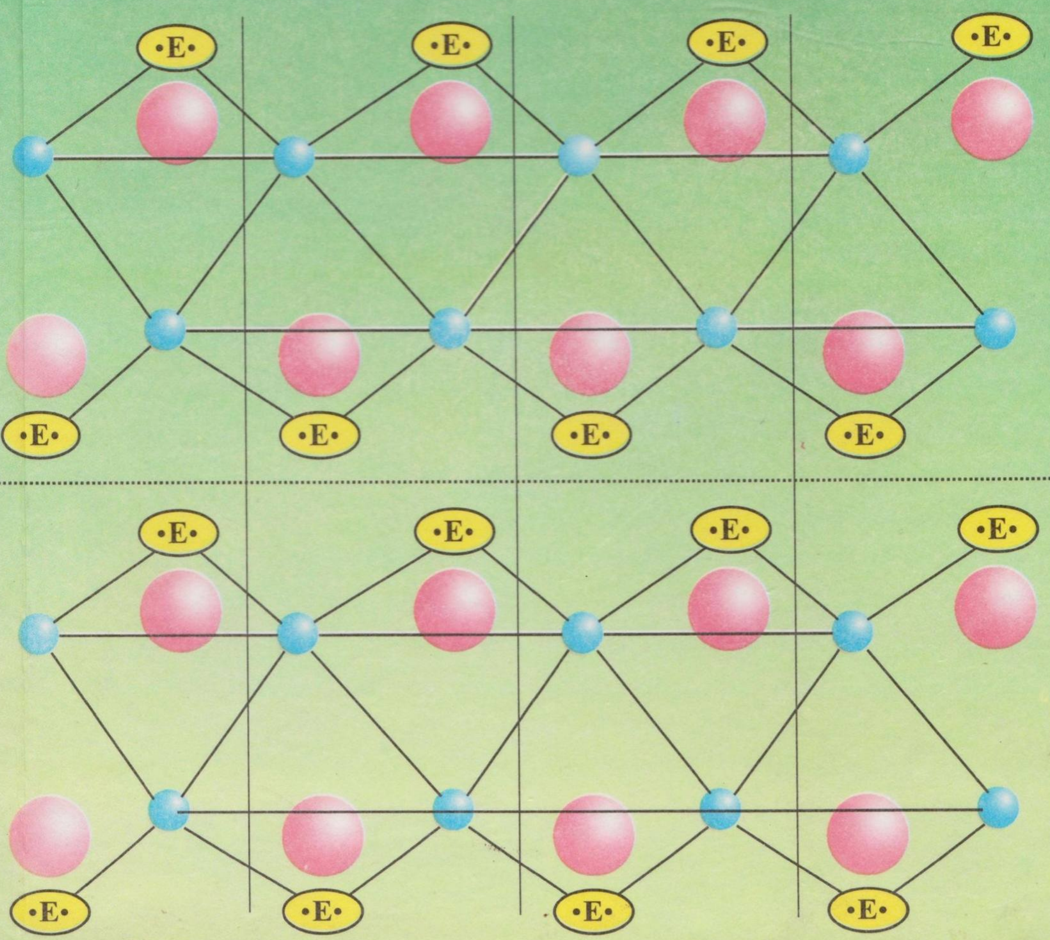
Д. И. Блецкан

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ Si, Ge, Sn И СПЛАВЫ НА ИХ ОСНОВЕ



Д. И. Блецкан

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ Si, Ge, Sn И СПЛАВЫ НА ИХ ОСНОВЕ

МОНОГРАФИЯ
В ДВУХ ТОМАХ

Том I

Ужгород
ВАТ “Видавництво “Закарпаття”
2004

ББК 22.37

Б68
УДК 621.315.592

У монографії узагальнено літературні дані та результати досліджень автора про кристалічні і склоподібні халькогеніди кремнію, германія і олова.

