

УЖГОРОДСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

**ПЕТРУШОВА Ольга Вікторівна**

**СКЛОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ КАДМІЙ-МИШ'ЯК**

02.00.01 — неорганічна хімія

**Автореферат**

**дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук**

Ужгород — 1994

Дисертація є рукопис.

Робота виконана на кафедрах  
хімії твердого тіла та напівпровідників та фізики напівпровідників  
Ужгородського державного університету

Наукові керівники: к.х.н., доцент Семрад О.О.;  
Лауреат Державної премії, доктор  
фіз.-мат. н., проф. Туряниця І.Д.

Офіційні опоненти: д.х.н. Головей М.І.  
д.х.н. Полтавцев Ю.Г.

Провідна організація: Волинський державний університет  
ім. Л.Українки, м.Луцьк

Захист дисертації відбудеться "10" 03 1994 р.  
о 15<sup>00</sup> год. в аудиторії № 87 на засіданні спеціалізованої ради  
К.15.01.02 в Ужгородському державному університеті  
(294000 м.Ужгород, вул. Підгірна, 46).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Ужгородського  
державного університету (вул. Крамлівська, 9).

Автореферат розісланий "9" 02 1994 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради

(М.В.Поторій)

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00777865 (1)

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Практичне застосування оксидних, халькогенідних та металічних стекол в сучасній техніці постійно стимулює розвиток матеріалознавства некристалічних твердих тіл. Були створені склоподібні та аморфні матеріали із своєрідним комплексом фізико-хімічних властивостей, у ряду випадків перевищуючи властивості кристалів. Разом з тим в науковій літературі відсутній єдиний підхід, який описує умови склоутворення, формування структури, можливості керувати різними характеристиками некристалічних твердих тіл. Такі дослідження проводились на різних етапах розвитку для кожного класу стекол. Ці дані узагальнені в аналітичних оглядах та монографіях. Матеріали, які займають проміжкове положення між напівпровідниковими халькогенідними та металічними стеклами, практично не досліджувалися. Інформація про фізико-хімічні властивості цих матеріалів дозволила не тільки встановити відмінні особливості кожного класу стекол, але і сформулювати загальні принципи взаємозв'язку "структура-властивість" некристалічних твердих матеріалів.

З цієї точки зору до числа цікавих матеріалів відносяться сполуки системи  $A^{II}-B^V$ , зокрема, система кадмій-миш'як.

Дослідження хімічної взаємодії, кристалохімічних особливостей сполук, які утворюються в системі кадмій-миш'як, присвячено немало публікацій. Значний внесок в розробку фізико-хімічних основ матеріалознавства цієї групи речовин внесла школа В.Б.Лазарева. Сполуки, які утворюються в системі кадмій-миш'як, аналогічно халькогенідам, характеризуються переважно ковалентним типом зв'язку. Поряд з цим, для кристалічних структур характерна тетраедрична координація фрагментів ґратки. Середнє координаційне число  $\bar{Z} = 4$  значно перевищує середнє координаційне число халькогенідів  $\bar{Z} = 2,4$ . За цієї ознаки сплави системи кадмій-миш'як ближче до металів, ніж до халькогенідів.

Досліджування склоутворення у ковалентних сполуках з високим координативним числом дозволить заповнити прогалину між халькогенідами та металічними стеклами та виділити групу "перенапружених" напівпровідникових стекел в самостійну. Зміст перенапруженості зводиться до того, що замість природньо-варіаційного близького порядку, який має місце у халькогенідах, в цих стеклах буде формуватися примусово-варіаційний близький порядок з сильною деформацією структурних одиниць різного типу в залежності від складу та перенапружок хімічного зв'язку.

Традиційні напівпровідникові стекла часто не є оптимальними за своїми властивостями. Це стосується низьких значень термо-е.р.с. та складності реалізації  $n$ -типу провідності, та інше. Отримання в аморфному стані перенапружених матеріалів з сильною металізацією зв'язку у випадку  $Sd_3As_2$  та наявності аніон-аніонного зв'язку може оприяти реалізації своєрідного комплексу фізико-хімічних властивостей, що є великим резервом матеріалів для нової техніки.

Метою роботи є проведення комплексу досліджень, направлених на встановлення області склоутворення, вивчення особливостей формування близького порядку структури, ступеня термічної стійкості оплавів в системі кадмій-миш'як, встановлення взаємозв'язку їх структури та фізико-хімічних властивостей.

З врахуванням стану питання і у відповідності з метою досліджень в роботі розв'язуються наступні задачі:

- встановити взаємозв'язок структури сполук, особливостей діаграми стабільної та метастабільної рівноваги із склоутворюючою здібністю; побудувати  $T-T$ -діаграми; визначити критичні швидкості гарту розплавів для одержання склоподібного стану; розробити оптимальні технологічні режими синтезу стекел;
- визначити параметри близького порядку структури стекел, особливості її гарту та можливості трансформації;

- дослідити кінетику ізотермічної та неізотермічної кристалізації, провести кількісний аналіз активаційних параметрів термічної стійкості стекол;
- провести аналіз ролі хімічного розупорядкування у крайньому поглинанні, електропровідності, пружних властивостей.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що в роботі вперше систематично досліджено взаємозв'язок умов отримання стекол, формування близького порядку структури, термічної стійкості та фізико-хімічних властивостей перенапружених склоподібних напівпрівідників в системі кадмій-миш'як.

Найбільш важливими результатами є такі:

- Вперше для сполук  $Cd_3As_2$ ,  $CdAs_2$  та їх сплавів побудовані Т-Т-діаграми, які дозволяють визначити критичні швидкості охолодження для отримання склоподібного стану. Визначено області склоутворення для критичних швидкостей охолодження  $10^2$  та  $10^4$  К/с.
- Встановлено, що збільшення склоутворюючої здібності при переході від  $Cd_3As_2$  до  $CdAs_2$  обумовлено спільною дією таких структурно-хімічних факторів: утворенням глибоких евтектик, виникненням метастабільних станів, наявністю аніонної підґратки з координаційним числом 2.
- Близький порядок нерівноважних сплавів може формуватися як структурними одиницями бінарної сполуки-склоутворювача, так і "квазі-евтектичною" мікронеоднорідною структурою, яка містить в собі структурні одиниці вихідних компонентів та бінарних сполук-склоутворювачів.
- Визначені величини енергій активації зародкоутворення та росту кристалів дозволяють класифікувати стекла в системі кадмій-миш'як як термічно стійкі матеріали.
- Перехід від кристала до скла супроводжується зменшенням питомого опору, ширини псевдозабороженої зони, що попередньо обумовля-

но розмітям краю дозволених зон та наявності локалізованого стану в псевдозабороненій зоні.

