

Львівський державний університет ім. І.Франка

на правах рукопису

ПАРАСЮК ОЛЕГ ВАСИЛЬОВИЧ

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА СКЛОУТВОРЕННЯ

В КВАЗІПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ $A^{II}X - Ga_2X_3 - B^{IV}X_2$

($A^{II} - Zn, Cd, Hg$; $B^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$)

02.00.01 - неорганічна хімія

Автореферат

на здобуття вченого ступеня

кандидата хімічних наук

Львів - 1995



Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі неорганічної та фізичної хімії
Львівського державного університету ім. Лесі Українки

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК:

доктор хімічних наук, професор Олексеюк І.Д.

ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ:

доктор хімічних наук, професор Бодак О.І.

(Львівський державний університет ім. Івана Франка)

кандидат хімічних наук, доцент Оленич Р.Р.

(Державний університет "Львівська політехніка")

ПРОВІДНА УСТАНОВА:

Ужгородський державний університет

Захист відбудеться 21.02 1996р. о 17¹⁵ год. на засіданні спеціалізованої ради Д.04.04.03 з хімічних наук у Львівському державному університеті ім. Івана Франка (290005, м.Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6).

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Львівського державного університету ім. Івана Франка (вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розіслано 19.01 1996р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради

І.Р. Мокра

ВСТУП

АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ. Одним із шляхів пошуку нових матеріалів є вивчення фазових рівноваг у багатокомпонентних системах.

В цьому аспекті дослідження квазіпотрійних систем $A^{IV}X - Ga_2X_3 - B^{IV}X_2$ ($A^{IV} - Zn, Cd, Hg$; $B^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$) заслуговує на увагу. Вибір сполук, які виступають компонентами в даних системах, не є випадковий. По-перше, всі вони належать до алмазоподібних напівпровідників, серед яких Ga_2X_3 та $B^{IV}X_2$ є катіонодефектними по відношенню до $A^{IV}X$. По-друге, бінарні та тернарні халькогенідні фази, які утворюються у квазібінарних системах, що обмежують дані квазіпотрійні, уже займають важливе місце серед напівпровідникових матеріалів, що застосовуються в оптоелектроніці, фотоприймачах, лазерах, люмінофорах тощо.

Певний інтерес вказані системи викликають можливістю існування в них областей склоутворення, у зв'язку з наявністю таких у квазібінарних системах. Важливим є подальший розвиток уявлень про вплив послідовності формування структурних одиниць на фізико-хімічні характеристики склоподібних речовин.

Вимагає подальшого розвитку проблема отримання і використання гетерогенних напівпровідникових кристалічних матриць на базі сплавів складу потрійних евтектичних точок. Розробка цього питання перспективна як в плані виготовлення відомих напівпровідникових приладів на основі більш простих технологій, так і в розробці нових приладів та інтегральних схем. Важливою є розробка хіміко-технологічних умов одержання епітаксіальних плівок сполук, що плавляться інконгруентно.

Виходячи із вищевказаного, завдання дослідження відмічених об'єктів є актуальним і представляє як теоретичний так і практичний інтерес.

В авторефераті використані наступні умовні скорочення та позначення: мол.% - молярні проценти; CO - структурна одиниця.

МЕТА РОБОТИ: вивчення взаємодії між компонентами у деяких квазіпотрійних системах типу $A^{II}X - Ga_2X_3 - B^{IV}X_2$ ($A^{II} - Zn, Cd, Hg$; $B^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$); побудова політермічних та ізотермічних перетинів, проекцій поверхонь ліквідуса, просторових діаграм стану, встановлення областей склоутворення і дослідження фізико-хімічних характеристик стекел; використання одержаних результатів для вирішення питань отримання гетерогенних кристалічних матриць на основі матеріалів складу евтектичних точок та епітаксialьних плівок сполук, що утворюються за перитектичними реакціями.

Основні завдання роботи.

- дослідити фазові рівноваги в квазібінарних системах $ZnSe - Ga_2Se_3$, $ZnSe - GeSe_2$, $Ga_2Se_3 - GeSe_2$, $CdGa_2S_4 - GeS_2$; побудувати фазові діаграми політермічних та квазібінарних перетинів квазіпотрійних систем $CdSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$, $HgSe - Ga_2Se_3 - Ge(Sn)Se_2$, їх проекції поверхонь ліквідуса, ізотермічні перетини та просторові діаграми стану;

- визначити області склоутворення в досліджених квазіпотрійних системах та встановити закономірності зміни деяких параметрів склоподібних сплавів в залежності від порядку формування CO ;

- провести дослідження по одержанню гетерогенних кристалічних матриць на основі матеріалів складу евтектичних точок.

НАУКОВА НОВИЗНА РОБОТИ. Вперше досліджено фазові рівноваги в квазіпотрійних системах $CdSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$ (за 4 перетинами), $HgSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$ (7), $HgSe - Ga_2Se_3 - SnSe_2$ (8), побудовано їх проекції поверхонь ліквідуса, ізотермічні перетини при 870K, 770K, 720K відповідно та їх просторові діаграми стану. Досліджено квазібінарний перетин $CdGa_2S_4 - GeS_2$ та уточнено характер фазоутворення в квазібінарних системах $ZnSe - Ga_2Se_3$, $ZnSe - GeSe_2$, $Ga_2Se_3 - GeSe_2$. Виявлено широкі області твердих розчинів на основі $A^{II}X$ та Ga_2Se_3 . Встановлено області склоутворення в досліджених квазіпотрійних

системах; показано вплив послідовності формування структурних одиниць на фізико-хімічні властивості склоподібних речовин.

НАУКОВА І ПРАКТИЧНА ЦІНІСТЬ. Одержані експериментальні результати дозволяють доповнити уявлення про взаємодію у системах з участю алмазоподібних напівпровідникових сполук; про вплив послідовності формування СО на будову і властивості склоподібних речовин. Вони можуть бути використані як довідковий матеріал для спеціалістів у галузі напівпровідникового матеріалознавства, а також для розширення баз даних, пошуку нових матеріалів. На основі досліджених систем запропоновано одержання гетерогенних кристалічних матриць на основі сплавів складу потрійних евтектичних точок і епітаксialьних шпівок сполук, що утворюються за перитектичними реакціями.

АПРОВАЦІЯ РОБОТИ. Основні результати роботи викладені на VI нараді з кристалохімії неорганічних та координаційних сполук (Львів, 1992), I Міжнародній конференції з матеріалознавства халькогенідних і алмазоподібних напівпровідників (Чернівці, 1994), науково-практичній конференції "Львівські хімічні читання" (Львів, 1995), Міжнародній школі-конференції з фізичних проблем і матеріалознавства напівпровідників (Чернівці, 1995), VI Міжнародній конференції з кристалохімії інтерметалічних сполук (Львів, 1995), XXXVIII-XLI наукових конференціях професорсько-викладацького складу Волинського університету (Луцьк, 1992-1995).

ПУБЛІКАЦІЇ. За матеріалами дисертації опубліковано 5 робіт.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ, ПРЕДСТАВЛЕНІ ДО ЗАХИСТУ:

- фазові рівноваги в квазіпотрійних системах $CdSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$, $HgSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$, $HgSe - Ga_2Se_3 - SnSe_2$; діаграми їхніх політермічних перетинів, проєкції поверхонь ліквідуса, ізотермічні розрізи та просторові діаграми стану;
- діаграми фазових рівноваг квазібінарних систем $ZnSe - Ga_2Se_3$, $ZnSe - GeSe_2$, $Ga_2Se_3 - GeSe_2$, $CdGa_2S_4 - GeSe_2$;

- області склоутворення в досліджених квазіпотрійних системах; особливості впливу порядку формування структурних одиниць на деякі параметри склоподібних сплавів;

- технологія одержання гетерогенних напівпровідникових кристалічних матриць на основі сплавів складу потрійних евтектичних точок і епітаксціальних плівок сполук, що утворюються за перитектичними реакціями.