У першому томі розглянуто фазові рівноваги в подвійних системах A^{IV}–B^{VI} і подано T–*x*-діаграми бінарних і потрійних систем на основі сполук $A^{IV}B^{VI}$, а також мікродіаграми стану в околі напівпровідникових фаз. Подані дані про кристалічну структуру хімічних сполук халькогенідів кремнію, германія та олова і про поліморфні та політипні перетворення цих сполук. Із врахуванням установлених особливостей діаграм стану проаналізовано можливості сучасних методів синтезу і вирощування монокристалів різноманітних халькогенідів Si, Ge та Sn, розкрито механізм їх росту із газової фази. Описані умови синтезу стекол і приведені області склоутворення в подвійних і потрійних системах на основі халькогенідів елементів IVA групи.

Для наукових співробітників і фахівців у галузі напівпровідникового матеріалознавства, фізики і техніки напівпровідників, а також викладачів, аспірантів і студентів відповідних спеціальностей.

В монографии обобщены литературные данные и результаты исследований автора по кристаллическим и стеклообразным халькогенидам кремния, германия и олова.

В первом томе рассмотрены фазовые равновесия в двойных системах A^{IV}– B^{VI} и приведены *T*–*x*-диаграммы бинарных и тройных систем на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$, а также микродиаграммы состояния, непосредственно примыкающие к полупроводниковым фазам. Приведены данные о кристаллической структуры моно- и дихалькогенидов кремния, германия, олова и о полиморфных и политипных превращениях этих соединений. С учетом установленных особенностей диаграмм состояния проанализированы возможности современных методов синтеза и выращивания монокристаллов различных халькогенидов Si, Ge и Sn, раскрыт механизм их роста из газовой фазы. Описаны условия синтеза стекол и приведены области стеклообразования в двойных и тройных системах на основе халькогенидов элементов IVA группы.

Для научных сотрудников и специалистов в области полупроводникового материаловедения, физики и техники полупроводников, а также для преподавателей, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

Видання здійснене за фінансової підтримки Науково-виробничої фірми «*Технокристал*», м. Ужгород.

ISBN 966–7703–86–X

ВВЕДЕНИЕ

Для химических элементов IVA группы Периодической системы Д.И. Менделеева наиболее характерными халькогенидами являются соединения типов $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B_2^{VI}$, в которых они проявляют степени окисления (+II) и (+IV) соответственно. Эти соединения привлекают внимание исследователей проблемой их структурной неустойчивости, наличием низкотемпературной сверхпроводимости и сегнетоэлектричества в фазах высокого давления, возможностью изучения влияния отклонения от стехиометрии на структуру и физические свойства полупроводниковых фаз. Подавляющее большинство кристаллических халькогенидов Si, Ge и Sn обладает слоистой или слоисто-цепочечной структурой. Возможности, которые открывают слоистые кристаллы для изучения ряда новых явлений в физике твердого тела, далеко еще не исчерпаны, и интерес к ним постоянно возрастает. Слоистые полупроводники отличаются сильной анизотропией химической связи, что позволяет рассматривать их как промежуточный класс веществ между двухмерными и трехмерными. Поэтому в таких объектах можно ожидать появление свойств, которые не только отражают специфику их строения, но и характерны для молекулярных и ионно-ковалентных кристаллов.

Замечательной особенностью халькогенидов Si и Ge является возможность получения их как в кристаллическом, так и в стеклообразном состояниях. Бинарные халькогениды кремния и германия, наряду с халькогенидами мышьяка, являются модельными объектами для исследования роли ближнего и дальнего порядков в формировании электронных и колебательных спектров, а также электронных свойств полупроводников. Интерес к стеклообразным халькогенидам германия бинарного, тройного и более сложного состава обусловлен еще и возможностью создания на их основе устройств оптической и голографической памяти, а также пороговых переключателей, в основу работы которых положены структурные превращения.

