовании стеклообразования в арсенидных системах на основе развитых представлений, изучении физико-химического взаимодействия в указанных системах во взаимосвязи со стеклообразованием, исследовании физических характеристик арсенидных стекол.

Научная новизна. I. Дано дальнейшее развитие структурных представлений об арсенидных стеклах как полимерах на основе цепей гомосвязей атомов мышьяка. Получены новые стекла в ряде арсенидных систем, в том числе в системе  $\text{P1-Ge-As}$ .

2. Исследовано фазовое взаимодействие в системах  $CdGeAs_2-CdAs_2$ ,  $CdGeAs_2-GeAs_2$ ,  $CdAs_2-GeAs_2$ ,  $Tl-CdAs_2$  и  $Tl-GeAs_2$ . Установлен перитектический характер плавления химического соединения  $Cd_2GeAs_4$  при  $615^\circ C$  и его твердофазный распад при  $\sim 575^\circ C$ .

3. Исследовано физико-химическое взаимодействие в части системы  $Fe-Ge-As$ , обогащенной  $As$ . Построены диаграммы состояния сечений:  $FeGe_2-FeAs$ ,  $Ge-FeAs$ ,  $Ge-FeAs_2$ ,  $GeAs-FeAs_2$ ,  $GeAs_2-FeAs_2$  и  $FeAs-GeAs$ . Дана полная триангуляция этой части системы.

4. Построены диаграммы состояния сечений  $Ge-CoAs_2$  и  $Ge-NiAs_2$ .

Выделены три новые фазы:  $Co_3Ge_2As_6$ ,  $Ni_3Ge_2As_6$  и  $Ni_4Ge_7As_8$ .

5. Изучены электропроводность, термоэдс и край оптического поглощения стекол сечения  $Cd_2GeAs_4-TlAs$ . Все стекла этого сечения являются полупроводниками  $n$ -типа.

Практическая ценность. Развита полимерный подход к структуре арсенидных стекол, открывающий пути поиска новых стекол этого класса. Получены новые арсенидные стекла в системах  $CdGeAs_2-TlAs$ ,  $CdAs_2-GeAs_2-TlAs$ ,  $CdAs_2-CdGeAs_2-TlAs$ ,  $CdAs_2-CdGeAs_2-AsI$ ,  $Tl-Ge-As$ . Построены диаграммы состояния систем  $CdGeAs_2-CdAs_2$ ,  $CdAs_2-GeAs_2$  и  $CdGeAs_2-GeAs_2$ . Найдены области раслаивания и составы эвтектик, оказывающие непосредственное влияние на стеклообразование в системе  $Cd-Ge-As$  и устойчивость стекол к кристаллизации. Исследованы ИК спектры арсенидных стекол в широкой частотной области, позволяющие оценить рабочую область длин волн для материалов этого класса.

Автор защищает.

- применимость структурных представлений об арсенидных стеклах как полимеров на основе цепей гомосвязей атомов  $As$  для объяснения стеклообразования в арсенидных системах и поиска новых стекол;
- экспериментальные результаты по изучению стеклообразования в

- арсенидных системах;
- результаты исследования фазового взаимодействия в системах:  $CdGeAs_2$ - $CdAs_2$ ,  $CdGeAs_2-GeAs_2$ ,  $CdAs_2-GeAs_2$ ,  $Tl-GeAs_2$ ,  $Tl-CdAs_2$ ,  $Tl-GeAs_2$ ,  $Fe-Ge-As$ ,  $Ge-CoAs_2$  и  $Ge-NiAs_2$ .
  - экспериментальные данные по свойствам стекол системы  $Cd_2GeAs_4-TlAs$

Апробация работы. Результаты работы докладывались на VIII Всесоюзной конференции по термическому анализу (г.Куйбышев 1982 г.), на IV Всесоюзном совещании "Диаграммы состояния металлических систем" (г.Москва, 1982 г.), на VI Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (г.Киев, 1983 г.), на VI Всесоюзном координационном совещании "Материаловедение полупроводниковых соединений группы  $A^{II}B^IV$ " (г.Камёнец-Подольский, 1984 г.), на Международной конференции "Аморфные полупроводники - '84" (г.Габрово, НРБ, 1984 г.), на ежегодных конференциях ИОНХ АН СССР (1981, 1982 гг.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей и 5 тезисов докладов на конференциях.

Объем работы. Диссертационная работа изложена на 154 страницах машинописного текста, состоит из 6 глав, заключения и выводов, содержит 71 рисунок и 18 таблиц. Список цитируемой литературы включает 95 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование выбора темы, ее актуальность и цель данной работы.

Первая глава носит обзорный характер и содержит 4 подраздела. В подразделе I.1. изложены сведения о стеклообразовании в системах на основе фосфидов, арсенидов, антимонидов и методы их синтеза. В подразделе I.2. представлены диаграммы состояния систем на основе

фосфидов и арсенидов, в которых обнаружено стеклообразование. Особо выделен разрез  $CdGeAs_2-CdAs_2$ , сведения о диаграмме состояния которого противоречивы (Борщевский А.С., Роенков Н.Д. Диаграмма состояния системы  $Cd-Ge-As$ . Ж. неорганич. химии, 1969, т.24, № 8, с.2253-2258; Mikkelsen J.O., Hong Jr<sup>†</sup> and H.Y.-P.  $Cd_2GeAs_4$ : a new ternary phase in  $Cd-Ge-As$  system. Mat. Res. Bull., 1974, v.9, N 9, pp.1209-1218). Здесь обнаружено химическое соединение  $Cd_2GeAs_4$ , которое при повторном нагреве распадается на две исходные фазы, что противоречит указанию о конгруэнтном характере его плавления. Приведенный в одной из отмеченных выше работ вид диаграммы состояния также не согласуется с этим утверждением. В I.3 даны структуры кристаллических  $CdGeAs_2$ ,  $CdAs_2$ ,  $GeAs_2$ ,  $Cd_2GeAs_4$  и структурные модели аморфных фаз на их основе. Отмечено, что наиболее общей является модель строения арсенидных стекол, где за основу структуры предложено взять цепи атомов As (Чернов А.П. О возможном строении некоторых стекол с позиции общей химии. В сб. докладов совещания "Аморфные полупроводники '74", Райнгарсбрунн, ГДР, 1974, с.205-208), (рис.1а,б,г). Эта модель является единственным структурным, хотя и гипотетическим представлением, которое позволяет целенаправленно искать новые области стеклообразования, в частности, в арсенидных системах. В I.4 рассмотрены процессы кристаллизации стекол и физико-химические свойства (химическая устойчивость, вязкость, упругие свойства, температура стеклования, оптические и электрические свойства).