Аналіз літературних даних, експериментальна робота по дослідженню взаємодії компонентів у квазіпотрійних та квазібінарних системах $CdSe - Ga_2Se_3$, $- GeSe_2$, $HgSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$, $HgSe - Ga_2Se_3 - SnSe_2$, $ZnSe - Ga_2Se_3$, $ZnSe - GeSe_2$, $CdGa_2S_4 - GeS_2$ і обговорення результатів проведені автором самостійно, згідно з вказівками наукового керівника.

Структура та обсяг роботи

Дисертаційна робота складається з вступу, 4 розділів, висновків та списку використаних у роботі літературних джерел. Дисертація викладена на 166 сторінках, містить 10 таблиць та 76 малюнків. Список використаних літературних джерел нараховує 190 назв.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність вибраної тематики, її наукова та практична цінність, міститься мета і визначаються завдання дослідження.

У першому розділі зібрано та обговорено літературні дані про діаграми стану бінарних ($A^{II} - X$, $Ga - X$, $B^{IV} - X$) та квазібінарних систем ($A^{II}X - Ga_2X_3$, $A^{II}X - B^{IV}X_2$, $Ga_2X_3 - B^{IV}X_2$, де $A^{II} - Zn, Cd, Hg$; $B^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$), кристалохімічні параметри сполук, що в них утворюються, а також дані про дослідження квазіпотрійних систем.

Методика експериментальних досліджень описана у другому розділі. Для виготовлення кристалічних сплавів досліджуваних систем використовувались речовини високої ступені чистоти: цинк В-4, кадмій марки "Екстра", ртуть Р-1, галій ГЛ-0000, германій 99,9994 після зонної плавки та ГМО-1, олово В-4, сірка ОСЧ 17-4, селен ОСЧ 22-4.

Синтез сплавів квазіпотрійних систем та перетину $ZnSe - Ga_2Se_3$ проводився з елементарних компонентів (для ртутьвмісних систем використовувався попередньо синтезований $HgSe$) у вакуумованих кварцових ампулах одноступінчастим методом із застосуванням вібраційного перемішування. Підвищення температури здійснювалося із швидкістю 50 - 70 К/год із шестигодинними витримками при температурах плавлення компонентів. Максимальна температура синтезу становила 1470К для сплавів систем $ZnSe - Ga_2Se_3$ і $CdSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$ (0 - 60 мол.% $GeSe_2$) та 1320К для інших сплавів. При максимальній температурі сплави витримувалися 6 - 10 годин, після чого температура понижувалася із швидкістю 10 - 20 К/год. Для досягнення рівноважного стану сплави відпалювали при температурах: система $CdSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2 - 870K$ (тривалість відпалу 100 годин), $HgSe - Ga_2Se_3 - Ge(Sn)Se_2 - 770K$ і 720К відповідно (250), $ZnSe - Ga_2Se_3 - 870K$ (250). Після відпалу сплави загартовувались у холодній воді.

Зразки системи $ZnSe - GeSe_2$ готували спіканням компонентів при 870К на протязі 1000 годин (сплави із вмістом 0 - 50 мол.% $GeSe_2$ попередньо витримувались при 1070К на протязі 250 годин).

Зразки розрізу $CdGa_2S_4 - GeS_2$ готували шляхом локального нагріву вакуумованих ампул з шихтою на киснево-газовому пальнику і піддавали переплавлюванню при 1350К на протязі 6 годин. Відпалювання проводився при 870К на протязі 250 годин.

Склоподібні сплави виготовляли за методикою, що відрізняється від вищенаведеної стадією охолодження. Після витримання при максимальній температурі проводилося її зниження до тих пір, щоб вона була на 100 - 150К вища температури ліквідуса. Витримання при цій температурі складала 10 годин, після чого сплави загартовувались у 25%-ний водний розчин $NaCl$.

Вихідні сполуки, кристалічні та склоподібні сплави досліджуваних систем вивчалися методами ДТА, РФА, МСА та вимірюванням

мікротвердості. Криві нагрівання та охолодження знімалися на дериватографі системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (сплави системи $ZnSe - Ga_2Se_3$ - на ВДТА - 8М3). Рентгенофазовий аналіз проводився застосовуючи: для системи $CdSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$ - УРС-55 (камера РКД - 57,3; CuK-випр.) та ДРОН-2.0 (FeK α -випр.), для сплавів інших систем - ДРОН-3М (FeK α -випр.). Мікроструктурний аналіз проведений на ММУ-3, а вимірювання мікротвердості на ПМТ-3. Розрахунки періодів ґраток виконувались на IBM PC/AT 486DX2 за допомогою пакету програм DBV.

У третьому розділі наведені результати дослідження фазових рівноваг квазіпотрійних систем та окремих квазібінарних систем.

У четвертому розділі подано результати дослідження склоутворення в квазіпотрійних системах.

Висновки містять основні підсумки виконаної роботи.

Результати експерименту

Система $CdSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$ досліджувалась за 4 політермічними та 1 ізотермічним перетинами, також проведено уточнення системи $Ga_2Se_3 - GeSe_2$.

Система $Ga_2Se_3 - GeSe_2$ - квазібінарна, евтектичного типу. Координати евтектики: 86 мол.% $GeSe_2$, 933К. На основі Ga_2Se_3 встановлено розчинність до 23 мол.% $GeSe_2$ при евтектичній температурі.

Розріз $CdGa_2Se_4 - GeSe_2$ - квазібінарний, евтектичного типу. Координати евтектики: 73 мол.% $GeSe_2$, 943К. При 1103К та 3 - 55 мол.% $GeSe_2$ протікає перитектичний процес $L + \beta \leftrightarrow \beta'$, що узгоджується з наявністю поліморфного перетворення $\beta-CdGa_2Se_4 \leftrightarrow \beta'-CdGa_2Se_4$.

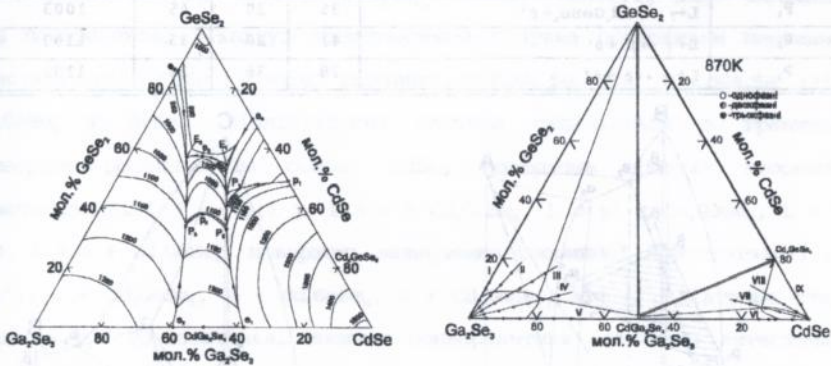
Розріз $CdGa_2Se_4 - Cd_4GeSe_6$ - квазібінарний в підсолідусній частині, проходить через об'єми первинної кристалізації β -твердих розчинів на основі $\beta-CdGa_2Se_4$ та γ -твердих розчинів на основі $CdSe$.