Полупроводниковые соединения $A^{IV}B^{VI}$ и твердые растворы на их основе являются одним из основных базовых материалов современной ИК-оптоэлектроники. Эти материалы используются для создания инжекционных гетеролазеров, светодиодов и фотоприемников, работающих в среднем и дальнем ИК-диапазонах. Важное достоинство источников и приемников ИК-излучения на основе кристаллических соединений $A^{IV}B^{VI}$ – возможность перестраивания их спектральных характеристик за счет изменения состава, температуры, давления и магнитного поля, что обусловлено зависимостью ширины запрещенной зоны от указанных параметров. Значи-

тельный прогресс достигнут также в создании широкоформатных фокальных матриц фотодиодов на основе халькогенидов IVA группы, сопряженных с кремниевой считывающей электроникой через тонкие буферные слои из флюоридов.

Еще одна перспективная область применения халькогенидов Ge, Sn и Pb – термоэлектрические устройства, работающие в интервале температур от комнатной до 800–900 K.

Халькогениды элементов IVA подгруппы находят также применение в качестве реперных материалов для определения давления в камерах синтеза сверхтвердых и сверхпрочных материалов.

Несмотря на имеющееся казалось бы большое количество монографий [1–12], посвященных изучению соединений $A^{IV}B^{VI}$, многие вопросы не нашли в них отражение вообще и, кроме того, в течение последних 10–15 лет накоплена огромная новая информация по изучению свойств данных соединений. Исходя из этого, автор взял на себя ответственность по обобщению всего имеющегося на сегодняшний день экспериментального и теоретического материала о кристаллических и стеклообразных халькогенидах Si, Ge, Sn и сплавах на их основе. Учитывая большой объем имеющейся информации, о чем красноречиво свидетельствует список цитируемой литературы, изначально задуманную цельную монографию пришлось разделить на два тома.

В первом томе приводятся диаграммы состояния двойных систем A^{IV}– B^{VI}, включая и микродиаграммы известных монохалькогенидов, а также тройных систем $A^{IV}B^{VI}$–$A^{IV}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$–$A^{IV}B_2^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$– $A_2^{III}B_3^{VI}$, детально описана структура бинарных и тернарных соединений, образующихся в указанных системах, при этом особое внимание уделено политипизму и полиморфизму этих соединений. Значительное внимание уделено анализу диаграмм состояния соединение $A^{IV}B^{VI}$–примесь. Описаны методы синтеза и выращивания кристаллов $A^{IV}B^{VI}$, $A^{IV}B_2^{VI}$ и твердых растворов на их основе из расплава и газовой фазы. Завершающая глава первого тома посвящена изучению стеклообразования в двойных и тройных системах на основе халькогенидов элементов четвертой группы.

Во втором томе будут изложены результаты изучения структуры ближнего и среднего порядков объемных стеклообразных и аморфных пленок стехиометрических дихалькогенидов и монохалькогенидов Si и Ge, а также сплавов на их основе прямыми дифракционными методами и косвенными методами колебательной спектроскопии, мёссбауэровской спектроскопии и др., а также электронные свойства упорядоченных и неупорядоченных фаз соединений $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B_2^{VI}$.