Во второй главе описаны методики получения и исследования образцов. Все образцы были синтезированы в вакуированных ( $\sim 10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах во вращающихся электропечах (максимальная температура нагрева  $900^\circ C$ ). Охлаждение расплавов проводили или медленно

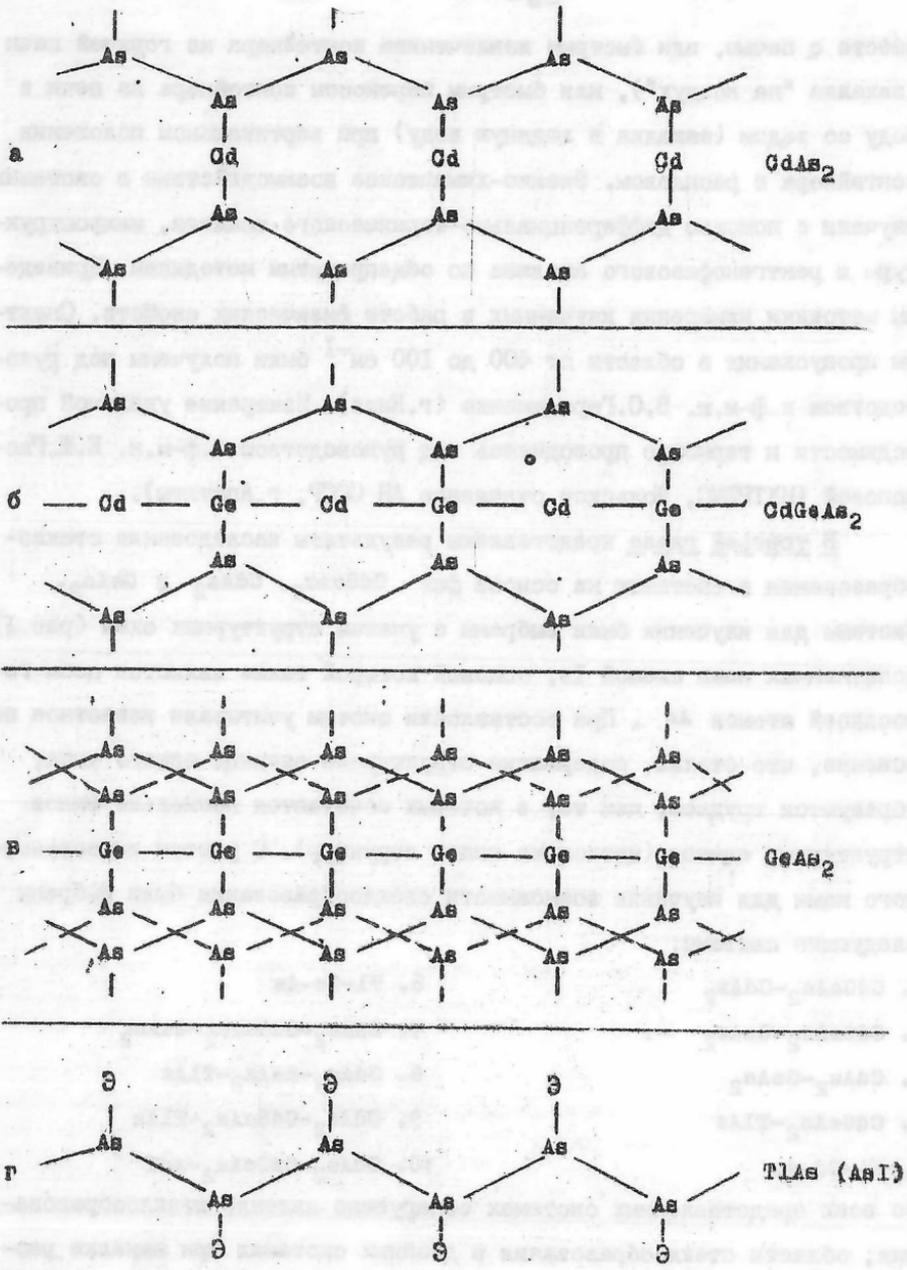


Рис. I. Схемы структур.

вместе с печью, или быстрым извлечением контейнера из горячей печи (закалка "на воздух"), или быстрым переносом контейнера из печи в воду со льдом (закалка в ледяную воду) при вертикальном положении контейнера с расплавом. Физико-химическое взаимодействие в системах изучали с помощью дифференциально-термического анализа, микроструктуры и рентгенофазового анализа по общепринятым методикам. Приведены методики измерения изученных в работе физических свойств. Спектры пропускания в области от 400 до 100 см<sup>-1</sup> были получены под руководством к.ф.-м.н. В.С.Герасименко (г.Киев). Измерение удельной проводимости и термоэдс проводились под руководством к.ф.-м.н. Е.М.Распоповой (ИХТРАМС, Кольское отделение АН СССР, г.Апатиты).

В третьей главе представлены результаты исследования стеклообразования в системах на основе фаз  $CdGeAs_2$ ,  $CdAs_2$  и  $GeAs_2$ . Системы для изучения были выбраны с учетом структурных схем (рис.Г) дополненных нами схемой Iв, основой которой также являются цепи гомосвязей атомов As. При составлении систем учитывали известное положение, что стекла, содержащие структурные единицы одного типа, образуются труднее, чем те, в которых сочетаются несколько типов структурных единиц (несколько типов структур). С учетом вышесказанного нами для изучения возможности стеклообразования были выбраны следующие системы:

- |                      |                             |
|----------------------|-----------------------------|
| 1. $CdGeAs_2-CdAs_2$ | 6. Tl-Ge-As                 |
| 2. $CdGeAs_2-GeAs_2$ | 7. $CdAs_2-CdGeAs_2-GeAs_2$ |
| 3. $CdAs_2-GeAs_2$   | 8. $CdAs_2-GeAs_2-TlAs$     |
| 4. $CdGeAs_2-TlAs$   | 9. $CdAs_2-CdGeAs_2-TlAs$   |
| 5. Tl-Cd-As          | 10. $CdAs_2-CdGeAs_2-AsI$   |

Во всех представленных системах обнаружено явление стеклообразования; области стеклообразования в двойных системах при закалке расплавов в ледяную воду даны на рис.2. Идея об образовании цепей ато-