Перетин А - В (А - 83,3 мол.% $CdSe$, 16,7 мол.% Ga_2Se_3 ; В - 16,6 мол.% $CdSe$, 16,7 мол.% Ga_2Se_3 , 66,7 мол.% $GeSe_2$) - політермічний, проходить паралельно стороні $CdSe - GeSe_2$ через об'єми γ і β' -твердих

розчинів, Cd_4GeSe_6 , $GeSe_2$.

Перетин С - D (С - 52,7 мол.% Ga_2Se_3 , 47,3 мол.% $CdSe$; D - 10 мол.% Ga_2Se_3 , 90 мол.% $GeSe_2$) - політермічний, паралельний $CdGa_2Se_4 - GeSe_2$, проходить об'ємами β -, β' - та $\delta(GeSe_2)$ -твердих розчинів.

Проекція поверхні ліквідуса системи $CdSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$ (мал.1, а) складається з шести полів первинної кристалізації: $CdSe$ (γ -твердих розчинів), β - $CdGa_2Se_4$ (β), β' - $CdGa_2Se_4$ (β'), Ga_2Se_3 (α), $GeSe_2$ (δ), Cd_4GeSe_6 . Характер та температури протікання нонваріантних процесів наведені в таблиці 1.



Мал.1. Проекція поверхні ліквідуса (а) та ізотермічний перетин (б) квазіпотрійної системи $CdSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$.

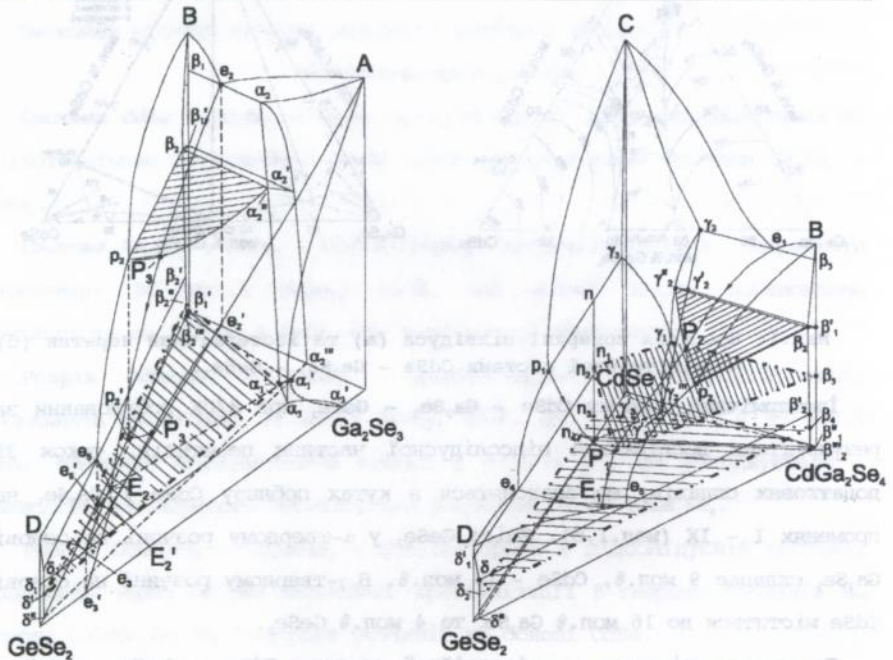
Ізотермічний перетин $CdSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$ при 870K побудований за результатами дослідження підсолідусної частини перетинів, також 38 додаткових сплавів, що знаходяться в кутах поблизу $CdSe$ і Ga_2Se_3 на променях I - IX (мал.1,б). Вміст $GeSe_2$ у α -твердому розчині на основі Ga_2Se_3 складає 9 мол.%, $CdSe$ - 18 мол.%. В γ -твердому розчині на основі $CdSe$ міститься до 16 мол.% Ga_2Se_3 та 4 мол.% $GeSe_2$.

Просторова діаграма квазіпотрійної системи $CdSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$. Оскільки квазібінарний перетин $GdGa_2Se_4 - GeSe_2$ поділяє дану потрійну на дві вторинні ($CdGa_2Se_4 - Ga_2Se_3 - GeSe_2$ і $CdSe - CdGa_2Se_4 - GeSe_2$) то доцільно розглядати їх окремо.

Таблиця 1.

Характер і температури протікання нонваріантних процесів квазіпотрійної системи $\text{CdSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$.

Нонваріантні точки	Реакція	Склад нонваріантних точок, мол. %			Температура, К
		CdSe	Ga_2Se_3	GeSe_2	
e_1	$L \leftrightarrow \beta - \text{CdGa}_2\text{Se}_4 + \gamma$	62	38	-	1213
e_2	$L \leftrightarrow \alpha + \beta - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$	41	59	-	1193
e_3	$L \leftrightarrow \alpha + \text{GeSe}_2$	-	14	86	933
e_4	$L \leftrightarrow \text{Cd}_4\text{GeSe}_6 + \delta$	30	-	70	989
e_5	$L \leftrightarrow \beta' + \delta$	21	21	58	943
P_1	$L + \gamma \leftrightarrow \text{Cd}_4\text{GeSe}_6$	49	-	51	1136
P_2	$L \leftrightarrow \beta + \beta'$	31	31	38	1103
E_1	$L \leftrightarrow \beta' + \delta + \text{Cd}_4\text{GeSe}_6$	30	15	55	915
E_2	$L \leftrightarrow \delta + \alpha + \beta'$	17	26	57	901
P_1	$L + \gamma \leftrightarrow \text{Cd}_4\text{GeSe}_6 + \beta'$	35	20	45	1003
P_2	$L + \gamma \leftrightarrow \beta + \beta'$	41	26	33	1103
P_3	$L + \alpha \leftrightarrow \beta + \beta'$	28	38	34	1103



Мал.2. Просторові діаграми стану вторинних систем $\text{CdGa}_2\text{Se}_4 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ (а) та $\text{CdSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ (б).

Вторинна система $\text{CdGa}_2\text{Se}_4 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ (мал.2,а) складається з чотирьох полів первинної кристалізації: Ga_2Se_3 (α -твердих розчинів), $\beta\text{-CdGa}_2\text{Se}_4$ (β), $\beta'\text{-CdGa}_2\text{Se}_4$ (β'), GeSe_2 (δ); поверхонь початку вторинної кристалізації - $L + \alpha + \beta(\beta')$, $L + \alpha + \delta$, $L + \beta' + \delta$; поверхонь початку третинної кристалізації - $\alpha + \beta(\beta')$, $\alpha + \delta$, $\delta + \beta'$. Крім того в підліквідусній області знаходяться граничні α -тверді розчини на основі Ga_2Se_3 . Наявність евтектичної взаємодії зумовлює присутність евтектичного трикутника $\alpha_1\beta''_2\delta'$, ще одна площина $\beta_2\alpha''_2\beta_3P_2$ відповідає поліморфізму CdGa_2Se_4 .