Глава 1

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ A^{IV}JB^{VI}

Для целенаправленного синтеза индивидуальных химических соединений или материалов заданного фазового состава существенное значение имеют данные, закодированные в соответствующих диаграммах состояния, поскольку, обобщив экспериментальный материал, они позволяют учесть основные закономерности выполнения этого процесса. С помощью диаграмм состояния появляется возможность наглядно представить действительное взаимоотношение между физико-химическими параметрами, определяющими состояние системы, т.е. характер взаимодействия самих компонентов в различных условиях. Диаграммы состояния необходимы в повседневной работе исследователей, разрабатывающих новые технологии и создающих новые материалы. При научном проектировании материалов следует учитывать два аспекта: термодинамику, которая включает в основном фазовые равновесия при повышенных температуре и давлении и отвечает на вопрос об устойчивости фаз и кристаллохимию веществ, из которых будет создан материал. Для материаловедов представляют интерес не только данные о новых фазах, но и любая другая информация, которую можно получить из *T*J*x*-диаграмм состояния: строение ликвидуса, координаты нонвариантных точек на ликвидусе и в субсолидусной области, растворимость компонентов в твёрдом состоянии, способ образования и полиморфизм синтезируемых фаз и др. Только зная все эти факторы, можно правильно выбрать состав материала и грамотно провести процессы плавления исходной шихты, синтеза материала и выращивания кристаллов. Большое значение для управления составом выращиваемых монокристаллов химических соединений имеет знание микродиаграмм их состояния, поскольку даже незначительные отклонения от стехиометрии могут иногда вызвать существенные изменения электронных свойств. Так, в большинстве полупроводниковых соединений $A^{IV}B^{VI}$ типом проводимости и концентрацией носителей заряда можно управлять без введения легирующих примесей, регулируя в определенных пределах соотношение элементов $A^{IV}B^{VI}$.

Для направленного изменения свойств таких соединений важно знать пределы, до которых при различных температурах можно изменять их состав. Эти пределы задаются положением границ областей гомогенности соединений в соответствующих двухкомпонентных системах. В большинстве систем $A^{IV}–B^{VI}$ области гомогенности частично или полностью смещены относительно стехиометрического состава в сторону избытка одного из компонентов.

1.1. СИСТЕМА SiJS

В настоящее время информация о стабильных фазах в системах Si–S и Si–Se ограничена. Отсутствие полностью изученных фазовых диаграмм этих систем заставляет опереться только на результаты исследования физических свойств их компонентов и взаимодействия с материалами компонентов при высоких температурах. Дополнительные трудности вносит необходимость проводить все измерения при полном отсутствии воздуха и влаги. *T–x*-диаграмма состояния бинарной системы Si–S изучена слабо. Согласно [16–22], в этой системе образуются два химических соединения: моносульфид (SiS) и дисульфид (SiS_2) кремния. На рис.1.1 представлена гипотетическая диаграмма состояния, суммирующая известные сведения о сульфидах кремния [16]. Сульфуризация Si всегда приводит к образованию SiS_2, имеющего точку плавления при 1363 K и точку кипения, находящуюся между 1373 и 1473 K [14]. Дисульфид кремния получается также при взаимодействии SiO_2 с Al_2S_3 при 1473÷1573 K в потоке сухого азота [15]. Моносульфид кремния образуется при взаимодействии SiS_2 с Si в вакууме при 1123 K [20]. Оба химических соединения легко разлагаются водой, особенно водяным паром с образованием SiO_2 и H_2S. При гидролизе выделяется метакремниевая кислота, гидролиз ускоряется в присутствии щелочей. Кислородом воздуха SiS_2 окисляется лишь при нагревании [15].

Измерения равновесных давлений пара реакции:

$$1/2\ SiS_2 + 1/2\ Si \Leftrightarrow SiS, \qquad (1.1)$$

а также пара SiS_2 эффузионным методом Кнудсена, – показали, что давлением пара SiS_2 можно пренебречь по сравнению с давлением пара SiS [17]. Температура сублимации SiS составляет 1213 K [14]. Энтальпия сублимации SiS_2 при 1000 K равна 258,476 кДж/моль. Температурные зависимости давления насыщенного пара выражаются уравнениями:

для SiS $\lg p(\text{атм}) = –47200/4{,}573\,T + 31{,}6/4{,}573$ (894 – 1076 K);

для SiS_2 $\lg p(\text{атм}) = –61736/4{,}573\,T + 37{,}48/4{,}573$ (950 – 1200 K).