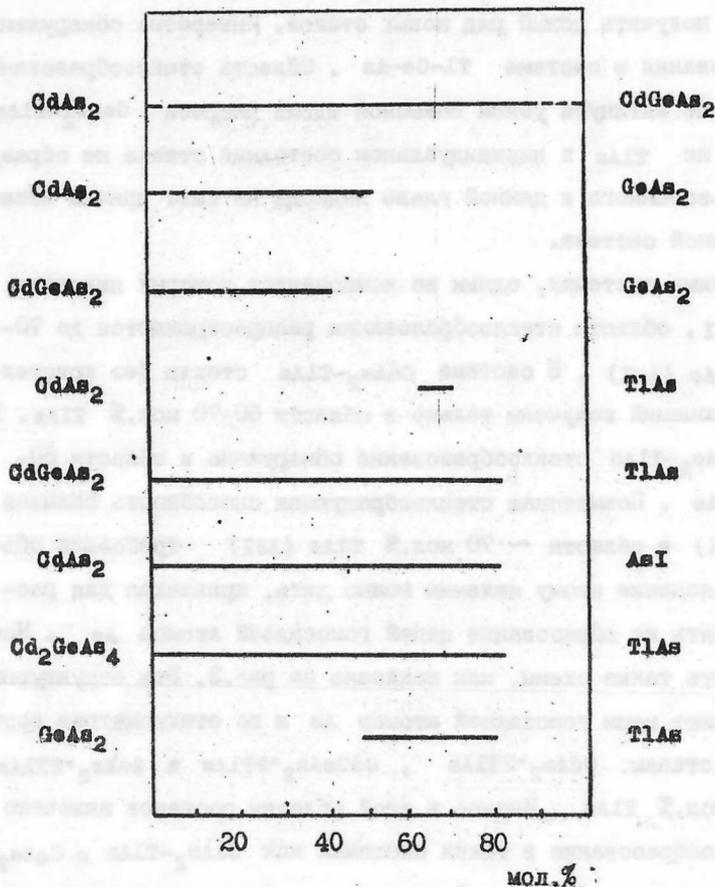


Рис.2. Области стеклообразования (в режиме закалки в ледяной воде);

- стекла, полученные в ампулах диаметром 6-8 мм,
- стекла, полученные в ампулах диаметром 2 мм.

мов мышьяка в арсенидных стеклах оказалась плодотворной и позволила не только объяснить стеклообразование в ранее уже известных системах, но и получить целый ряд новых стекол. Интересно обнаружение стеклообразования в системе  $Tl-Ge-As$ . Область стеклообразования в этой системе вытянута узкой полоской вдоль разреза  $GeAs_2-TlAs$ . Ни  $GeAs_2$ , ни  $TlAs$  в индивидуальном состоянии стекла не образуют и без использованного в данной главе подхода не было причин искать стекла в данной системе.

В двойных системах, одним из компонентов которых являются  $TlAs$  или  $AsI$ , области стеклообразования распространяются до 70-80 мол.%  $TlAs$  ( $AsI$ ). В системе  $CdAs_2-TlAs$  стекла без кристаллических включений получены только в области 60-70 мол.%  $TlAs$ . В системе  $GeAs_2-TlAs$  стеклообразование обнаружено в области 50-80 мол.%  $TlAs$ . Повышенная стеклообразующая способность сплавов с  $TlAs$  ( $AsI$ ) в области  $\sim 70$  мол.%  $TlAs$  ( $AsI$ ) требовала объяснения. Объяснение этому явлению можно дать, привлекая для рассмотрения опять же образование цепей гомосвязей атомов  $As$ . Можно представить такие схемы, как показано на рис.3. Эти структурные схемы сохраняют цепи гомосвязей атомов  $As$  и по стехиометрии соответствуют составам:  $CdAs_2 \cdot 2TlAs$ ,  $CdGeAs_2 \cdot 2TlAs$  и  $GeAs_2 \cdot 2TlAs$  т.е. 66,67 мол.%  $TlAs$ . Именно в этой области составов замечено лучшее стеклообразование в таких системах как  $GeAs_2-TlAs$  и  $CdAs_2-TlAs$ . До составов отмеченной выше стехиометрии сохраняется устойчивое стеклообразование в системах  $CdGeAs_2-TlAs$ ,  $CdAs_2-AsI$ ,  $Cd_2GeAs_4-TlAs$ , а далее начинается резкое понижение стеклообразующей способности. Видимо, структуры, соответствующие рис.1г, в стекле не реализуются, а значительные области стеклообразования в системах с  $TlAs$  ( $AsI$ ) обязаны образованию структур, показанных на рис.3. Структурные схемы рис.3 выделяют не пространственно-развет-

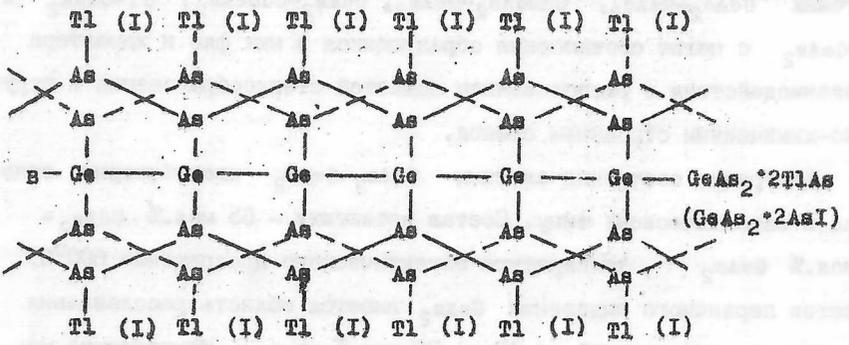
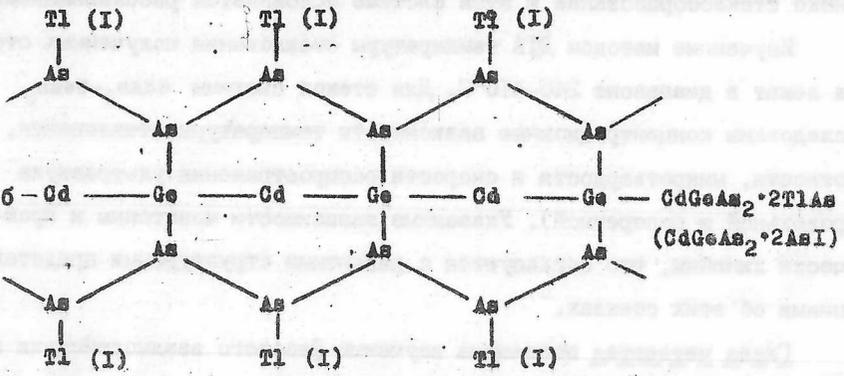
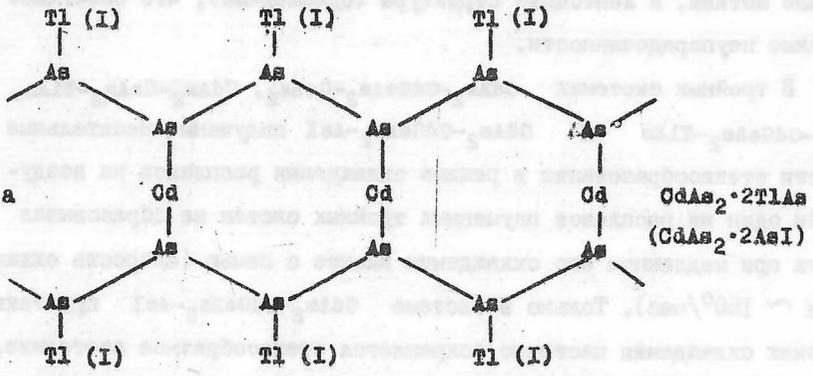