Вторинна система $\text{CdSe} - \text{CdGa}_2\text{Se}_4 - \text{GeSe}_2$ (мал.2,б) дещо складніша від попередньої. Ліквідус представлений п'ятьма поверхнями первинної кристалізації: CdSe (γ -тверді розчини), $\beta\text{-CdGa}_2\text{Se}_4$ (β), $\beta'\text{-CdGa}_2\text{Se}_4$ (β'), Cd_4GeSe_6 і GeSe_2 . Підліквідусна частина складається з граничних γ -твердих розчинів на основі CdSe , поверхонь початку вторинної кристалізації $L + \gamma + \beta(\beta')$, $L + \gamma + \text{Cd}_4\text{GeSe}_6$, $L + \beta' + \text{Cd}_4\text{GeSe}_6$, $L + \beta' + \delta$, $L + \delta + \text{Cd}_4\text{GeSe}_6$; поверхонь завершення вторинної кристалізації $\gamma + \beta(\beta')$, $\gamma + \text{Cd}_4\text{GeSe}_6$, $L + \text{Cd}_4\text{GeSe}_6$, $\delta + \text{Cd}_4\text{GeSe}_6$, $\delta + \beta'$. Діаграма стану містить три горизонтальні площини неваріантних рівноваг: евтектичний трикутник δ, n, β_4 процесу $L \leftrightarrow \delta + \beta' + \text{Cd}_4\text{GeSe}_6$; перитектичний чотирикутник n, γ, β_3, P_1 процесу $L + \gamma \leftrightarrow \beta' + \text{Cd}_4\text{GeSe}_6$ та площину поліморфного перетворення $\text{CdGa}_2\text{Se}_4 - \gamma''_2\beta_2P_2$ ($L + \gamma \leftrightarrow \beta' + \beta$).

Система $\text{HgSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ досліджувалась за 7 політермічними, 1 ізотермічним перетинами та окремими сплавами для уточнення складів неваріантних точок і граничних складів твердих розчинів.

Перетин $\text{HgGa}_2\text{Se}_4 - \text{GeSe}_2$ - вторинноквазібінарний, проходить скрізь об'єми первинної кристалізації GeSe_2 та α -твердих розчинів на основі Ga_2Se_3 .

Перетин $\text{HgGa}_2\text{Se}_4 - \text{Hg}_2\text{GeSe}_6$ - вторинноквазібінарний, проходить об'ємами первинної кристалізації α -твердих розчинів, $\beta\text{-HgGa}_2\text{Se}_4$ та γ -твердих розчинів на основі HgSe .

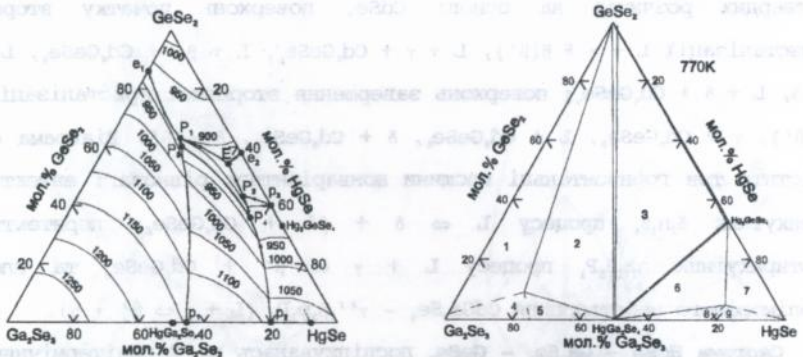
Перетин $Ga_2Se_3 - Hg_2GeSe_4 - GeSe_2$ - політермічний, перетинає три площини нонваріантних рівноваг і проходить об'ємами α - та γ -твердих розчинів і β - $HgGa_2Se_4$.

Перетин " $Hg_2Ga_2Se_4$ " - $GeSe_2$ - політермічний, перетинає об'єми γ -твердих розчинів, β - і β' - $HgGa_2Se_4$, $GeSe_2$.

Перетин А - $HgSe$ (А - 50 мол.% Ga_2Se_3 , 50 мол.% $GeSe_2$) - політермічний, проходить об'ємами первинної кристалізації α -, γ -твердих розчинів та β - $HgGa_2Se_4$.

Перетин А - В (В - 50 мол.% $HgSe$, 50 мол.% $GeSe_2$) - політермічний, проходить через об'єми α -твердих розчинів, $\beta(\beta')$ - $HgGa_2Se_4$, δ - Hg_2GeSe_4 .

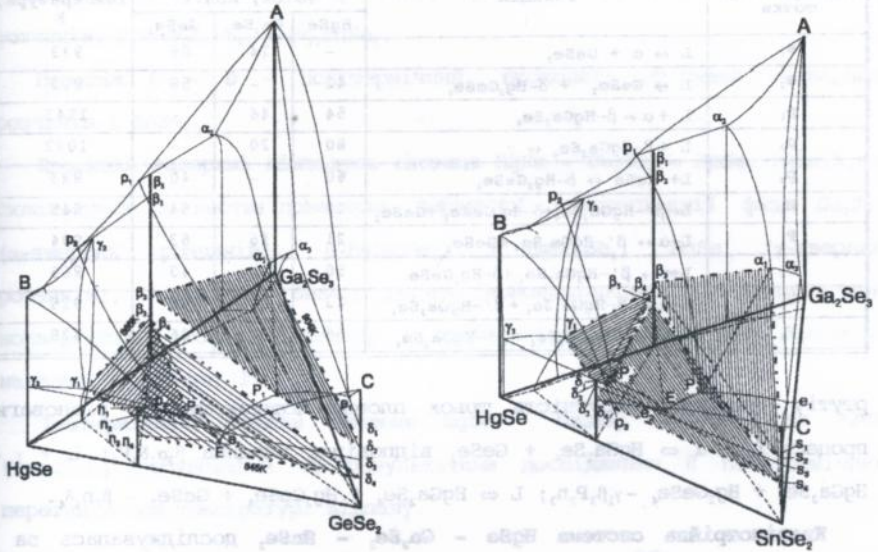
Перетин Г - Н (Г - 20 мол.% Ga_2Se_3 , 80 мол.% $GeSe_2$; Н - 20 мол.% $HgSe$, 80 мол.% $GeSe_2$) - політермічний, проходить об'ємами $GeSe_2$ та α -твердих розчинів.



Мал.3. Проекція поверхні ліквідуса (а) та ізотермічний перетин (б) квазіпотрійної системи $HgSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$.

Проекція поверхні ліквідуса системи $HgSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$ (мал.3,а) складається з шести полів первинної кристалізації фаз: $HgSe$ (γ -твердих розчинів), β - $HgGa_2Se_4$, β' - $HgGa_2Se_4$, Ga_2Se_3 (α -твердих розчинів), $GeSe_2$ і δ - Hg_2GeSe_4 ; які розділені між собою 10 моноваріантними лініями та 5 нонваріантними точками. Характер і температури нонваріантних процесів наведені в табл.2.

ізогермічний перетин системи $\text{HgSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ (мал.3,б) побудований за результатами дослідження вищенаведених перетинів у підсолідусній області.



Мал.4. Просторові діаграми стану квазіпотрійних систем $\text{HgSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ (а) і $\text{HgSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ (б).

Просторова діаграма стану системи $\text{HgSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ показана у вигляді ізометричної проєкції трьохгранної призми (мал.4). Ліквідус системи представлений полями α -твердих розчинів на основі Ga_2Se_3 , γ -твердих розчинів на основі HgSe , GeSe_2 , Hg_2GeSe_4 , HgGa_2Se_4 (при 925К це поле перетинається площиною поліморфного перетворення, яка як і аналогічна площина Hg_2GeSe_4 на мал.4 не показана). Нижче солідусу містяться поверхні, що відповідають граничним складам α - і γ -твердих розчинів та поверхні початку вторинної кристалізації: $L + \alpha + \text{HgGa}_2\text{Se}_4$, $L + \alpha + \text{GeSe}_2$, $L + \gamma + \text{HgGa}_2\text{Se}_4$, $L + \text{HgGa}_2\text{Se}_4 + \text{GeSe}_2$, $L + \text{HgGa}_2\text{Se}_4 + \text{Hg}_2\text{GeSe}_4$, $L + \text{Hg}_2\text{GeSe}_4 + \text{GeSe}_2$, $L + \gamma + \text{Hg}_2\text{GeSe}_4$. Наявність трьох нонваріантних процесів (без врахування поліморфізму тернарних сполук

Таблиця 2.