Синтез фаз высокого давления дисульфида кремния осуществлен авторами [23]. Для получения SiS_2 смеси кремния и серы (в атомных

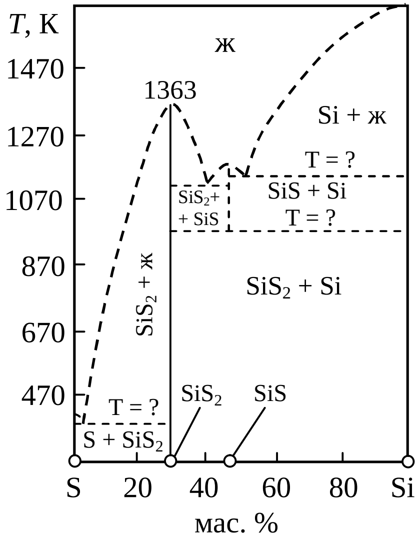


Рис. 1.1. Гипотетическая диаграмма состояния системы Si–S [16].

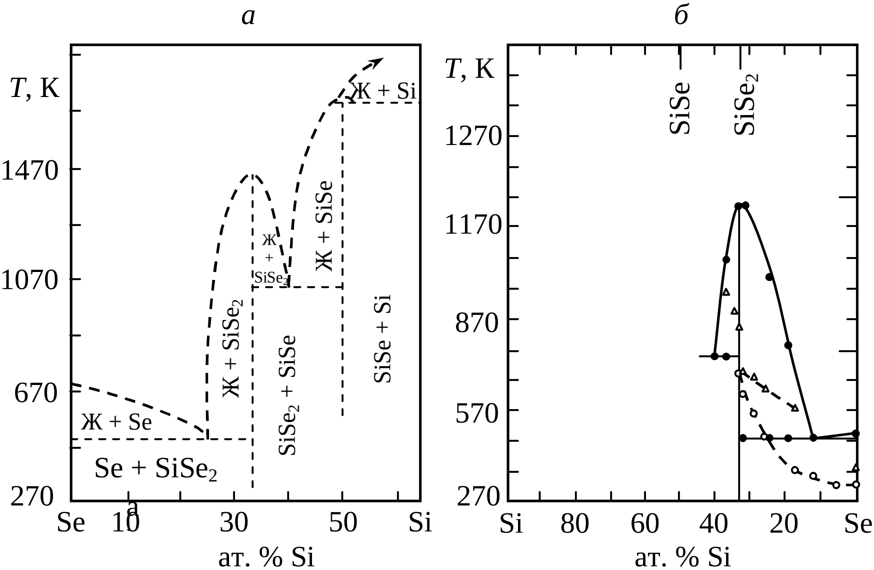


Рис.1.2. *а* – Гипотетическая диаграмма состояния системы Si–Se [24];
б – часть диаграммы состояния системы Si–Se по [25].

отношениях 1:1, 2:3, 1:2 и 1:2,2) прессовали и нагревали до 973 К под давлением 5 ГПа. Полученный SiS_2 кристаллизуется в тетрагональной сингонии, на воздухе при 870 К переходит в Si_2OS_3; дальнейшее нагревание в чистом кислороде при 1273 К приводит к образованию SiO_2. В атмосфере азота фаза высокого давления SiS_2 устойчива до 1098 К. При температуре 1273 К и давлении 4,5 ГПа в течение 5 мин. из смеси Si и S с атомным соотношением 1:2 получаются иглообразные серые кристаллы. При 1673 К и 4,4 ГПа в течение 5 мин. образуются кристаллы желтовато-коричневого цвета. При 973 К и 4,5 ГПа в течение 5 мин. при атомных соотношениях Si и S 1:1, 2:3, 1:2 и 1:2,2 образуются стеклообразные продукты [23].