Наукова та практична цінність. Розроблені фізико-хімічні основи одержання стекол та аморфних шарів, дані про близький порядок структури і природу термічної стійкості дозволяють розширити можливості застосування цих матеріалів в ролі датчиків магнетопору та приймачів для виміру теплового потоку, одержання р- та n-типу провідності в склах та тонких плівках в різних тонкоплівкових структурах елементів мікроелектроніки.

Володіючи значною величиною фактора акустооптичної якості ( $M_2=555 \text{ с}^3 \text{ кг}^{-1}$ ), низькими швидкостями розповсюдження ультразвуку ( $v=3393 \text{ м/с}$ ), прозорістю в широкій області ІЧ-спектра, скла та аморфні шари на основі  $\text{SbAs}_2$  є перспективними для використання їх як активних елементів акустооптичних модуляторів та дефлекторів лазерного випромінювання.

На захист виносяться наступні положення:

- Результати розрахунків діаграм час-температура-перетворення (Т-Т) для сплавів в системі кадмій-миш'як. Критичні швидкості охолодження сплавів  $\text{SbAs}_2$  складають  $10^3-10^4 \text{ К/с}$ , а для сплавів  $\text{SbAs}_2$  -  $10^2 \text{ К/с}$ . Збільшення питомої склоутворюючої здібності від 0,085 до 0,148 при переході від  $\text{Sb}_3\text{As}_2$  до  $\text{SbAs}_2$  обумовлено сумісною дією таких структурно-хімічних факторів: створенням аніон-аніонної підґратки з координаційним числом 2, наявністю глибоких евтектик, виникненням метастабільного стану, який супроводжується пониженням температури.

В системі  $\text{Sb-As}$  при швидкостях гарту  $10^2 \text{ К/с}$  область склоутворення лежить в межах 55-70 мол. %  $\text{As}$ , а границя аморфізації - 40-100 мол. %  $\text{As}$ .

- Змінюючи хімічний склад та умови гарту розплавів, можна одержати

некристалічні матеріали з різним характером близького порядку у вигляді неупорядкованої сітки, основна структурна одиниця якої складається з двох взаємопроникливих тетраедрів (центрованого атомом кадмія з оточенням із 4-х атомів миш'яку та центрованого атомом миш'яка з оточенням з двох атомів кадмію та двох атомів миш'яку); а також у вигляді "квазіевтектичної" мікрогетерогенної структури з різним внеском та деформацією структурних одиниць з односторонніх атомів і бінарних структурних одиниць типу  $\mathcal{L}$  - і  $\beta$ - $\text{CdAs}_2$ .

- Кінетика кристалізації визначається енергіями активації зародкоутворення та росту кристалів, які залежать від складу. Найбільш стійкими є сплави  $\text{Cd}_{33}\text{As}_{67}$ , для яких енергія активації складає значення 6,12 кДж/моль. Ізотермічна кристалізація стекол відповідає рівнянню Джонсона-Мейла-Аврамі з показником  $n = 2$ , який свідчить про зародження та одночасовий ріст кристалів, починаючи з поверхні.
- Відмінність оптичних, електричних та термоелектричних властивостей стекол від кристалів, головним чином, обумовлена розмиттям країв дозволених зон та наявністю локалізованих станів у забороненій зоні. Особливості на температурних залежностях провідності та термо-е.р.с. зумовлені релаксаційними процесами.
- Зміна  $C_p$  при збільшенні температури вище  $T_g$  супроводжується стрибкоподібно.

В даній роботі узагальнені результати досліджень, виконаних автором за період з 1985 до 1993 року на кафедрах хімії твердого тіла та напівпровідників і фізики напівпровідників Лаврородського державного університету та є складовою частиною теми науково-дослідницького плану України "Розробка та фундаментальні дослідження

овладних напівпровідників з метою створення нових матеріалів для елементів систем оптичної обробки інформації", Програми ДКНТ СРСР, затвердженої постановою № 291 від ЗІ.12.86, а також теми "Термодинаміка процесу оклоутворення" - конкурс Мінвузу України, наказ № 78 від 21.03.91.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на конференціях та нарадах:

Республіканській конференції "Перспективи использования физико-химического анализа для разработки технологических процессов и методов аналитического контроля химического и фармацевтического производств", Перм, 1985;

Науковій конференції співробітників Інституту загальної та неорганічної хімії АН СРСР, Москва, 1986;

Республіканській конференції "Естественные науки - народному хозяйству", Перм, 1988;

Міжвузівській конференції "Исследования молодых ученых в области химии и биологии", УШ Октябрьские чтения, Перм, 1988;

IV Республіканській конференції молодих вчених-хіміків "Закономерности химических реакций с участием твердых тел", Минск, 1988;

УП науковій конференції молодих вчених-хіміків Сибіру та Уралу "Химия и экология", Иркутск, 1989;

Республіканській конференції "Физические процессы при регистрации голограмм в регистрирующих средах на основе полимерных полупроводников", Київ, 1987;

УШ науковій конференції молодих вчених-хіміків Іркутського університету, Иркутск, 1990;

Науковій конференції молодих вчених Московського держуніверситету ім. М.В.Ломоносова, Москва, 1990;

Науково-практичній конференції молодих вчених Кошицького університету, Кошице, ЧСР, 1990;

- III науковій конференції молодих вчених-хіміків, Донецьк, 1991;
- XVIII Міжвузівський конференції молодих вчених "Современные проблемы по физической химии", Ленінград, 1991;
- Всесоюзному семінарі "Структурные превращения и релаксационные явления в некристаллических твердых телах", Тбілісі, 1991;
- УІІ Всесоюзній нараді з фізико-хімічного аналізу, Саратов, 1991;
- II Всесоюзній конференції з фізики склоподібних твердих тіл, Рига, 1991;
- Республіканській конференції з неорганічної хімії, Київ, 1992;
- Українській конференції "Фізика и технология тонких пленок сложных полупроводников", Ужгород, 1992;
- Міжнародній конференції по розчинності, Москва, 1992;
- Міжнародній конференції з аморфних металічних матеріалів, Чехо-Словачія, 1992;
- I Українській конференції молодих вчених та спеціалістів "Фізика та хімія складних напівпровідникових матеріалів", Ужгород, 1992;
- Міжнародній конференції з фізики та технології тонких плівок", Ів.-Франківськ, 1993;

Щорічних наукових конференціях молодих вчених та професорсько-викладацького складу УжДУ за період з 1985 до 1993 рр.

Публікації. По матеріалам дисертації опубліковано 18 робіт.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку літератури, додатка. Дисертація викладена на 181 стор. машинописного тексту, містить 45 малюнків та 24 таблиці. У списку цитованої літератури 150 найменувань.

#### ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі формулюється та обґрунтовується мета роботи, наукове та практичне значення результатів, представлені основні положення, що захищаються; викладено короткий зміст дисертаційної роботи.