Характер і температури протікання новваріантних процесів квазіпотрійної системи $\text{HgSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$.

Новваріантні точки	Реакція	Склад новваріантних точок, мол. %			Температура, К
		HgSe	Ga_2Se_3	GeSe_2	
e_1	$L \leftrightarrow \alpha + \text{GeSe}_2$	-	14	86	933
e_2	$L \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \delta\text{-Hg}_2\text{GeSe}_4$	42	-	58	873
P_1	$L + \alpha \leftrightarrow \beta\text{-HgGa}_2\text{Se}_4$	54	46	-	1143
P_2	$L + \beta\text{-HgGa}_2\text{Se}_4 \leftrightarrow \gamma$	80	20	-	1093
P_3	$L + \text{HgSe} \leftrightarrow \delta\text{-Hg}_2\text{GeSe}_4$	60	-	40	893
E_1	$L \leftrightarrow \beta'\text{-HgGa}_2\text{Se}_4 + \delta\text{-Hg}_2\text{GeSe}_4 + \text{GeSe}_2$	40	6	54	845
P_1	$L + \alpha \leftrightarrow \beta'\text{-HgGa}_2\text{Se}_4 + \text{GeSe}_2$	21	16	63	904
P_2	$L + \gamma \leftrightarrow \beta'\text{-HgGa}_2\text{Se}_4 + \delta\text{-Hg}_2\text{GeSe}_4$	50	7	43	865
P_3	$L + \alpha \leftrightarrow \beta\text{-HgGa}_2\text{Se}_4 + \beta'\text{-HgGa}_2\text{Se}_4$	23	17	60	925
P_4	$L + \gamma \leftrightarrow \beta\text{-HgGa}_2\text{Se}_4 + \beta'\text{-HgGa}_2\text{Se}_4$	56	8	36	925

ртуї) зумовлює присутність трьох площин чотирьохфазної рівноваги: процесу $L + \alpha \leftrightarrow \text{HgGa}_2\text{Se}_4 + \text{GeSe}_2$ відповідає площина $\beta_2\alpha_1\delta_2P_2$; $L + \gamma \leftrightarrow \text{HgGa}_2\text{Se}_4 + \text{Hg}_2\text{GeSe}_4 - \gamma_1\beta_1P_1n_1$; $L \leftrightarrow \text{HgGa}_2\text{Se}_4 + \text{Hg}_2\text{GeSe}_4 + \text{GeSe}_2 - \beta_4n_4\delta_4$.

Квазіпотрійна система $\text{HgSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ досліджувалась за 8 політермічними та 1 ізотермічним перетинами.

Перетин $\text{HgGa}_2\text{Se}_4 - \text{SnSe}_2$ - квазібінарний в підсолідусній області, проходить через об'єми первинної кристалізації SnSe_2 і α -твердих розчинів на основі Ga_2Se_3 .

Перетин $\text{HgGa}_2\text{Se}_4 - \text{Hg}_2\text{SnSe}_4$ - квазібінарний в підсолідусній частині, проходить через об'єми α -твердих розчинів, $\beta\text{-HgGa}_2\text{Se}_4$, $\beta'\text{-HgGa}_2\text{Se}_4$, γ -твердих розчинів на основі HgSe .

Перетин $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{Hg}_2\text{SnSe}_4$ - політермічний, проходить об'ємами α -твердих розчинів, $\beta(\beta')\text{-HgGa}_2\text{Se}_4$, γ -твердих розчинів.

Перетин $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{B}$ ($\text{B} - 50$ мол. % HgSe , 50 мол. % SnSe_2) - політермічний, перетинає об'єми α -твердих розчинів, $\beta(\beta')\text{-HgGa}_2\text{Se}_4$, $\delta\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4$.

Перетин $\text{A} - \text{HgSe}$ ($\text{A} - 50$ мол. % Ga_2Se_3 , 50 мол. % SnSe_2) - політермічний, проходить через об'єми α -твердих розчинів, $\beta\text{-HgGa}_2\text{Se}_4$,

γ -твердих розчинів.

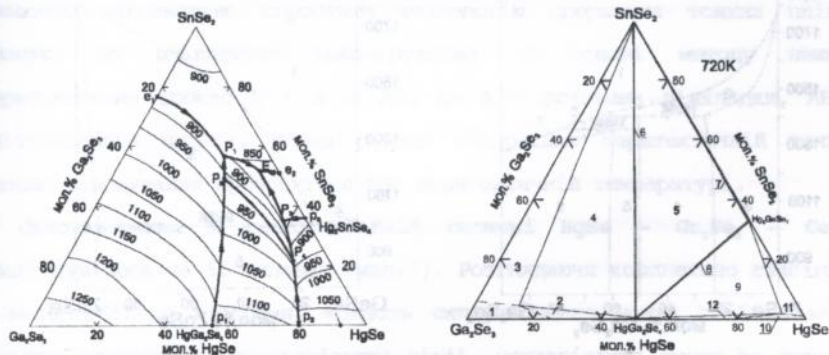
Перетин "Hg₂Ga₂Se₃" - SnSe₂ - політермічний, перетинає об'єми γ -твердих розчинів, β (β')-HgGa₂Se₄, SnSe₂.

Перетин А - В - політермічний, проходить через об'єми α -твердих розчинів, β' -HgGa₂Se₄, δ -Hg₂SnSe₄.

Перетин С - D - політермічний, проходить об'ємами α -твердих розчинів і SnSe₂.

Проекція поверхні ліквідуса системи HgSe - Ga₂Se₃ - SnSe₂ (мал.5,а) складається з шести поверхонь первинної кристалізації фаз: Ga₂Se₃ (α -твердих розчинів), β -HgGa₂Se₄, β' -HgGa₂Se₄, HgSe (γ -твердих розчинів), δ -Hg₂SnSe₄, SnSe₂; десяти монваріантних ліній та п'яти нонваріантних точок. Характер і температури нонваріантних процесів наведені в таблиці 3.

Ізотермічний перетин системи HgSe - Ga₂Se₃ - SnSe₂ при 720К (мал.5,б) побудований за результатами дослідження 8 політермічних перетинів при температурі відпау.



Мал.5. Проекція поверхні ліквідуса (а) та ізотермічний перетин (б) квазіпотрійної системи HgSe - Ga₂Se₃ - SnSe₂.

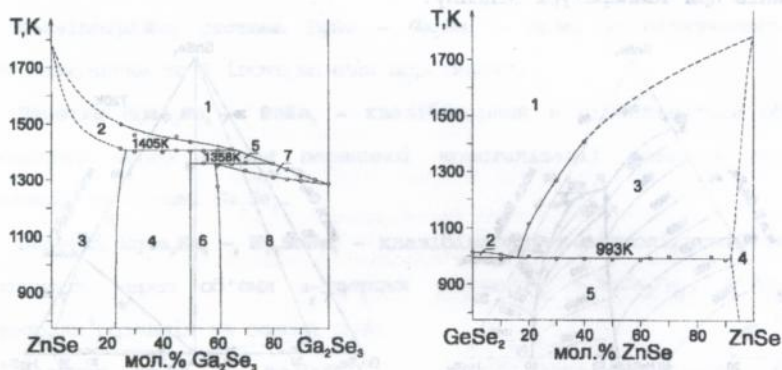
Просторова діаграма стану системи HgSe - Ga₂Se₃ - SnSe₂ за характером взаємодії між компонентами подібна до попередньої (мал. 4,б).