Рис.3. Схемы структур.

ленные мотивы, а ленточные структуры (одномерные), что облегчает создание неупорядоченности.

В тройных системах  $\text{CdAs}_2\text{-CdGeAs}_2\text{-GeAs}_2$ ,  $\text{CdAs}_2\text{-GeAs}_2\text{-TlAs}$ ,  $\text{CdAs}_2\text{-CdGeAs}_2\text{-TlAs}$  и  $\text{CdAs}_2\text{-CdGeAs}_2\text{-AsI}$  получены значительные области стеклообразования в режиме охлаждения расплавов на воздухе. Ни один из расплавов изученных тройных систем не образовывал стекла при медленном его охлаждении вместе с печью (скорость охлаждения  $\sim 150^\circ/\text{час}$ ). Только в системе  $\text{CdAs}_2\text{-CdGeAs}_2\text{-AsI}$  при таких условиях охлаждения частично сохраняется стеклообразное состояние, однако стеклообразование в этой системе осложняется расслаиванием.

Изученные методом ДТА температуры стеклования полученных стекол лежат в диапазоне  $245\text{-}410^\circ\text{C}$ . Для стекол системы  $\text{CdAs}_2\text{-GeAs}_2$  исследованы концентрационные зависимости температуры стеклования, плотности, микротвердости и скорости распространения ультразвука (продольной и поперечной). Указанные зависимости монотонны и практически линейны, что согласуется с развитыми структурными представлениями об этих стеклах.

Глава четвертая посвящена изучению фазового взаимодействия в системах  $\text{CdAs}_2\text{-GeAs}_2$ ,  $\text{CdGeAs}_2\text{-GeAs}_2$ ,  $\text{CdAs}_2\text{-CdGeAs}_2$ ,  $\text{Tl-CdAs}_2$  и  $\text{Tl-GeAs}_2$  с целью соотнесения образующихся в них фаз и характеристик взаимодействия с расположением областей стеклообразования и структурно-химическим строением стекол.

Диаграмма состояния системы  $\text{CdAs}_2\text{-GeAs}_2$  квазибинарна, относится к эвтектическому типу. Состав эвтектики - 65 мол.%  $\text{CdAs}_2$  + 35 мол.%  $\text{GeAs}_2$ , температура эвтектического превращения  $600^\circ\text{C}$ . На ветви первичного выделения  $\text{GeAs}_2$  имеется область расслаивания в интервале концентраций от 49 до 82 мол.%  $\text{GeAs}_2$ , температура мотектического превращения  $540^\circ\text{C}$ .

Диаграмма состояния системы  $\text{CdGeAs}_2\text{-GeAs}_2$  квазибинарна,

эвтектического типа, состав эвтектики 20 мол.%  $\text{GeAs}_2$  + 80 мол.%  $\text{CdGeAs}_2$ . температура эвтектического превращения  $650^\circ\text{C}$ . На ветви первичного выделения  $\text{GeAs}_2$  имеется область расслаивания в интервале от 33 до 82 мол.%  $\text{GeAs}_2$  с температурой монотектического превращения  $690^\circ\text{C}$ .

Построены две диаграммы состояния системы  $\text{CdGeAs}_2\text{-CdAs}_2$  - метастабильная и стабильная. Метастабильная диаграмма состояния системы  $\text{CdGeAs}_2\text{-CdAs}_2$  построена на основе данных ДТА закаленных образцов (стекол) и представлена на рис. 4а. Она практически совпадает с данными, представленными в работе Борщевского А. С. и Роевкова Н.Д. Стабильная диаграмма состояния системы  $\text{CdGeAs}_2\text{-CdAs}_2$  построена при физико-химическом изучении сплавов, отожженных при температурах  $590\text{-}610^\circ\text{C}$  и медленно охлажденных до комнатной температуры (рис. 4б). В системе образуется ранее известная из литературы фаза  $\text{Cd}_2\text{GeAs}_4$ , характер плавления которой, существование ее в интервале температур и твердофазный распад установлены нами.  $\text{Cd}_2\text{GeAs}_4$  перитектически разлагается при температуре  $615^\circ\text{C}$ , по схеме  $\text{Cd}_2\text{GeAs}_4 \rightarrow \text{CdGeAs}_2 + \text{L}$ ; твердофазный распад  $\text{Cd}_2\text{GeAs}_4$  происходит при  $\sim 575^\circ\text{C}$ . Взаимодействие между  $\text{Cd}_2\text{GeAs}_4$  и  $\text{CdAs}_2$  эвтектическое. Температура эвтектического превращения  $580^\circ\text{C}$ . Очевидно, наблюдаемый твердофазный распад  $\text{Cd}_2\text{GeAs}_4$ , близость температуры этого распада к эвтектическому превращению, а также наличие метастабильной диаграммы состояния привели авторов отмеченных ранее работ к противоречивым результатам относительно вида диаграммы состояния системы  $\text{CdGeAs}_2\text{-CdAs}_2$ .