В першому розділі дається аналіз літературних даних про характер фізико-хімічної взаємодії в системі Cd-As, описана кристалічна структура сполук, які утворюються, приведені їх фізико-хімічні властивості. Враховуючи той факт, що система Cd-As та сполуки  $Cd_3As_2$  і  $CdAs_2$  досліджені достатньо широко, головну увагу в огляді ми звертали на властивості та особливості, які можуть стати головними в процесі некристалічного затвердіння.

До їх числа відносяться:

- складність фазової діаграми, яка полягає в утворенні декількох сполук, поліморфних перетворень в них;
- генетичний зв'язок діаграм стабільної та метастабільної рівноваг.

Діаграма метастабільної рівноваги може бути побудована продовженням відповідних ліній стабільної рівноваги в метастабільну область; сполука  $CdAs_2$  в умовах метастабільної рівноваги має

$\beta$  - модифікації;

- структура та властивості сполук  $Cd_3As_2$  і  $CdAs_2$  в значній мірі обумовлені відмінністю хімічного зв'язку в них. Сполука  $Cd_3As_2$  - валентна. В сполуці  $CdAs_2$  утворюється аніон-аніонний зв'язок, стимулюючий створення ланцюжковості в аніонній підгратці. Ріст тетрагонального викривлення в структурі сполук групи  $A^{\text{II}}-B^{\text{V}}$  приводить до зменшення їх стабільності.

В другому розділі показано, що стекла в системі Cd-As, маючи переважно ковалентний тип зв'язку та високе координаційне число ( $Z = 4,0$ ), складають виключення в класифікації некристалічних тіл по Філіпсу і відносяться до групи перенапружених аморфних тіл. Аналізуються структурно-хімічні фактори, які сприяють аморфізації. Питома склуотворююча здібність вводиться як величина  $\frac{\bar{n}}{Z} \cdot \bar{k}$ , де  $\bar{n} = \sum z_1 f_1$  - середнє головне квантове число,  $\bar{k}$  - число зв'язків, віднесене до числа атомів в структурній одиниці,  $\bar{z} = \sum z_1 f_1$  - середній заряд ядра,  $f_1$  - атомна частка хімічного елемента. Питома

склоутворююча здібність ополуки  $\text{Ca}_3\text{As}_2$  складає величину 0,087 і лежить за межами ополук-оплоутворювачів та в аморфному стані може бути одержана у вигляді плівок.

Сполука  $\text{CaAs}_2$  відноситься до числа ополук склоутворювачів ( $\frac{H \cdot K}{z} = 0,148$ ) та в склоподібному стані одержується при швидкостях гарту не менше 100 К/с.

Друга група факторів, сприятливих аморфізації, зумовлена створенням аніонної підґратки у  $\text{CaAs}_2$  з координаційним числом 2, наявністю глибоких евтектик ( $\text{CaAs}_2\text{-As}$ ) та виникненням метастабільної рівноваги з дальшим пониженням температури ліквідуса на 100 К.

У другому параграфі приведені результати розрахунків критичних швидкостей охолодження (КШО), визначені границі склоутворення в системі  $\text{Ca-As}$ . Кінетика утворення скла з переохолоджуваних розплавів зв'язана з подавленням процесу кристалізації. КШО оцінювалася по класичній теорії зародження та росту кристалів з використанням підходу Ульмана, який полягає у побудові T-T-діаграм (time-temperature-transformation).

Відомо, що для частки закристалізованої частини об'єму  $x$  за час  $\tau$  справедливий вираз Джонсона-Мейла-Аврамі:

$$x = \frac{1}{3} \pi I U^3 \tau^4, \quad (1)$$

де  $I$  - швидкість зародкоутворення,  $U$  - швидкість росту зародків.

Якщо припустити, що зародок має сферичну форму та кінетичний бар'єр їх утворення близький до потенціального бар'єру близької течії, тоді швидкість флуктуаційного зародження може задаватися виразом:

$$I = \frac{nRT}{3\pi a_0^3 \eta} \exp\left(-\frac{16\pi a_0^3}{3RT^3} \cdot \frac{\Delta H_m T_m^4}{\Delta T^2}\right), \quad (2)$$

а швидкість росту для нормального механізму запишеться у вигляді:

$$U = -\frac{RT}{3\pi a_0^2 \eta} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m \Delta T}{RT_m}\right)\right], \quad (3)$$

де  $n$  - кількість атомів в одиниці об'єму,  $R$  - газова постійна,  $v_0$  - елементарне переміщення поверхні розділу кристал-скло,  $\Delta H_m$  - ентальпія плавлення,  $\alpha$  - константа,  $T_m$  - температура плавлення,  $\Delta T_m = T_m - T$  - переохолодження рідини,  $\eta$  - в'язкість неасоційованої рідини із сферичними частинками діаметру  $a_0$ .

Вивчення кінетики зародкоутворення показало, що максимум його стаціонарної частоти реалізується поблизу температури осклоутворення розплаву. Внаслідок великої в'язкості початковий етап процесу часто характеризується періодом нестационарності. Процес нестационарного зародкоутворення характеризується частотою  $I$  та часом запізнювання  $\tau_0$ . Для обрахунку часу запізнювання використовується вираз

$$\tau_0 = \frac{27 \eta v_0 n_A}{16 \alpha^3} \cdot \frac{T^2 \cdot \Delta T^2 a^3 \eta n^{4/3}}{\Delta H_m T_m^4}, \quad (4)$$

де  $n_*$  - кількість атомів в критичному зародку ( $n_* = \sqrt[3]{5k_B T / v_m^{2/3} \sigma}$ )<sup>6</sup>, де  $v_m$  - об'єм одної молекули. Вихідні дані та результати розрахунків для сполук  $Sb_3As_2$  та  $SbAs_2$  приведені в таблиці I та на мал. I.

Таблиця I

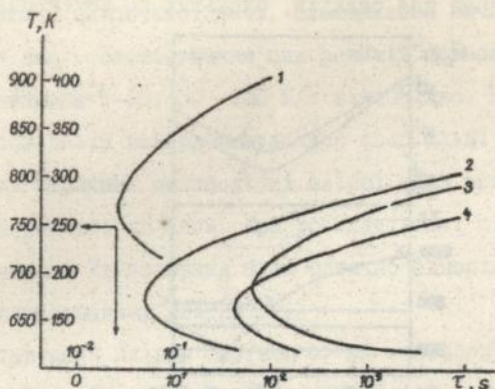
Вихідні дані та результати розрахунків критичних швидкостей охолодження для осклоування оплавів системи кадмій-миш'як

Склад	$T_m$ , К	$T_g$ , К	$\Delta H_m$ , кДж/моль	$A \cdot 10^{10}$ , мксм	$Q_{н.с.}$ , К/с
$Sb_3As_2$	993	450	74,1	8,7	10160
$SbAs_2$	894	562	35,2	8,7	37,0

По значенням координат екстремуму діаграми T-T-T визначені критичні швидкості охолодження розплавів по формулі:

$$Q = \Delta T_{min} / \tau_{min}. \quad (5)$$

Результати розрахунків показують, що для одержання скла  $Sb_3As_2$  потрібні швидкості  $10^3$ - $10^4$  К/с, які неможливо реалізувати звичайно



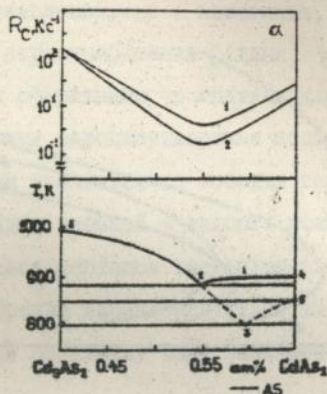
Мал. I. T-T-T-діаграми для сплавів системи Cd-As у випадку нестационарного зародження: 1 -  $Cd_3As_2$ , 2 -  $Cd_3As_2-CdAs_2$ , 3 -  $CdAs_2$ , 4 -  $CdAs_2-As$ .