1.2. СИСТЕМА Si–Se

T–x-диаграмма состояния бинарной системы Si–Se пока систематически не исследована. Гипотетическая диаграмма состояния системы Si–Se, предложенная авторами [24], приведена на рис.1.2, *а*. Экспериментально построенная диаграмма фазового равновесия для обогащенной селеном области в системе Si–Se приведена на рис. 1.2, *б* [25]. В системе образуются два химических соединения: моноселенид (SiSe) и диселенид ($SiSe_2$) кремния [21, 22, 24–27]. Диселенид кремния получают прямым сплавлением элементарных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении [22, 27]. Изучение реакции между Se и Si в вакууме, выполненное методами ДТА и рентгенографии [27], показало, что эндотермическая реакция начинается при 673 К, но при этой температуре скорость реакции еще мала и для ее завершения требуется длительное нагревание реакционной смеси при 843 К. Продуктом реакции является $SiSe_2$. Сублимация $SiSe_2$ в вакууме начинается при 943 К. Диселенид кремния плавится конгруэнтно при 1243 ± 5 К [27]. Кристаллический и стеклообразный $SiSe_2$ легко гидролизуется влагой воздуха с образованием SiO_2, H_2Se и красного селена. Плотность кристаллического $SiSe_2$ равна 3,6 г/см^3 [28].

Соединение SiSe плавится инконгруэнтно, преимущественно по реакции [24]:

$$2SiSe \rightarrow SiSe_2 + Si. \qquad (1.2)$$

Моноселенид кремния может быть получен взаимодействием SiO_2 с MgSe при 1523 К или при взаимодействии $SiSe_2$ и Si при 1073 К, либо прямым сплавлением Si и Se, взятых в стехиометрическом соотношении при 1023 К [18, 27]. Соединение SiSe разлагается в H_2O, кислотах и щелочах. Нет никаких данных, позволяющих утверждать, что в системе Si–Se существует еще одно химическое соединение – Si_2Se_3. Вся имеющаяся информация свидетельствует, что этот состав как раз соответствует эвтектической точке. Аналогичная ситуация имеет место и в системе Si–S.

Так как между составами SiSe и $SiSe_2$ нет оснований предполагать существование стабильных бинарных химических соединений, то здесь на диаграмме ожидается простая эвтектика. Температура и состав ее неизвестны, но авторы работы [24] предполагают, что при $T < 493$ К содержания Si опускает ниже 30 ат. % Si (рис.1.2).

1.3. СИСТЕМА Si JTe

Система Si–Te изучена достаточно хорошо методами ДТА, РФА и тензиметрическими исследованиями [29–31]. *T*–*x*-проекция системы Si–Te изображена на рис. 1.3. По характеру расположения линий на *T*J*x*-диаграмме данные других авторов [29, 30] очень близки к представленным на рис.1.3. Установлено, что в системе Si–Te образуется только одно соединение – сесквителлурид кремния (Si_2Te_3), плавящееся инконгруэнтно при 1159 [31], 1165 [29], 1168 К [30]. Лишь в единственной работе [129] указывается, что соединение Si_2Te_3 плавится конгруэнтно при 1162 К. Красные пластинчатые кристаллы Si_2Te_3 легко получают методом статической сублимации [29, 32]. Несмотря на большую устойчивость по сравнению с известными соединениями в системах Si–S и Si–Se, кристаллы Si_2Te_3 все же медленно гидролизируют. При внесении кристаллов Si_2Te_3 из вакуума на воздух через некоторое время их поверхность покрывается пленкой теллура, которая защищает кристалл от последующего разложения. Поверхностная реакция описывается уравнением [32]:

$$Si_2Te_3 + 4H_2O \rightarrow 2SiO_2 + 2H_2\uparrow + Te + 2H_2Te\uparrow. \qquad (1.3)$$

Наличие SiO_2 и Te на поверхности доказано с помощью химического анализа. H_2Te можно легко определить по типичному запаху.

В литературе указывается на полиморфное превращение Si_2Te_3 при 673 К [29, 130]. Авторами [31] получены небольшие, но отчетливые эффекты при 683 К для равновесных сплавов в области $20 \div 60$ ат. % Te. Была предпринята попытка закалить высокотемпературную модификацию β-Si_2Te_3. Для этого образцы Si_2Te_3 авторы [31] резко охлаждали в воде со льдом от температуры 873 или 963 К (предварительная выдержка при этих температурах 24 *ч*) и сразу же проводили рентгеносъемку закаленного образца. РФА показал наличие только линий низкотемпературной модификации α-Si_2Te_3.