Диаграммы плавокости систем  $\text{Tl-CdAs}_2$  и  $\text{Tl-GeAs}_2$  квазибинарны, эвтектического типа, новых фаз на разрезах не образуется. В области 10-45 мол.%  $\text{CdAs}_2$  в системе  $\text{Tl-CdAs}_2$  наблюдается расслаивание, температура монотектического взаимодействия  $415^\circ\text{C}$ . В системе  $\text{Tl-GeAs}_2$  эвтектическая точка находится вблизи  $\text{Tl}$ , температура эвтек-

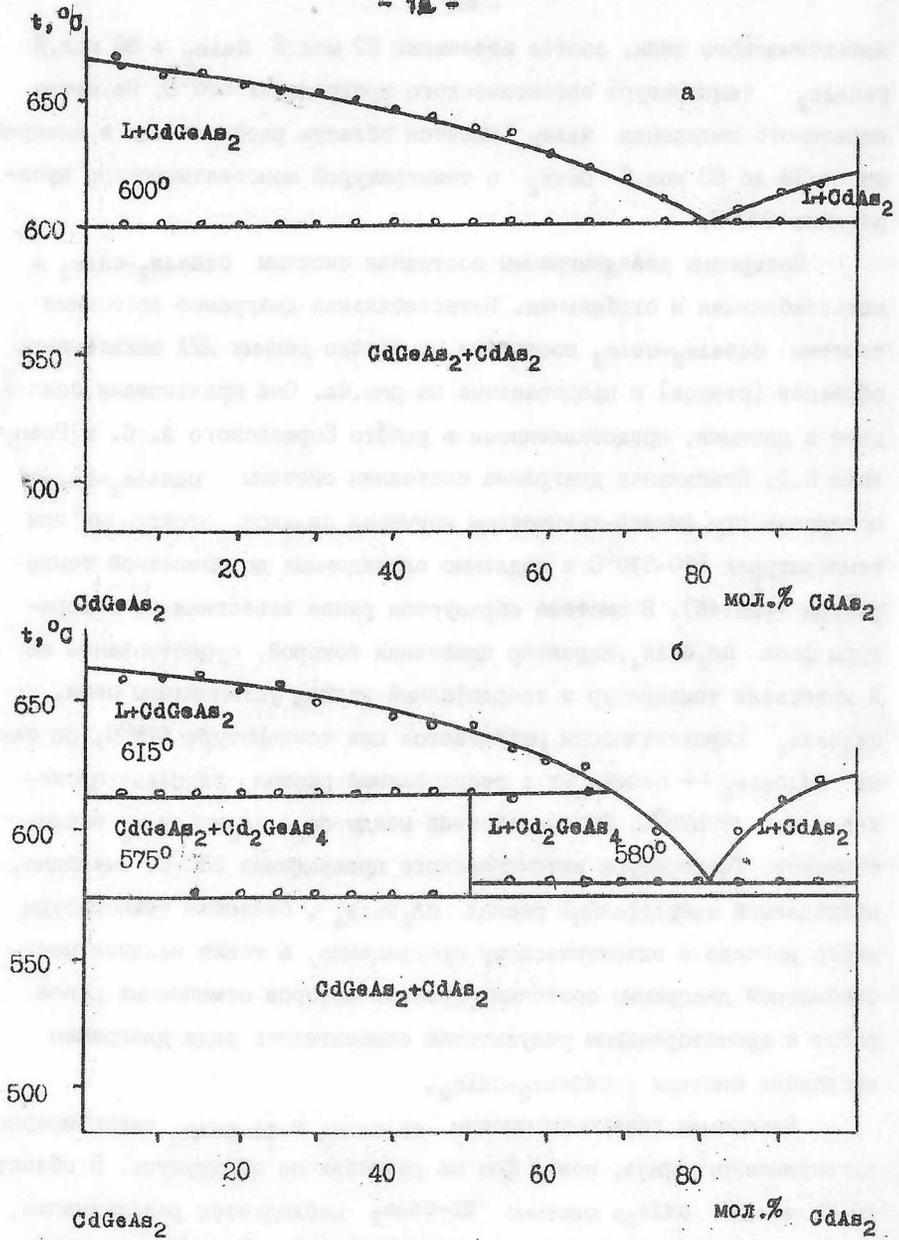


Рис. 4. Диаграммы состояния разреза  $\text{CdGeAs}_2$ - $\text{CdAs}_2$ :

а - метастабильная

б - стабильная.

тического превращения  $225^{\circ}\text{C}$ . В этой системе имеется область расствора (от 77 до 95 ат. %  $\text{Tl}$ ), температура монотектического превращения  $\sim 450^{\circ}\text{C}$ . Оба сечения выделяют в соответствующих тройных системах частные тройные системы:  $\text{Tl}-\text{CdAs}_2-\text{As}$  и  $\text{Tl}-\text{GeAs}_2-\text{As}$ , в которых расположены области стеклообразования. Отсутствие новых фаз на разрезах  $\text{CdAs}_2-\text{GeAs}_2$ ,  $\text{CdGeAs}_2-\text{GeAs}_2$ ;  $\text{Tl}-\text{CdAs}_2$ ,  $\text{Tl}-\text{GeAs}_2$ , в частной системе  $\text{Tl}-\text{CdAs}_2-\text{As}$ , вероятное отсутствие тройных фаз также в частной системе  $\text{Tl}-\text{GeAs}_2-\text{As}$  и наличие только перитектически разлагающейся фазы  $\text{Cd}_2\text{GeAs}_4$  на разрезе  $\text{CdAs}_2-\text{CdGeAs}_2$  приводят нас к заключению, что объяснение стеклообразованию в изученных системах на основе характера фазового взаимодействия в них удовлетворительно дать невозможно. Развитые ранее представления о возможном строении стекол в изученных системах не противоречат характеру физико-химического взаимодействия в них.

В пятой главе изучена возможность введения в арсенидные стекла  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  при частичной замене ими  $\text{Cd}^{\text{II}}$  на примере стекла состава  $\text{CdGeAs}_2$ . Поскольку системы типа  $\text{Fe}(\text{Co}, \text{Ni})-\text{Ge}-\text{As}$  практически не изучены, не известны образующиеся в них фазы, которые могли бы оказать влияние на стеклообразование, предварительно исследовано фазовое взаимодействие в части системы  $\text{Fe}-\text{Ge}-\text{As}$  обогащенной  $\text{As}$  и  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ , а также по разрезам  $\text{Ge}-\text{M}^{\text{II}}\text{As}_2$  ( $\text{M}^{\text{II}}-\text{Co}, \text{Ni}$ ). Фазы, образующиеся в указанных системах, могут представлять и самостоятельный интерес для дальнейшего изучения.