технологією одержання стекол в евакуйованих кварцевих ампулах.

Розплав  $CdAs_2$  характеризується порівняно низькою швидкістю гарту, що співпадає з величиною швидкості гарту, оціненою з аналізу структурно-хімічних особливостей цієї сполуки.

В системі Cd-As спостерігається метастабільна рівновага. Додільно перевірити, як зменшення температури ліквідуса за рахунок метастабільності впливає на величину критичної швидкості охолодження. З цієї метою досліджувалися сплави системи Cd-As в межах 40-80 ат. % As. В умовах стабільної рівноваги в цій області сплавів утворюється сполука  $CdAs_2$ , яка конгруентно плавиться при температурі 894 К. Взаємодія  $Cd_3As_2$  та  $CdAs_2$  носить еутектичний характер при температурі 883 К. В частковій системі  $CdAs_2-As$  утворюється евтектика, яка відповідає складу 67,7 ат. % As та 32,3 ат. % Cd з температурою плавлення 893 К. Склад метастабільної евтектики не співпадає із складом ні одної із стабільних евтектик. Аналіз ре-

зультатів розрахунків критичних швидкостей охолодження в умовах стабільної та метастабільної рівноваги показує, що мінімальна швидкість охолодження характерна для складів, близьких до евтектичних (мал.2).



Мал. 2. Критичні швидкості охолодження сплавів системи Cd-As :

- а) у випадку стабільної (1) та метастабільної (2) рівноваг;
- б) часткова діаграма  $Cd_3As_2-CdAs_2$  :  
 1,2 -  $Cd_3As_2-CdAs_2$ ; 3 - метастабільна евтектика;  
 4 -  $CdAs_2$ ; 5 -  $Cd_3As_2-As$ ; 6 -  $Cd_3As_2$ .

При цьому величина КШО, ймовірно, обумовлена в основному збільшенням в'язкості за рахунок "глибини" лінії ліквідуса, який утворюється в умовах стабільної рівноваги. В рамках даного наближення роль метастабільності проявляється тільки в незначному зменшенні КШО, область легко аморфізованих сплавів практично однакова як у випадку стабільної так і метастабільної рівноваг.

Синтез сплавів системи Cd-As проводили з елементарних компонентів кадмію та мш'яку. Кадмій попередньо чистили двократною вакуумною сублимацією у контейнерах з молибденового скла з послідовною зонною очисткою у кварцевих ампулах.

Стекля потрiбних складiв отримували вакуумною плавкою в кварцевих ампулах вихiдних компонентiв, взятих у вiдповiдних спiввiдношен-

нях. Гартування розплавів проводилося від температури 600 К в трьох режимах: режимі виключеної печі, охолодження на повітрі, охолодження ампули у воді. Застосування цих режимів дозволило реалізувати швидкості закалки 5-10, 50, 200 К/с відповідно. В окремих випадках для гарту розплавів використовувалися спеціальні тонкостінні кварцеві ампули. Отримані склоподібні взірці мали металічний блиск та характерний раковистий злом. При розгляданні під мікроскопом у відбитому світлі їх поверхня була оптично однорідна як у звичайному, так і у поляризованому світлі.

Для отримання плівок системи Cd-Az застосовували методи дискретного термічного випаровування (ДТВ) та імпульсного лазерного наплення (ЛН) в вакуумі, для чого використовували установки, які змонтовані на основі вакуумних постів ВВП-4 та ВВП-5 відповідно. У випадку застосування метода ДТВ вихідні взірці сплавів системи Cd-Az розтиралися у порошок, який калібрувався по розмірам частинок, для випаровування відбиралася фракція із середніми розмірами частинок 60-100 мкм. Подача порошку у танталовий прямонакальний випаровувач проводилася за допомогою вібродозатору. Температура випаровувача  $T_v$  підбиралася експериментально з умов швидкого вибухоподібного випаровування падаючої крупинки та складає 1973 К для всіх складів. Для структурних досліджень наплення плівок проводилося на свіжі осколки монокристалів KCl. Температура підкладок варіювалася в межах 293+523 К.

У випадку застосування методу ЛН параметри випаровувача лазерного випромінювання складали: густина потужності  $\xi \approx 5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>, тривалість імпульса  $\tau_i \approx 1$  нс, довжина хвилі  $\lambda = 1,06$  мкм. В оптичному тракті установки ЛН використовувалася довгофокусна лінза та скануючий пристрій. Сканування пліви фокусування по плоскій поверхні мішені взірця системи Cd-Az здійснювалося з швидкістю  $\sim 3$  мм/с при частоті слідування імпульсів  $f = 2$  Гц.

Плівкові взірці змінного складу в частковій системі  $\text{Cd}_3\text{As}_2\text{-CdAs}_2$  за допомогою метода ДТВ отримували випаровуванням суміші порошків  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ,  $\text{CdAs}_2$  у розрахункових співвідношеннях, які дозволяють напилити плівки проміжкових складів:  $\text{Cd}_{50}\text{As}_{50}$ ,  $\text{Cd}_{55}\text{As}_{45}$ ,  $\text{Cd}_{40}\text{As}_{60}$ . Для отримання плівок з вмістом As більш як 67 ат. % використовувалися синтезовані сплави  $\text{Cd}_{30}\text{As}_{70}$  та  $\text{Cd}_{25}\text{As}_{75}$ . При отриманні некристалічних матеріалів у досліджуваній системі з швидкістю 200 К/с область склоутворення лежить в межах 55-70 ат. % As, що знаходиться в задовільному погодженні з розрахунками КШО на основі Т-Т-діаграм.

Комплексним дослідженням встановлені основні фізико-хімічні параметри стекел, які показані в таблиці 2.

Аналіз концентраційних залежностей цих параметрів дозволяє сцинити роль тетраедричних структурних одиниць та часткового упорядкування в області стехіометричної сполуки  $\text{CdAs}_2$ .