Таблиця 3.

Характер і температури протікання неваріантних процесів квазіпотрійної системи $\text{HgSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$.

Неваріантні точки	Реакція	Склад неваріантних точок, мол.%			Температура, К
		HgSe	Ga_2Se_3	SnSe_2	
e_1	$L \leftrightarrow \alpha + \text{SnSe}_2$	-	23	77	870
e_2	$L \leftrightarrow \text{SnSe}_2 + \delta\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4$	49	-	51	835
P_1	$L + \alpha \leftrightarrow \beta\text{-HgGa}_2\text{Se}_4$	54	46	-	1143
P_2	$L + \beta\text{-HgGa}_2\text{Se}_4 \leftrightarrow \gamma$	80	20	-	1093
P_3	$L + \gamma \leftrightarrow \delta\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4$	64	-	36	850
E	$L \leftrightarrow \beta'\text{-HgGa}_2\text{Se}_4 + \delta\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4 + \text{SnSe}_2$	42	6	52	825
F_1	$L + \alpha \leftrightarrow \beta'\text{-HgGa}_2\text{Se}_4 + \text{SnSe}_2$	30	13	57	855
F_2	$L + \gamma \leftrightarrow \beta'\text{-HgGa}_2\text{Se}_4 + \delta\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4$	58	7	35	840
F_3	$L + \alpha \leftrightarrow \beta'\text{-HgGa}_2\text{Se}_4 + \text{SnSe}_2$	34	18	49	925
F_4	$L + \gamma \leftrightarrow \beta'\text{-HgGa}_2\text{Se}_4 + \delta\text{-Hg}_2\text{SnSe}_4$	67	11	22	925

Квазіпотрійна система $\text{ZnSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ досліджувалась за двома бічними системами.



Мал.6. Діаграми стану квазібінарних систем $\text{ZnSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ (а): 1 - L, 2 - L + α , 3 - α , 4 - $\alpha + \text{ZnGa}_2\text{Se}_4$, 5 - L + ZnGa_2Se_4 , 6 - $\beta + \text{ZnGa}_2\text{Se}_4$, 7 - L + β , 8 - β ; $\text{ZnSe} - \text{GeSe}_2$ (б): 1 - L, 2 - L + GeSe_2 , 3 - L + α , 4 - α , 5 - $\text{GeSe}_2 + \alpha$.

Система $\text{ZnSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ - квазібінарна; підтверджено існування сполуки ZnGa_2Se_4 , яка плавиться інконгруентно при 1405K (мал.6,а). На основі компонентів встановлено розчинність протяжністю: на основі ZnSe

- 23 мол.%; на основі Ga_2Se_3 - 39 мол.% при 870К.

Система $ZnSe - GeSe_2$ - квазібінарна, евтектичного типу (мал.6,6). Координати евтектики: 16 мол.% $ZnSe$, 993К. Утворення фаз $ZnGeSe_3$ і Zn_2GeSe_4 не встановлено.

У квазіпотрійній системі $CdS - Ga_2S_3 - GeS_2$ досліджений перетин $CdGa_2S_4 - GeS_2$, який є квазібінарним, евтектичного типу. Координати евтектики: 87 мол.% GeS_2 та 1064К. При евтектичній температурі розчинність на основі $CdGa_2S_4$ - 8 мол.%; на основі GeS_2 - 3 мол.%.

На основі досліджених систем запропоновано одержання гетерогенних напівпровідникових матриць на базі сплавів складу потрійних евтектичних точок. Вирощування кристалів евтектичного складу проводилося направленою кристалізацією (метод Бріджмена-Стокбаргера). Оптимізація процесу вирощування проводиться двома шляхами: зміною геометрії контейнера та швидкістю росту.

Важливою проблемою є також одержання епітаксіальних плівок сполук, що утворюються за перитектичними реакціями. Запропонований метод дозволяє максимально спростити технологію одержання тонких плівок сполук, що плавляться інконгруентно. В основі методу лежить перитектичний процес $L + A \rightleftharpoons AB$, де A - речовина підкладки, AB - Епітаксіальна плівка, склад рідини відповідає перитектичній точці. Процес нарощування проводиться при перитектичній температурі.

Склоутворення в квазіпотрійній системі $HgSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$ досліджувалось на 56 сплавах (мал.7). Розглядаючи комплексно стабільну і метастабільну діаграми, область склоутворення можна розбити на 8 ділянок (враховуючи моноваріантні лінії, нонваріантні точки та промені кристалізації, що з'єднують фази, со яких приймають участь в будові склоподібних сплавів - ще на 11). Деякі фізико-хімічні параметри склоподібних взірців, а також їх складів наведені в таблиці 4.

Для всіх склоподібних сплавів визначені мікротвердість, основні характеристичні температури (розм'якшення (T_g), кристалізації (T_c),

плавлення (T_n)), обчислені приведені температури (T_{gr}) склування та константи Грубі (K_G). Проведений аналіз одержаних величин на предмет правомірності концепції про залежність властивостей склоподібних сплавів від послідовності формування CO. Суть її полягає в наступному: при комплексному розгляді положень областей склоутворення та елементів поверхні ліквідуса визначаються ділянки області склоутворення, що відрізняються типом, числом гранично можливих CO і послідовністю їхнього формування. Ці ділянки формуються моноваріантними кривими, квазібінарними перетинами та променями кристалізації, які з'єднують компоненти, поля первинної кристалізації яких входять в область склування з нонваріантними точками. Специфічною є природа формування CO на моноваріантних кривих і променях кристалізації, що потрапляють у нонваріантні точки. У зв'язку з цим, до вищезгаданих ділянок необхідно додати ділянки з моноваріантних кривих, нонваріантних точок, квазібінарних перетинів та променів кристалізації, що потрапляють у нонваріантні точки.

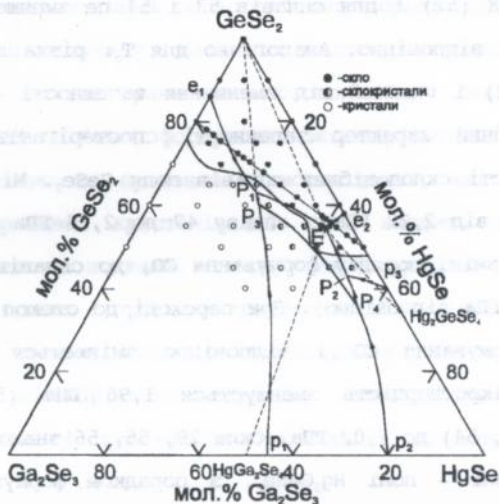
В плані демонстрації концепції найбільший інтерес представляють сплави, що розміщені на прямій А - В (А - 20 мол.% Ga_2Se_3 , 80 мол.% $GeSe_2$; В - 50 мол.% $HgSe$, 50 мол.% $GeSe_2$). Для сплавів 44 - 46, які лежать в полі Ga_2Se_3 , характерна плавна зміна значень T_g , T_c в сторону зменшення і Н в сторону збільшення (табл.4). При переході до сплавів 47 - 54, які лежать в полі первинної кристалізації $GeSe_2$, в цілому тенденція до зменшення величин T_g і T_c зберігається - але це зменшення проходить немонотонно у всьому полі. Так, в сплавах 47 - 49, для яких порядок формування CO - $GeSe_2$, Ga_2Se_3 , $HgGa_2Se_4$, проходить плавне зменшення T_g від 603K у сплав 47 до 591K у сплав 49; T_c від 673K у 47 сплав до 663K у 49 сплав. При зміні порядку формування CO у подальшому сплав 50 - $GeSe_2$, $HgGa_2Se_4$, Hg_2GeSe_4 - проходить більш різке зменшення температури склування (553K) і температури початку кристалізації (618K). Для склоподібних сплавів з цим самим порядком