Физико-химическое изучение системы  $\text{Fe}-\text{Ge}-\text{As}$  было ограничено частной системой  $\text{Ge}-\text{FeGe}_2-\text{FeAs}-\text{As}$  и проведено по разрезам:  $\text{FeGe}_2-\text{FeAs}$ ,  $\text{Ge}-\text{FeAs}$ ,  $\text{Ge}-\text{FeAs}_2$ ,  $\text{GeAs}-\text{FeAs}_2$ ,  $\text{GeAs}-\text{FeAs}_2$  и  $\text{FeAs}-\text{GeAs}$ . Пять первых разрезов являются квазибинарными сечениями  $\text{Fe}-\text{Ge}-\text{As}$ , все они эвтектического типа, в каждом из них имеются области расствора, новых фаз ни в одном из разрезов не об-

наружено. Сечение  $\text{GeAs}-\text{FeAs}$  является неквазибинарным. Квазибинарные разрезы разбивают систему  $\text{Ge}-\text{FeGe}_2-\text{FeAs}_2-\text{As}$  на пять частных тройных систем и дают полную ее триангуляцию.

Для того, чтобы проследить насколько близок или, наоборот, насколько отличается характер фазового взаимодействия в системах  $\text{M}^{\text{II}}-\text{Ge}-\text{As}$  в области состава  $\text{M}^{\text{II}}\text{GeAs}_2$  ( $\text{M}^{\text{II}}-\text{Fe,Co,Ni}$ ), были исследованы диаграммы состояния разрезов  $\text{Ge}-\text{CoAs}_2$  и  $\text{Ge}-\text{NiAs}_2$ .

В системе  $\text{Ge}-\text{CoAs}_2$  образуется одно инконгруэнтно плавящееся соединение состава  $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{As}_6$ . Это соединение разлагается перитектически при температуре  $770^\circ\text{C}$  по схеме  $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{As}_6 \rightarrow \text{L} + \text{CoAs}_2$  (рис. 5а). На диаграмме состояния  $\text{Ge}-\text{CoAs}_2$  со стороны  $\text{Ge}$  имеется небольшая область расслаивания с температурой монотектического взаимодействия  $780^\circ\text{C}$ .  $\text{Ge}$  и  $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{As}_6$  взаимодействуют эвтектически, температура эвтектического превращения  $740^\circ\text{C}$ . Разрез  $\text{Ge}-\text{CoAs}_2$  представляет собой квазибинарное сечение тройной системы  $\text{Co}-\text{Ge}-\text{As}$ .

В системе  $\text{Ge}-\text{NiAs}_2$  образуются две новые фазы - конгруэнтно плавящееся химическое соединение состава  $\text{Ni}_4\text{Ge}_7\text{As}_8$  с температурой плавления  $710^\circ\text{C}$  и инконгруэнтно плавящееся соединение  $\text{Ni}_3\text{Ge}_2\text{As}_6$ , перитектически разлагающееся при  $775^\circ\text{C}$  по схеме  $\text{Ni}_3\text{Ge}_2\text{As}_6 \rightarrow \text{L} + \text{NiAs}_2$  (рис. 5б).  $\text{Ni}_4\text{Ge}_7\text{As}_8$  и  $\text{Ni}_3\text{Ge}_2\text{As}_6$  взаимодействуют по эвтектической схеме, состав эвтектики 45 мол.%  $\text{NiAs}_2$  55 ат.%  $\text{Ge}$ , температура эвтектического превращения  $680^\circ\text{C}$ . Взаимодействие  $\text{Ge}$  и  $\text{Ni}_4\text{Ge}_7\text{As}_8$  также эвтектическое; на ветви первичного выделения  $\text{Ge}$  имеется область расслаивания с монотектическим превращением при  $840^\circ\text{C}$ . На ветви первичного выделения  $\text{NiAs}_2$  также обнаружена область расслаивания с температурой монотектического превращения  $825^\circ\text{C}$ . Разрез  $\text{Ge}-\text{NiAs}_2$  является квазибинарным сечением тройной системы  $\text{Ni}-\text{Ge}-\text{As}$ .

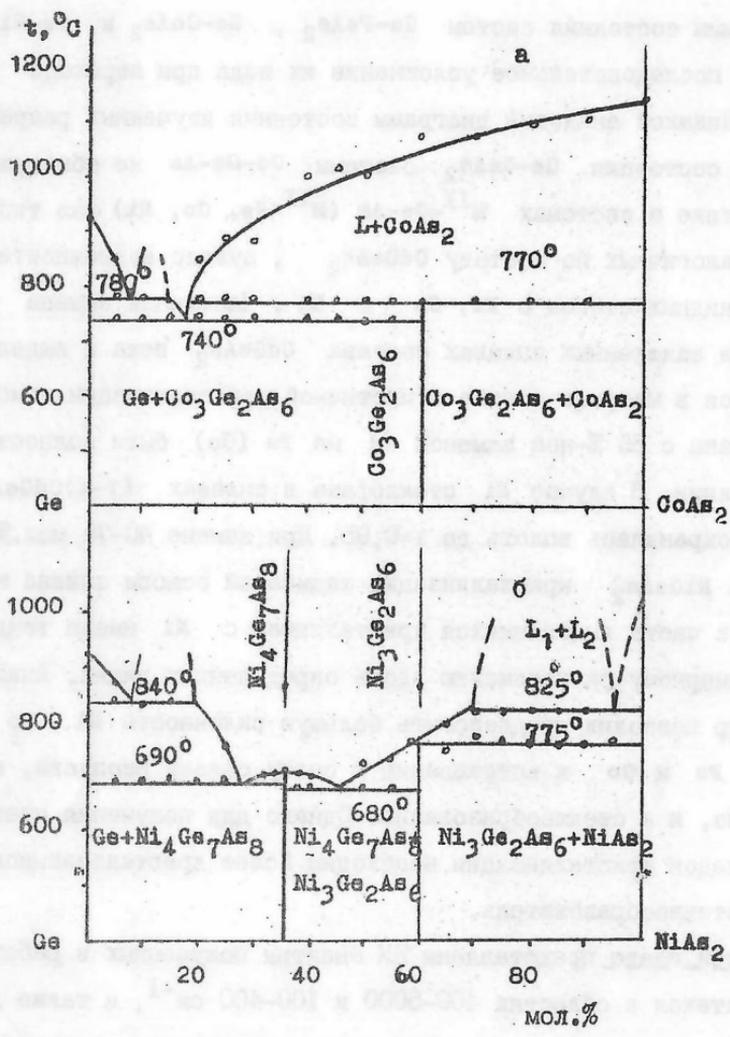


Рис.5. Диаграммы состояния систем:

а - Ge-CoAs<sub>2</sub>;

б - Ge-NiAs<sub>2</sub>.