Стекла системи  $\text{Ca-As}$  за своїми параметрами близькі до інших тетраедричних стекел. Для них характерно виконання правила Каузмана,  $T_g = 2/3 T_m$  - кореляційна залежність  $T_g$  від середньої енергії атомізації  $H_g$ , релаксаційна природа розм'ягчення. Енергія активації в'язкої течії, яка визначена по залежності  $T_g$  від швидкості нагріву (у методі ДСК) складає 61,62 кДж/моль. Залежність температури кристалізації від дисперсності свідчить про поверхневий характер кристалізації та обмеження застосування правила Грубі для визначення схильності до кристалізації.

Часто застосовують критерій оцінки стійкості або її величини кристалізаційної здатності (КЗ), який запропонований Грубі. В цьому критерії КЗ характеризується величинами інтервалу температури розм'ягчення і початку кристалізації  $T_m - T_g$ , а також  $T_m - T_k$ : 
$$\text{КЗ} = \frac{T_m - T_g}{T_m - T_k}$$
. Дані про кристалізаційну здатність стекел системи кадмій-миш'як коливаються в межах 0,23-0,28 в залежності

Таблиця 2.

Основні фізико-хімічні параметри стекол у системі Cd-As

№ п/п	Склад	$\bar{M}$	$\rho_{\pm 0,002}$ г/см <sup>3</sup> /МОЛЬ	$V$ , см <sup>3</sup> /МОЛЬ	$N_V \cdot 10^{-7}$ Па $_{\pm 0,002}$	$T_g$ , К	$T_K$ , К	$T_m$ , К	$T_g/T_m$	$K_g$	$\alpha \cdot T_g \cdot 10^3$ ,
1.	Cd <sub>45</sub> As <sub>55</sub>	91,79	210	15,17	313	550	620	873	0,63	0,28	8,72
2.	Cd <sub>40</sub> As <sub>60</sub>	89,91	219	15,06	310	563	625	880	0,64	0,24	8,79
3.	Cd <sub>38</sub> As <sub>62</sub>	89,16	223	15,01	310	566	626	885	0,64	0,23	8,84
4.	Cd <sub>35</sub> As <sub>65</sub>	88,04	227	15,04	315	567	629	880	0,64	0,25	8,71
5.	Cd <sub>33,3</sub> As <sub>66,6</sub>	87,29	232	15,15	318	568	628	875	0,65	0,24	8,69
6.	Cd <sub>32,3</sub> As <sub>67,7</sub>	86,91	233	15,11	317	568	625	875	0,65	0,23	8,63
7.	Cd <sub>30</sub> As <sub>70</sub>	86,16	235	15,06	315	570	630	875	0,65	0,25	8,66

від складу. Аналіз цих даних показує, що характер залежності  $k_g$  від складу приблизно такий як і залежність приведеної температури. Найбільші отліки стекла в системі  $Ca-As$  знаходяться в області складів від 62 до 68 ат. %  $As_2O_3$  це сплави, які схильні до сильного пересоходження. Таким чином, стабільність аморфних сплавів залежить від складу та тісно пов'язана з особливостями діаграми стану.

Температурна область кристалізації аморфних сплавів розташована вище  $0,7 T_m$ . В цьому випадку можна було б чекати переважно гомогенне утворення центрів кристалізації. При дослідженні КЗ откол системи  $Ca-As$  виявилось, що положення екзотермічного піку на кривих ДСК зсувається в сторону більш низьких температур із збільшенням питомої поверхні взірця.

У третьому розділі приведені результати дослідження близького порядку стекло та аморфних шарів системи  $Ca-As$ . Порівняння кривих інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання для стекло та аморфних плівок показує на певну збіжність у характері та близькість положень розмитих піків навколо  $s_1 = 2 \pm 2,1 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $s_2 = 3,1 \pm 3,3 \text{ \AA}^{-1}$  та  $s_3 = 4,9 \pm 5,2 \text{ \AA}^{-1}$ .

Розраховані функції радіального розподілу атомів (ФРРА) дозволили визначити значення радіусів координаційних сфер основної структурної одиниці  $Ca_3As_2$ :  $r_1 = 2,68$ ;  $r_2 = 4,06$ ;  $r_3 = 5,94 \text{ \AA}$ .

Зміна умов одержання стекло та аморфних плівок практично не впливає на величину радіусів координаційних сфер.

Для сполук  $Ca_3As_2$  та  $CaAs_2$  величина координаційного числа  $Z = 4,0$ , що свідчить про реалізацію в них тетраедричного оточення близьких сусідів. Асиметрія першого піка ФРРА для  $CaAs_2$  показує на внесок в його область двох координаційних сфер.

В основу запропонованої моделі близького порядку покладено структурний фрагмент, який складається з двох взаємопроникливих тетраедрів, які аналогічним чином зчленуються в кристалічній ґратці

діарсеніда кадмія. Проведені розрахунки показали добру кореляцію з експериментальною ФРРА.

В той час не можна виключити формування аморфної фази з кристалоподібних фрагментів високотемпературної модифікації  $\beta$ - $\text{CdAs}_2$ , які можуть ефективно утворюватися при відхиленні складу від стехіометричного  $\text{CdAs}_2$ .

Ці дані підтверджуються результатами досліджень ІЧ- та КР-спектрів. У довгохвильових ІЧ-спектрах кристалів  $\text{CdAs}_2$  та  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  домінують смуги, властиві зв'язкам у тетраедрі  $\text{CdAs}_2$ , є смуга з частотою  $\sim 60 \text{ см}^{-1}$ . Перехід в аморфний стан супроводжується, по-перше, сильним розмиттям вказаної смуги, яка проявляється у всіх спектрах склоподібних сплавів. Характер структури загартованих сплавів системи  $\text{Cd-As}$  такий, що крім зв'язків  $\text{Cd-As}$  в них реалізуються зв'язки  $\text{As-As}$  у структурній групі  $\text{AsAs}_{3/3}$ . Частота смуги, яка обумовлена валентними коливаннями атомів цієї структурної одиниці,  $\sim 230 \text{ см}^{-1}$ . Аналогічна смуга спостерігалась у ІЧ-спектрах стекел системи  $\text{As-S}$ ,  $\text{Ge-As-S}$ . Із збільшенням в складі стекел вмісту миш'яка ця смуга проявляється більш чітко, хоча із зменшенням концентрації миш'яка її інтенсивність падає.

Наявність інших структурних угруповань, особливо при відхиленні від складу стехіометричного  $\text{CdAs}_2$ , проявляється в більшому розмитті перекриваючих смуг, так що структура стекел системи  $\text{Cd-As}$  може бути інтерпретована як мікрогетерогенна.

Ці дані підтверджуються результатами досліджень спектрів комбінаційного розсіювання (КР).