формування CO (37, 51) зміна знову ж плавніша. Сплави 52 - 54 характеризуються своїм порядком формування CO - GeSe_2 , Hg_2GeSe_4 , HgGa_2Se_4 і знову перехід від 51 до 52 сплаву приводить до перегибу на залежності "склад - властивість": величина T_g зменшується від 543K (51) до 513K (52) і для сплавів 53 і 54 це зменшення знову плавне - 513K і 510K відповідно. Аналогічно для T_c : різка зміна від 606K (51) до 585K (52) і плавний хід зменшення залежності - 583K (53) і 580K (54). Подібний характер залежності спостерігається і для значень мікротвердості склоподібних сплавів поля GeSe_2 . Мікротвердість плавно зменшується від 2,22 ГПа у сплаву 47 до 2,16 ГПа у сплавів 48, 49 і різко, при зміні порядку формування CO , до сплавів 50, 37, 51 (2,07; 2,04; 2,06 ГПа відповідно). При переході до стекл 52 - 54 змінюється порядок формування CO і відповідно змінюється хід залежності - спочатку мікротвердість зменшується 1,96 ГПа (52), а потім дещо зростає (53, 54) до 2,02 ГПа. Скла 29, 55, 56 знаходяться вже у іншому фазовому полі - полі Hg_2GeSe_4 , з порядком формування CO : Hg_2GeSe_4 , GeSe_2 , HgGa_2Se_4 , тому зміна характеристичних величин відбувається більш різкіше, вже в сторону збільшення. Мікротвердість зростає від 2,08 ГПа (29) до 2,18 ГПа (55, 56); T_g - від 514K (29) до 523K (56); T_c - від 575K (29) до 583K (55,56).

Склоутворення в системі $\text{CdSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ вивчалось за результатами дослідження 65 сплавів. В прийнятому режимі охолодження виявлено дві області склоутворення (мал.8). Перша з них прилягає до сторони $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ і простягається в глибину концентраційного трикутника: максимальні концентрації Ga_2Se_3 і CdSe в цій області - 27 і 21 мол.% відповідно. Друга область локалізована поблизу потрійної евтектики E_1 і невелика за розмірами: вміст CdSe - 24-30 мол.%; Ga_2Se_3 - 8-16 мол.%.

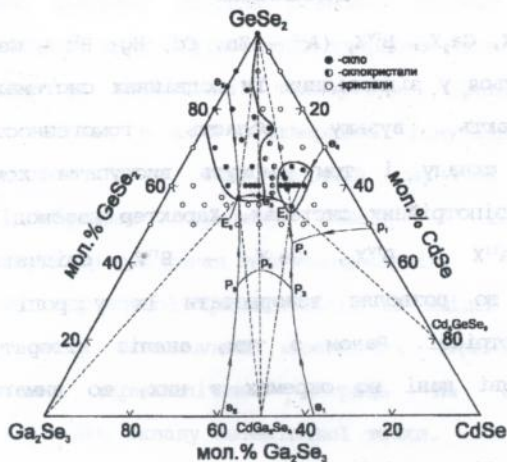
Область склоутворення квазіпотрійної системи $\text{HgSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ встановлена за результатами дослідження 23 сплавів. Вона незначна за

величиною і локалізована поблизу евтектики квазібінарної системи $Ga_2Se_3 - SnSe_2$. Максимальний вміст $HgSe$, що входить до складу скла, становить 5 мол. %.



Мал.7. Области склування та елементи поверхні ліквідуса квазіпотрійної системи $CdSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$.

Схильність сплавів до склування, яка охарактеризована за допомогою величин T_{gr} та K_3 - наведені в таблиці 4, зменшується в цілому при збільшенні вмісту $Cd(Hg)Se$, причому у сплавах ртутьвмісних систем вона дещо нижча в порівнянні з кадмійвмісною системою. Значення T_{gr} та K_3 свідчать, що склоподібні сплави мають велику схильність до кристалізації і можуть бути отримані із застосуванням жорстких умов гарту.



Мал.8. Области склоутворення та елементи поверхні ліквідуса квазіпотрійної системи HgSe - Ga₂Se₃ - GeSe₂.

Таблиця 4.

фізико-хімічні характеристики склоподібних сплавів квазіпотрійної системи HgSe - Ga₂Se₃ - GeSe₂.

№ сплаву	Склад склоподібного сплаву, мол%			H, ГПа	T _g , К	T _c , К	T _m , К	T _{gr} , К	K _c
	HgSe	Ga ₂ Se ₃	GeSe ₂						
44	3	19	78	2.18	612	691-714	957	0.64	0.30
45	5	18	77	2.18	603	686-700	952	0.63	0.26
46	7	17	76	2.20	594	667-689-703	945	0.63	0.26
47	12	15	73	2.22	603	676-708	819	0.66	0.30
48	14	14	72	2.16	595	673-702	911	0.65	0.28
49	16	13	71	2.16	581	663-698	910	0.65	0.29
50	20	12	68	2.07	553	618-658	918	0.60	0.22
37	25	10	65	2.04	556	621-650	910	0.61	0.22
51	30	8	62	2.06	543	606-649	902	0.65	0.21
52	37	5	58	1.96	513	585-610	858	0.60	0.27
53	38.5	4.5	57	2.02	513	583-588-605	853	0.60	0.26
54	40	4	56	2.02	511	580-629	851	0.60	0.25
29	42	3	55	2.08	514	575-619	853	0.60	0.22
55	45	2	43	2.18	521	583-619	858	0.61	0.22
56	47	1.5	41.5	2.18	523	583-588	861	0.60	0.22

ВИСНОВКИ

1. Сполуки $A^{II}X$, Ga_2X_3 , $B^{IV}X_2$ (A^{II} - Zn, Cd, Hg; B^{IV} - Ge, Sn; X - S, Se), які утворюються у відповідних їм подвійних системах, плавляться конгруентно, мають вузьку область гомогенності поблизу стехіометричного складу і тому можуть виступати компонентами в досліджуваних квазіпотрійних системах. Характер взаємодії у системах $A^{II}X - Ga_2X_3$, $A^{II}X - B^{IV}X_2$, $Ga_2X_3 - B^{IV}X_2$ свідчить про їхню квазібінарність, що дозволяє використати їх у ролі систем, які обмежують квазіпотрійні. Разом з тим, аналіз літературних джерел показує суперечливі дані по окремих з них, що вимагає подальших досліджень.