Диаграммы состояния систем  $\text{Ge-FeAs}_2$ ,  $\text{Ge-CoAs}_2$  и  $\text{Ge-NiAs}_2$  обнаруживают последовательное усложнение их вида при переходе  $\text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$ . Никакой аналогии диаграммы состояния изученных разрезов с диаграммой состояния  $\text{Ge-CdAs}_2$  системы  $\text{Cd-Ge-As}$  не обнаружено.

Отсутствие в системах  $\text{M}^{\text{II}}\text{-Ge-As}$  ( $\text{M}^{\text{II}}\text{-Fe, Co, Ni}$ ) фаз типа  $\text{M}^{\text{II}}\text{GeAs}_2$ , аналогичных по составу  $\text{CdGeAs}_2$ , сужало возможности получения арсенидных стекол с  $\text{Fe, Co}$  и  $\text{Ni}$ . Частичная замена  $\text{Cd}$  на  $\text{Fe}$  ( $\text{Co}$ ) в закаленных сплавах состава  $\text{CdGeAs}_2$  вела к выделению кристаллов в матрице стекла и частичной кристаллизации самой матрицы. Сплавы с 50 %-ной заменой  $\text{Cd}$  на  $\text{Fe}$  ( $\text{Co}$ ) были полностью кристаллическими. В случае  $\text{Ni}$  стеклофаза в сплавах  $(1-x)\text{CdGeAs}_2 + x\text{NiGeAs}_2$  сохранялась вплоть до  $x=0,95$ . При замене 40-75 мол. %  $\text{CdGeAs}_2$  на  $\text{NiGeAs}_2$  кристаллизации кадмиевой основы сплава не обнаружено, а часть выделяющихся кристалликов с  $\text{Ni}$  имела тенденцию к закономерному расположению вдоль определенных линий. Анализ микроструктур позволил предположить большую склонность  $\text{Ni}$  по сравнению с  $\text{Fe}$  и  $\text{Co}$  к встраиванию в сетку связей расплава, а, следовательно, и к стеклообразованию. Однако для получения стекол с  $\text{Ni}$  без следов кристаллизации необходим более кристаллизационно устойчивый стеклообразователь.

В шестой главе представлены ИК спектры полученных в работе арсенидных стекол в областях 400-5000 и 100-400  $\text{cm}^{-1}$ , а также данные по электропроводности, термоэдс и краю оптического поглощения стекол системы  $\text{Cd}_2\text{GeAs}_4\text{-TlAs}$ .

Полосы поглощения арсенидных стекол в области 3400 и 1600  $\text{cm}^{-1}$  были обязаны колебаниям  $\text{OH-}$  групп и  $\text{H}_2\text{O}$ , соответственно. Полосы поглощения в области 1200-400  $\text{cm}^{-1}$  обусловлены главным образом наличием оксида  $\text{As}$ . После очистки стекол от кислорода полосы поглощения в этой части спектра частично или полностью устранялись.

В области  $100-400 \text{ см}^{-1}$  характерные особенности спектра были выражены очень слабо, введение  $\text{Tl}$  в стекла приводило к еще большему сглаживанию этих особенностей (полос поглощения). Немногочисленность, слабость и размытость пиков поглощения в этой части спектра не позволили получить значительной структурной информации. Положение полос поглощения и их изменение при изменении состава стекла обсуждены в рамках развитых структурных представлений.

Электрофизические свойства арсенидных стекол изучены нами на примере стекол сечения  $\text{Cd}_2\text{GeAs}_4\text{-TlAs}$ , проходящего через область стеклообразования системы  $\text{CdGeAs}_2\text{-CdAs}_2\text{-TlAs}$ . Удельная электропроводность ( $\sigma$ ) стекол в зависимости от состава при  $23^\circ\text{C}$  изменяется от  $3 \cdot 10^{-6}$  до  $6 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$ . Температурная зависимость  $\sigma$  имеет экспоненциальный характер с энергией активации от 0,65 до 0,3 эВ. При увеличении концентрации  $\text{TlAs}$  край оптического поглощения сдвигается в сторону малых энергий. Энергия активации ( $E_\sigma$ ) равна приблизительно половине ширины запрещенной зоны при 0 К. По данным термоэдс все стекла сечения являются полупроводниками  $n$ -типа. В стеклах с концентрацией  $\text{TlAs} < 20, \text{ мол. \%}$  происходит перераспределение участия электронов и дырок в проводимости, т.е. изменяется положение уровня Ферми относительно краев зон, что создает принципиальную возможность использования этих стекол для создания  $p$ - $n$  переходов.

Образцы арсенидных стекол, полученные при выполнении данной работы, испытаны в Научно-исследовательском институте технического стекла. Показано, что по своим оптическим, термическим и механическим свойствам разработанные стекла могут быть использованы для специальных применений.

## ВЫВОДЫ

- I. Исследованы области стеклообразования в системах:  $CdGeAs_2-CdAs_2$ ,  $CdGeAs_2-GeAs_2$ ,  $CdAs_2-GeAs_2$ ,  $CdGeAs_2-TlAs$ ,  $Tl-Cd-As$ ,  $Tl-Ge-As$ ,  $CdAs_2-CdGeAs_2-GeAs_2$ ,  $CdAs_2-GeAs_2-TlAs$ ,  $CdAs_2-CdGeAs_2-TlAs$ ,  $CdAs_2-CdGeAs_2-AsI$ . Указаны границы стеклообразования при различных режимах охлаждения расплавов.
2. Дано дальнейшее развитие структурных представлений об арсенидных стеклах как полимерах на основе цепей гомосвязей атомов As, что позволило объяснить повышенную стеклообразующую способность сплавов состава  $CdAs_2 \cdot 2TlAs$ ,  $CdGeAs_2 \cdot 2TlAs$  и  $GeAs_2 \cdot 2TlAs$ .
3. Исследованы температура стеклования, микротвердость, скорость распространения ультразвука в некоторых арсенидных стеклах, отмечен монотонный ход их изменения.
4. Построены диаграммы состояния разрезов  $CdGeAs_2-CdAs_2$  (стабильная и метастабильная),  $CdGeAs_2-GeAs_2$ ,  $CdAs_2-GeAs_2$ ,  $Tl-CdAs_2$  и  $Tl-GeAs_2$ . Подтверждено существование химического соединения  $Cd_2GeAs_4$ . Показано, что оно перитектически разлагается при  $615^\circ C$  и подвергается твердофазному распаду при  $\sim 575^\circ C$ .
5. Методами физико-химического анализа исследована часть системы  $Fe-Ge-As$ , обогащенной As. Построены диаграммы состояния сечений:  $FeGe_2-FeAs$ ,  $Ge-FeAs$ ,  $Ge-FeAs_2$ ,  $GeAs-FeAs_2$ ,  $GeAs_2-FeAs_2$  и  $FeAs-GeAs$ , из которых первые пять являются квазибинарными сечениями системы. Для всех сечений характерно расслаивание, новых фаз не обнаружено. Дана полная триангуляция исследованной части системы.
6. Построены диаграммы состояния сечений  $Ge-CoAs_2$  и  $Ge-NiAs_2$ . Выделены три новые фазы:  $Co_3Ge_2As_6$ ,  $Ni_4Ge_2As_6$  и  $Ni_4Ge_7As_8$ .  $Ni_4Ge_7As_8$  плавится конгруэнтно при  $710^\circ C$ ;  $Co_3Ge_2As_6$  и  $Ni_3Ge_2As_6$  перитектически разлагаются при температурах  $770$  и  $775^\circ C$ , соответственно. При последовательном переходе по сечениям  $Ge-$