Для всіх досліджуваних сплавів КР-спектри відбиття мають двокомодовий характер. Смуга, яка характерна для тетраедрів  $\text{CdAs}_2$ , з частотою  $\sim 60 \text{ см}^{-1}$  та смуга, яка відповідає зв'язкам  $\text{As-As}$ , з частотою  $\sim 230 \text{ см}^{-1}$ . По мірі зміни концентрації миш'яку в стеклах спостерігається закономірний перерозподіл інтенсивної смуги вказа-

них двох мод. При цьому інтенсивність смуги з частотою  $\sim 230 \text{ см}^{-1}$  найменша для скла  $\text{CdAs}_2$ , що свідчить про часткову структурну упорядкованість.

Електронномікроскопічними дослідженнями вивчена доменна структура аморфних плівок системи  $\text{Cd-As}$  та показано, що характерною особливістю несучільних конденсатів (товщина  $d \leq 150\text{--}200 \text{ \AA}$ ) незалежно від методу осадження є наявність напівсферичних островків з середніми розмірами  $z = 100\text{--}200 \text{ \AA}$ . Взаємодія між островками на стадії формування суцільного шару ближче до коагуляційного типу, ніж до коалесценції. Крім того, островкові аморфні конденсати чітко декорують мікротопографію поверхні сколів монокристалів  $\text{KCl}$ , що свідчить про порівняно високу рухливість частинок, які конденсуються з пара на поверхні підкладки.

В більш товстих та суцільних плівках ( $d \geq 400\text{--}600 \text{ \AA}$ ) на електронномікроскопічних зображеннях чітко виявляється неоднорідна мікроструктура у вигляді округлих відокремлених макрокластерів-стовбців з поперечними розмірами  $z \approx 100\text{--}300 \text{ \AA}$ , які дістали назву доменів. На стадії утворення суцільної плівки  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  або  $\text{CdAs}_2$  домени розділені досить широкими ( $\sim 30\text{--}50 \text{ \AA}$ ) та глибокими жолобками. В більш товстих плівках простір жолобків зменшується в об'ємі, перетворюючись в заховані порожнини та області зниженої густини матеріалу плівки, які зв'язують стовбчаті домени в єдиний конгломерат.

Відпал зфокусованим електронним пучком мікроскопу та термовідпал на підкладці при  $T_{\text{відп.}} \leq 473 \text{ K}$  не привів до кристалізації або помітної зміни доменної мікроструктури аморфних плівок  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  або  $\text{CdAs}_2$ . Кристалізаційні процеси в них фіксуються по мікроселекtronнограмам після термовідпалу при  $T \geq 503 \text{ K}$ . При цьому характер мікроструктури плівок змінюється слабо, а стовбчаті домени в результаті кристалізації, напевно по всій товщині утворюють зерна

полікристалічної структури.

Кластерна структура звичайно зв'язується з наявністю міцних направлених зв'язків. При аморфізації атоми речовини прагнуть зберегти координацію, проявляя при цьому максимальну валентність (ступінь окислення), хоча при цьому може помітно спотворитися орієнтація зв'язків. Енергія пружних деформацій сітки при цьому залежить від координаційного числа та об'єму. При досягненні деякого критичного розміру дальше накопичення пружної енергії стає невідповідним, та неупорядкована сітка розпадається на домені. Цей процес супроводжується релаксацією механічних напруг. Завдяки цьому ефекту і може реалізовуватися аморфний стан.

Якісно суттєвість всіх реакцій кристалізації можна зрозуміти, якщо використовувати діаграму "вільна енергія-склад".

Труднощі інтерпретації процесів кристалізації в системі  $\text{Cd-As}$  виникають в зміні характеру фазової рівноваги від стабільної до метастабільної. При цьому стабільна рівновага на відміну від метастабільної відрізняється не тільки величинами температур, але і числом фаз.

У випадку стабільної рівноваги рішучу роль у процесах кристалізації стекел будуть грати  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ,  $\text{CdAs}_2$  та  $\text{As}$ .

Склоподібному стану відповідає плавна залежність вільної енергії від складу. Сполуки  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ,  $\text{CdAs}_2$  мають менші значення вільних енергій ніж вихідні компоненти.

Перехід скла у кристалічний стан може проходити по трьом типам:

1. Поліморфна кристалізація. Аналізуючи фазову діаграму, положення області склоутворення та концентраційну залежність вільних енергій  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ,  $\text{CdAs}_2$  та  $\text{As}$  від складу, можна передбачити, що найбільша ймовірність для цього типу кристалізації є у стекел, які близькі за складом до  $\text{CdAs}_2$ .
2. Переважна кристалізація. При цьому механізмі спочатку спостері-

гається первинна кристалізація найбільш стабільної сполуки, а потім кристалізація аморфної матриці, що залишилася. Звичайно цей процес двостадійний. Стійкий хімічний склад сплаву добуває після проходження метастабільного стану та рекристалізаційних процесів. У випадку аморфних сплавів системи  $\text{Cd}-\text{As}$  первинно виділеними фазами можуть бути  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  та  $\text{CdAs}_2$ . Враховуючи високо-температурність фазового переходу в сполуці  $\text{CdAs}_2$  та проведення кристалізації стекол при кімнатній температурі, логічно передбачити, що переважна кристалізація буде пов'язана з виділенням кристалів  $\alpha$ -фази, аморфна матриця, яка залишилася, в основному буде містити  $\beta$ -модифікацію.

2. Процес спільної кристалізації двох фаз передбачає евтектичну кристалізацію шляхом перервного розпаду, коли обидва компоненти розділяються по відповідним фазам різного хімічного складу.

У випадку метастабільної рівноваги основними фазами, що визначають процеси кристалізації  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  та  $\text{As}$ , які утворюють метастабільну евтектику.

З можливих трьох типів кристалізації найбільш ймовірний процес переважної кристалізації  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , потім  $\text{CdAs}_2$ .

Дослідження можливих механізмів кристалізації стекол проводилося рентгенографічно. З порівняння штрих-діаграм та кривих ДСК можна зробити висновок, що найбільш ймовірним процесом, який характеризує кристалізацію стекол, є переважна кристалізація  $\alpha$ - $\text{CdAs}_2$ . Аморфна матриця, яка залишилася, ймовірно, побудована структурними групуваннями  $\beta$ - $\text{CdAs}_2$ .

Враховуючи дані ДСК та рентгенівського аналізу, можна зробити висновок про первинну кристалізацію стекол системи  $\text{Cd}-\text{As}$  у вигляді фази  $\alpha$ - $\text{CdAs}_2$ . Це означає, що в процесі структуроутворення переважну роль грає рівновага фаз за типом стабільної, а не метастабільної рівноваги.