2. Методами фізико-хімічного аналізу вперше вивчені фазові рівноваги в квазіпотрійних системах $CdSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$ (4 перетини), $HgSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$ (7), $HgSe - Ga_2Se_3 - SnSe_2$ (8). Встановлений характер і температури протікання моно- та нонваріантних процесів в системах, побудовані проекції поверхонь ліквідуса, ізотермічні розрізи при 870K, 770K і 720K відповідно та побудовані їх просторові діаграми стану. Тетрарних проміжних фаз в системах не виявлено. Знайдені області твердих розчинів значної протяжності на основі $Cd(Hg)Se$ та Ga_2Se_3 . Фазові рівноваги в досліджених системах характеризуються протіканням трьох нонваріантних процесів (без урахування площин поліморфного перетворення). Квазіпотрійна система $CdSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$ триангулюється квазібінарним перетином $CdGa_2Se_4 - GeSe_2$ на дві підсистеми. Аналогічний перетин ($HgGa_2Se_4 - Ge(Sn)Se_2$) у системах $HgSe - Ga_2Se_3 - Ge(Sn)Se_2$ є квазібінарним тільки в підсолідусній частині, внаслідок інконгруентного характеру плавлення фази $HgGa_2Se_4$. Ліквідус систем представлений шістьма полями первинної кристалізації, з яких три належать компонентам, або твердим розчинам на їх основі, одне потрійним фазам Cd_4GeSe_6 ($Hg_2Ge(Sn)Se_4$) і два - ВТР- та НТР-модифікаціям $Cd(Hg)Ga_2Se_4$.

3. Уточнено діаграму фазових рівноваг системи $Ga_2Se_3 - GeSe_2$. Система евтектичного типу з утворенням твердого розчину протяжністю до 23 мол. % Ga_2Se_3 при евтектичній температурі. Проведено дослідження системи $ZnSe - Ga_2Se_3$, в якій підтверджено існування тернарної фази $ZnGa_2Se_4$, та системи $ZnSe - GeSe_2$, в якій існування проміжних фаз не встановлено. Побудовою перетину $CdGa_2S_4 - GeSe_2$ підтверджено конгруентний характер утворення тіогалату кадмію.

4. Методами направленої кристалізації із зміною форми контейнера та швидкості росту встановлена можливість отримання гетерогенних напівпровідникових кристалічних матриць на основі $HgGa_2Se_4$, $Hg_2Ge(Sn)Se_4$, $Ge(Sn)Se_2$ складу евтектичної точки.

5. Запропонована методика отримання тонких плівок потрійних сполук, що утворюються за перитектичними реакціями на підкладки $A^{III}X$.

6. Розроблено методику одержання компактних склоподібних сплавів. Встановлено області існування стекел в квазіпотрійних системах $Cd(Hg)Se - Ga_2Se_3 - Ge(Sn)Se_2$. В прийнятому режимі гарту в системі $CdSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$ отримано дві області існування скла. Максимальний вміст $CdSe$, введений до складу скла складає 30 мол. %, $Ga_2Se_3 - 27$ мол. %. В системі $HgSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$ цей вміст в області склоутворення складає 50 мол. % $HgSe$ і 20 мол. % Ga_2Se_3 . Область склування в системі $HgSe - Ga_2Se_3 - SnSe_2$ незначна і локалізована поблизу бінарної евтектики, що знаходиться в системі $Ga_2Se_3 - SnSe_2$. Використовуючи комплекс методів фізико-хімічного аналізу для склоподібних сплавів визначені мікротвердість, температури розм'якшення та температури початку кристалізації; обчислені приведені температури склування та константи Грубі. Для одержаних стекел характерне виконання правила Каузмана; вони володіють високою кристалізаційною здатністю і можуть бути отримані в склоподібному стані лише в режимі жорсткого гарту.

7. Розглянута закономірність залежності властивостей склоподібних

сплавів від порядку формування структурних одиниць і показана її правомірність для стекел досліджених систем, що також підтверджено розглядом будови стекел методами ІЧ- та КР-спектроскопії в системі CdS - Ga₂S₃ - GeS₂.

Роботи, опубліковані по темі дисертації:

1. Олексеюк Н.Д., Парасюк О.В. Система CdSe - Ga₂Se₃ - GeSe₂// Журн. неорган. химии. 1995. Т.40. N2. С.315-319.
2. Олексеюк І.Д., Парасюк О.В., Горгут Г.П., Піскач Л.В. та ін. Халькогенідні і галогенідні напівпровідникові фази в системах Me²(Me^{II}, Me^{III}) - V^{IV} - X(Г)// Деп. в ДНТЕ України 28. 02. 95, N540 - Ук95. 209с.
3. Олексеюк І.Д., Парасюк О.В. Системи Cd(Hg)Se - Ga₂Se₃ - GeSe₂ і технологія монокристалів Cd(Hg)Ga₂Se₄// The First Int. Conf. on Material Science of Chalcogenide and Diamond-Structure Semiconductors. Chernivtsi. oct.1994. Abstract Booklet. 1994. V.1. P.111.
4. Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. HgSe - Ga₂Se₃ - SnSe₂ System// Sixth Int. Conf. on Crystal Chemistry of Intermetallic compounds.Lviv. sept.1995. Abstract. 1995. P.43.
5. Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. Heterogeneous semiconductive single crystal matrices on the basis of eutectic crystals// Int. School-Conf. Phys. Problems in Material Science of Semiconductors. Chernivtsi. sept.1995. Abstract Booklet. 1995. P.84.

SUMMARY

O.V.Parasyuk. Phase Equilibria and Glassformation in Pseudo-ternary systems $A^{II}X - Ga_2X_3 - B^{IV}X_2$ ($A^{II} - Zn, Cd, Hg$; $B^{IV} - Ge, Sn$; $X S, Se$).

Dissertation presented to acquire candidate degree in chemistry. Speciality 02.00.01 - Inorganic Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn State University, Lutsk, 1995.

5 papers presenting results of investigation of phase equilibria and glassformation in pseudo-ternary systems $CdSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$, $HgSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$, $HgSe - Ga_2Se_3 - SnSe_2$ and pseudo-binary $ZnSe - Ga_2Se_3$, $ZnSe - GeSe_2$, $Ga_2Se_3 - GeSe_2$, $CdGa_2S_4 - GeS_2$ are maintained. By the methods of directional crystallization the possibility of obtaining heterogenous crystal matrices on the basis of the alloys of ternary eutectic composition was ascertained. The method of obtaining of thin films of the compounds which fuse incongruently was suggested.

АННОТАЦІЯ

Парасюк О.В. Фазові рівноваги і склообрання в квазитрійних системах $A^{II}X - Ga_2X_3 - B^{IV}X_2$ ($A^{II} - Zn, Cd, Hg$; $B^{IV} - Ge, Sn$; $X S, Se$).

Дисертація на соискание ученої ступені кандидата хімічних наук по спеціальності 02.00.01 - неорганічна хімія, Волинський державний університет ім. Лесі Українки, Луцьк, 1995.

Захищається 5 наукових робіт, які містять результати дослідження фазових рівноваг і склообрання в квазитрійних системах $CdSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$, $HgSe - Ga_2Se_3 - GeSe_2$, $HgSe - Ga_2Se_3 - SnSe_2$ і квазібинарних $ZnSe - Ga_2Se_3$, $ZnSe - GeSe_2$, $Ga_2Se_3 - GeSe_2$, $CdGa_2S_4 - GeS_2$. Методами направленої кристалізації встановлено можливість отримання гетерогенних кристалічних матриць на основі сплавів складу трійних евтектик. Предложено метод отримання тонких плівок сполучень, плавляться інконгруентно.

Ключові слова: система, ізотермічний перетин, скло, селеніди цинку, кадмію, ртуті, галію, германію, олова.

AB 33.999

AB 33.999