$FeAs_2$   $Ge-CoAs_2$   $Ge-NiAs_2$  усложняется вид их диаграмм состояния и увеличивается количество образующихся в них фаз.

7. При частичной замене  $Cd$  на  $Fe$ ,  $Co$  или  $Ni$  в сплаве состава  $CdGeAs_2$  отмечена особая роль  $Ni$  в процессе стеклообразования, выразившаяся в закономерном расположении кристаллов, включающих  $Ni$ , в стеклообразной матрице.

8. Исследованы ИК спектры арсенидных стекол в области  $5000-100\text{см}^{-1}$ . Показано, что в интервале  $5000-400\text{ см}^{-1}$  полосы поглощения обусловлены примесями кислорода и  $H_2O$  (ОН-групп). В области  $400-100\text{ см}^{-1}$  найдены собственные полосы поглощения, интенсивность и положение которых не противоречит представлениям об арсенидных стеклах как полимерах на основе цепей атомов  $As$ .

9. Изучены электропроводность, термоэдс и край оптического поглощения стекол сечения  $Cd_2GeAs_4-TlAs$ . Показано, что все стекла имеют  $n$ -тип проводимости. Стекла с малым содержанием  $TlAs$  ( $< 20$  мол.%) с температурой изменяют положение уровня Ферми относительно середины запрещенной зоны.

10. Результаты физико-химических исследований были положены в основу разработки технологии арсенидных стекол.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Чернов А.П., Калинин В.Т., Фесенко Т.Н., Ольховский В.И. Фазовое взаимодействие в системе  $Fe-Ge-As$ . Ж. неорганической химии, 1981, т.26, вып. II, с.3074-3077.
2. Чернов А.П., Фесенко Т.Н., Ольховский В.И., Калинин В.Т. Фазовое взаимодействие и стеклообразование в системе  $Tl-Cd-As$ . Ж. неорганической химии, 1981, т.26 вып. II, с.3070-3073.
3. Чернов А.П., Калинин В.Т., Фесенко Т.Н., Ольховский В.И. Физико-химическое взаимодействие в системе  $Fe-Ge-As$  по данным дифференциального термического анализа, ДТА и микроструктуры.

- Тез. докл. на VIII Всесоюзн. конференции по ТА, 1982, Куйбышев, с.109.
4. Чернов А.П., Фесенко Т.Н., Ольховский В.И., Калинин В.Т. Диаграммы состояния квазибинарных сечений системы  $\text{Fe-Ge-As}$ . Тез. докл. на IV Всесоюзн. совещании "Диаграммы состояния металлических систем", 1982, Москва, с.129.
5. Чернов А.П., Ковалева Е.В., Фесенко Т.Н., Ольховский В.И., Калинин В.Т. Физико-химическое взаимодействие в системах  $\text{Ge-MAs}_2$  ( $M - \text{Fe, Co, Ni}$ ) и оценка стеклообразующей способности сплавов состава  $\text{MGeAs}_2$ . Ж. неорганич. химии, 1983, т.28, вып.6, с.1551-1556.
6. Чернов А.П., Фесенко Т.Н., Ольховский В.И., Калинин В.Т. Стеклообразование в системе  $\text{Cd-Ge-As}$  по сечениям  $\text{CdAs}_2\text{-GeAs}_2$  и  $\text{CdGeAs}_2\text{-GeAs}_2$ . Ж. неорганич. химии, 1983, т.28, вып.12, с.3150-3153.
7. Чернов А.П., Фесенко Т.Н., Ольховский В.И., Федоров В.А. Физико-химическое взаимодействие и стеклообразование в системе  $\text{Cd-Ge-As}$ . Тез. докл. на VI Всесоюзн. совещании по физико-химическому анализу, 1983, Киев, с.168.
8. Чернов А.П., Фесенко Т.Н., Ольховский В.И., Калинин В.Т. Физико-химическое взаимодействие и стеклообразование в системе  $\text{Cd-Ge-As}$  по сечению  $\text{CdGeAs}_2\text{-CdAs}_2$ . Ж. неорганич. химии, 1984, том.29, вып.1, с.210-213.
9. Чернов А.П., Фесенко Т.Н., Ольховский В.И., Федоров В.А. Стеклообразование на основе  $\text{CdAs}_2$  и фазовое взаимодействие в системах  $\text{CdAs}_2\text{-CdGeAs}_2$  и  $\text{CdAs}_2\text{-GeAs}_2$ . Тез. докл. на VI Всесоюзном координационном совещании "Материаловедение полупроводниковых соединений группы  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$ ", 1984, Каменец-Подольский, с.51.

10. Чернов А.П., Федоров В.А., Фесенко Т.Н., Ольховский В.И.  
Стеклообразование в арсенидных системах Тез. докл. на Междунар.  
конференции "Аморфные полупроводники - '84", 1984, Габрово НРБ.  
с.124.
11. Razvorova E.M., Kalinnikov V.T., Lyubovskaya T.N., Chernov A.P.  
Fesenko T.N. Glass-formation and some properties of the  
 $(\text{Cd}_2\text{GeAs}_4)_{1-x}(\text{TlAs})_x$  system, Phys. Stat. Sol. (a), 1984, 81,  
pp.139-145.
12. Чернов А.П., Фесенко Т.Н., Ольховский В.И., Калинин В.Т.  
Физико-химическое взаимодействие и стеклообразование в системах  
 $\text{CdAs}_2\text{-FeAs}_2$  и  $\text{CdAs}_2\text{-As-Tl}$ . Тез. докл. на У Всесоюзном  
координационном совещании по полупроводниковым соединениям  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$ ,  
1982, Душанбе, с.56 (Для служебного пользования).

*Фесенко*