Про процес кристалізації інформацію можна одержати, якщо визначити ступінь кристалізації за зміною густини. При цьому об'ємна частка кристалічної фази у взірці розраховувалася за формулою:

$$\mathcal{L} = \frac{\rho_t - \rho_0}{\rho_\infty - \rho_0}$$

де  $\rho_0$ ,  $\rho_t$ ,  $\rho_\infty$  - густина взірця при кімнатній температурі в склоподібному стані в даний момент кристалізації  $t$  та в кінці процесу кристалізації.

Аналіз кінетики процесу ізотермічної кристалізації проводили з використанням кінетичного рівняння Колмогорова-Аврамі:

$$\mathcal{L} = 1 - \exp(-kt)^n,$$

де  $\mathcal{L}$  - частка закристалізованого об'єму,  $k$  - узагальнена константа швидкості кристалізації,  $n$  - кінетичний параметр кристалізації, який відбиває мірність росту. Залежність  $\ln \ln \frac{1}{1-\mathcal{L}}$  від  $\ln t$  дозволила визначити показник ступеня кристалізації Колмогорова-Аврамі  $n$  від часу. З аналізу результатів витікає, що у випадку ізотермічної кристалізації процес добре описується рівнянням Джонсона-Колмогорова-Мейла-Аврамі з показником  $n=2$ , який свідчить про зародження та одночасний ріст кристалів з поверхні.

В четвертому розділі на температурних залежностях теплоємності в області  $T_g$  (562 K) проявляється максимум, положення та форма якого залежать від швидкості нагріву. Аналіз аномальної поведінки теплоємності в цій області температур дозволяє зробити висновок про його кінетичну природу. Величина стрибка  $C_p$  вкладається в рамки закономірності зміни теплоємності при охлюванні. Використовуючи температурну залежність теплоємності скла  $\text{CdAs}_2$ , розраховані основні термодинамічні функції.

В заключній частині четвертого розділу приведені результати досліджень напівпровідникових характеристик стекол системи  $\text{Cd-As}$ : електропровідності, оптичних властивостей та термо-е.р.с. Стекла

Таблиця 3

Енергії активації кристалізації, які визначені по початку та максимуму піка кристалізації

Склад	$E_{ap}$ кДж/моль	$E_{ам}$ кДж/моль
$Ca_{30}As_{70}$	16,80	385,8
$Ca_{32}As_{68}$	11,56	265,4
$Ca_{33}As_{67}$	6,12	140,8
$Ca_{45}As_{55}$	25,35	581,4

вказаної системи володіють порівняно високими значеннями електропровідності  $\sigma$  та характеризуються одною енергією активації електропровідності. В залежності від складу величина енергії активації змінюється від 140 до 581 кДж/моль.

Довгохвильовий край оптичного поглинання також сильно залежить від складу. Ширина псевдозабороненої зони, яка визначена за спектрами оптичного поглинання (на рівні  $\alpha = 1000 \text{ см}^{-1}$ ), лінійно залежить від складу та змінюється в межах від 0,7 до 1,25 еВ.

Враховуючи високий показник заломлення та прозорість в ІЧ-області спектру, стекла системи Са-As являють інтерес для акустооптики. Проведені дослідження активних елементів із стекел Са-As показали такі параметри:  $n=3,7$ ;  $\rho = 5,76 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ;  $M_2=555 \cdot 10^{15} \text{ с}^3/\text{кг}^{-1}$ ;  $v_e \approx 3393 \text{ м/с}$ ;  $v_s = 2026 \text{ м/с}$  та величина поглинання ультразвуку  $\gamma = 5-7 \text{ дБл/см}$ . Значення швидкостей поширення ультразвуку для поздовжньої та поперечної хвиль дозволили визначити основні пружні модулі, коефіцієнт Грюнайзена.

Дослідження температурної залежності термо-е.р.с. показали, що стекла та тонкі шари характеризуються р-типом провідності та величина термо-е.р.с. досягала значень  $\sim 500 \text{ мВ/К}$  із знаком "+".

Основні результати дисертаційної роботи, які мають наукове та

практичне значення, сформульовані у вигляді слідуючих висновків:

1. Використовуючи загальне рівняння Колмогорова-Аврамі, побудовані кінетичні діаграми час-температура-перетворення. Визначені критичні швидкості охолодження. Показано, що максимальною здібністю до склоутворення володіють стекла в області глибоких евтектик. При цьому величина  $K_{ШЮ}$ , в основному, обумовлена збільшенням в'язкості за рахунок глибини лінії ліквідуса, який утворюється в умовах стабільної рівноваги, роль метастабільності - незначна.
2. Встановлена область утворення стекел в системі  $\text{Ca}-\text{As}$  (55-70 ат. %  $\text{As}$ ) при швидкостях гарту до 200-250 К/с. З використанням комплексу фізико-хімічних досліджень визначені: густина, мікротвердість, температури розм'якчення, кристалізації. За властивостями ці матеріали близькі до других тетраедричних стекел. Для них характерно виконання правила Каузмана, наявність кореляційної залежності  $T_g$  від середньої енергії атомізації та поверхневої кристалізації.
3. Аналіз кривих радіального розподілу атомів дозволив визначити значення радіусів координаційних сфер основної структурної одиниці  $\text{CaAs}_2$  : ( $r_1=2,68$ ,  $r_2=4,06$ ,  $r_3=4,94$  Å), координаційне число  $\bar{z} = 4,0$  та запропонувати модель структурної одиниці близького порядку, яка складається з двох взаємопроникливих тетраедрів. Разом з цим встановлено двокомодовий характер перебудови коливних спектрів від складу. Експериментально виявлені оптичні моди в ІЧ- та КР-спектрах вказують на присутність в стеклах коливань  $\text{Ca}-\text{As}$  та  $\text{As}-\text{As}$ , що підтверджує можливість мікрогетерогенної будови.
4. В умовах ізотермічної та неізотермічної кристалізації визначені енергетичні параметри, які характеризують кінетику процесу кристалізації.

Показано, що процес кристалізації добре описується рівнянням

Джонсона-Мейла-Аврамі з параметром, який змінюється в залежності від складу ( $2 < x < 3$ ) та енергіями активації 6,12-25,35 кДж/моль.

5. За температурною залежністю теплоємності визначені стандартні термодинамічні функції.

В області температур розм'ягчення встановлено стрибок  $C_p$  та максимум на кривих  $C_p = f(T)$ , форма та положення яких пов'язані з релаксаційними перебудовами в системі, а умовами їх спостереження в співвимірність з характеристиками експерименту в часі.

6. За вимірними величинами  $v_e, v_s$  та густини розраховані пружні модулі стекл  $Ca_{1-x}As_x$ : модуль Юнга  $E_{10} = 5,7 \cdot 10^{10}$  Па, модуль зсуву  $G = 2,35 \cdot 10^{10}$  Па, коефіцієнт Пуассона  $\nu = 0,22$ , модуль пружності  $K = 3,4 \cdot 10^{10}$  Па. Визначені основні акустичні параметри стекл  $Ca_{1-x}As_x$ : коефіцієнт поглинання ультразвуку  $\gamma = 5-7$  дБл (область прозорості 0,8-25 мкм), коефіцієнт акустооптичної якості  $M_2 = 400-500$  с<sup>3</sup>·кг<sup>-1</sup>.

7. Ширина псевдозабороненої зони, яка визначена за довгохвильовим краєм особистого поглинання, лінійно залежить від складу та змінюється в межах 0,7-1,25 еВ. Із збільшенням концентрації кадмія ширина псевдозабороненої зони зменшується. Температурний коефіцієнт зміни ширини псевдозабороненої зони практично не залежить від складу та складає величину 0,0002-0,0003 еВ.

8. Встановлено  $n$ -тип провідності окталодібних сплавів та аморфних шарів  $Ca_{1-x}As_x$  при  $x \approx 33,3$  без додаткового легування або модифікування. Ця особливість провідності відкриває широкі можливості для дослідження аморфних шарів  $Ca_{1-x}As_x$  в  $p$ - $n$ -структурах, пристроях мікроелектроніки.

Максимум на температурній залежності, який пов'язаний з кристалізацією аморфного шару, проявляється при різних температурах в залежності від умов експерименту, що запропоновано використовувати для визначення енергії активації процесу кристалізації.

По матеріалам дисертації опубліковані наступні роботи:

1. Петрушова О.В. Определение критической скорости охлаждения  $\text{CdAs}_2$ // Тез. докл. IУ научн. конф. мол.уч.-химиков, 1988. - Минск.-С.45.
2. Марко П.В., Петрушова О.В: Светочувствительные слои в системах  $\text{A}^{\text{II}}-\text{B}^{\text{V}}$ //Тез. докл. Дня науки "Физические процессы при регистрации голограмм в регистрирующих средах на основе полимерных полупроводников, 1987. - Киев. - С.14-15.
3. Петрушова О.В. Характер химической связи и склонность к стеклообразованию некоторых двойных и тройных соединений//Тез. докл. УШ Октябрьских чтений "Исследования молодых ученых в области химии и биологии", 1988. - Пермь. - С.7.
4. Мельниченко Т.Н., Петрушова О.В., Марко П.В. Получение тонких пленок  $\text{CdAs}_2$ ,  $\text{Cd}_2\text{As}_3\text{I}$  и их свойства в кристаллическом и аморфном состояниях//Об. научн. тр. "Термический анализ и фазовые равновесия, 1989. - Пермь. - С.27-32.
5. Петрушова О.В. Взаимосвязь диаграмм состояния и областей аморфизации в некоторых пниктидных системах//Тез. докл. IУ научн. конф. мол.уч., 1989. - Ужгород. - С.30.
6. Петрушова О.В. Коэффициент поверхностного натяжения расплавов Системы кадмий-мышьяк//Там же. - С.90.
7. Петрушова О.В. Особенности стеклообразования в системах  $\text{A}^{\text{II}}-\text{B}^{\text{V}}$ // Тез. докл. УШ научн. конф. мол.уч.-химиков, 1990.-Иркутск. - С.21.
8. Петрушова О.В., Ризак И.М. Неизотермическая кристаллизация системы  $\text{Cd-As}$ //Тез. докл. Всесоюз. семинара "Структурные превращения и релаксационные явления в некристаллических твердых телах, 1991.-Тбилиси. - С.57.
9. Петрушова О.В., Мельниченко Т.Н., Мельниченко Д.П Расчет критических скоростей охлаждения для металлических расплавов систем  $\text{A}^{\text{II}}-\text{B}^{\text{V}}$ //Тез. докл. Ш научн. конф. мол.уч.-химиков, 1991.-Донецк.-С.127.
10. Петрушова О.В., Мельниченко Т.Н. Влияние метастабильного равновесия на критическую скорость охлаждения при аморфизации сплавов

в системе кадмий-мышьяк//Ж.неорг.химии, 1993.-Т.28.-Вып.2.-  
С.142-147.

11. Турияница И.Д., Петрушова О.В. Особенности фазового равновесия и критерии аморфизации в системах  $A^{II}-B^V$ //Ж.Изв.АН РАН. Неорг.матер., 1992.-Т.28, № 6. - С.1292-1296.
12. Лукша О.В., Петрушова О.В., Иванецкий В.П. Структура аморфных пленок, полученных испарением стекол  $CdAs_2$  //Тез.докл.П Всесоюз. конф.по физике стеклообразных твердых тел, 1991.-Рига-Лиелупе. - С.51.
13. Турияница И.Д., Петрушова О.В., Семрад Е.Е. Кинетика кристаллизации стеклообразного диарсенида кадмия//Тез.докл.13 Укр.конф. по неорг.химии, 1992.-Киев.-С.137.
14. Петрушова О.В. Особенности кристаллизации стекол системы  $Cd-As$ // Тез.докл.У Укр.конф. "Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников", 1992. - Ужгород. - С.219.
15. Bunda V., Yurkin J., Zentko A., Petrushova O., Luksha O., Timko M., Turjanitsa J. Kinetics of crystallization and transport of electrons of amorphous  $Cd_xAs_{1-x}$  semimetal-alloys// In: Amorphous metallic materials. Trans Tech. Publications, 1992. - P.369-374.
16. Петрушова О.В., Мельниченко Т.Н. Кинетика кристаллизации сплавов системы  $A^{II}-B^V$ , где  $A^{II} - Zn, Cd$ ;  $B^V - As, Sb$ //В сб.научн. тр. I Укр.конф.мол.уч.и спец. "Физика и химия сложных полупроводниковых материалов", 1992. - Ужгород. - С.47-63.
17. Турияница И.Д., Лукша О.В., Петрушова О.В., Малеш В.И., Мілья П.М. Схильність до аморфізації сплавів в деяких бінарних системах, модифікованих Т-С-карток по відношенню до фазової діаграми//Тез. доп.1У Міжнародної конф.з фізики та технології тонких плівок, 1993. - Ів.-Франківськ. - С.21.

Автор выражает глубокую признательность и искреннюю благодарность за помощь в работе и моральную поддержку

Ректору УжГУ - Сливке Владимиру Кльевичу

Проректору по науке - Высочанскому Клиану Мироновичу

Директору СКТБ "Квант" - Лукше Олегу Васильевичу

к.ф.-м.н. кафедры физики полупроводников - Шкеле Виктору Ивановичу

к.ф.-м.н. кафедры физики полупроводников Бунде Виктору Варфоломеевичу

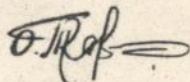
к.х.н. кафедры химии твердого тела и полупроводников Семраду Емельяну Емельяновичу

к.ф.-м.н. кафедры физики полупроводников Тураничу Павлу Павловичу

Автор скорбит в связи с тяжелой утратой своего Учителя

**ТУРАНИЦЫ**

Ивана Дмитриевича





461187

АВ 29.414