Фаза Si_2Te_3 сублимирует инконгруэнтно, что следует как из масс-спектроскопических [33], так и тензиметрических [31] данных:

Si_2Te_3(крист.) → (2–x)Si(крист.) + [(3–x)/2] Te_2(пар) + xSiTe (пар).

Согласно масс-спектроскопическим данным, основными частицами в паровой фазе над $Si_2Te_{3\ крист.}$ являются молекулы Te_2 и SiTe. Молекулы $SiTe_2$ обнаружены в незначительном количестве.

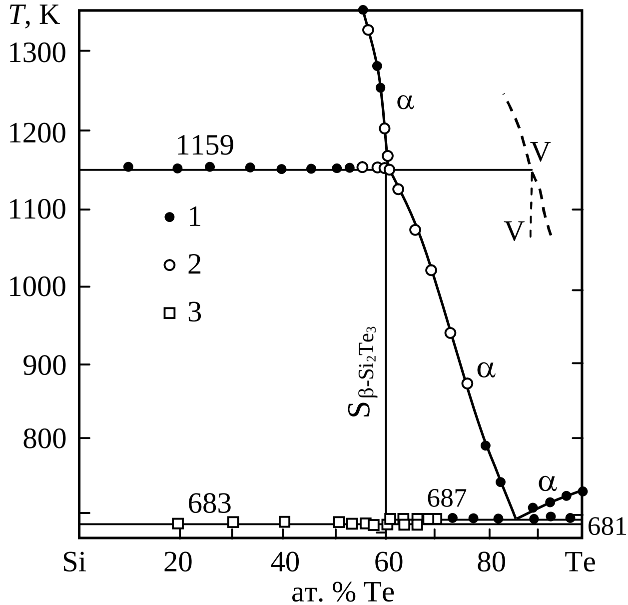


Рис. 1.3. Диаграмма состояния системы Si–Te [31]:
1 – данные кривых нагревания ДТА; 2 – данные ДТА при одновременном определении давления пара; 3 – данные ДСК.

Сведения по границам области гомогенности фазы Si_2Te_3 весьма противоречивы. При изучении p_{Te_2} –T-проекции системы установлено [34], что область гомогенности не выходит за пределы составов 59,45 и 60,50 ат. % Te. Иного мнения придерживаются авторы [130], считая, что область гомогенности фазы на основе Si_2Te_3 находится в пределах 60 ÷ 66,6 ат. % Te, т.е. от Si_2Te_3 до «$SiTe_2$». Существенный разброс в определении границ области гомогенности Si_2Te_3 побудил авторов [31] вновь провести исследования, использовав для этих целей три независимых метода: РФА, микроструктурный анализ и тензиметрический. Наиболее широкую область от 59,6 до 60,25 ат. % Te получено при использовании данных РФА. Однако, как утверждают сами авторы [31], полученные границы ориентировочные, поскольку метод РФА обладает чувствительностью на уровне 0,5 мас. % по отношению к регистрации второй фазы. Более точные данные дал тензиметрический метод: от 59,85 ± 0,06 ат. % до

60,14 ± 0,04 ат. % Te (при 1023 К). Тензиметрическое определение границ области гомогенности имеет ряд преимуществ. Во-первых, это более высокая точность (для Si_2Te_3 около 0,05 ат. %), во-вторых, эксперименты проводятся непосредственно при температуре, при которой определяется граница области гомогенности, и давлении пара, соответствующем изучаемым равновесиям [31].

Эвтектика между Te и Si_2Te_3 обладает относительно низкой температурой плавления (682 К) и отвечает ориентировочному составу 17 ÷ 18 ат. % Si [29]. Наличие эвтектики в системе Si–Te с параметрами: составом – 82,5 ат. % Te и температурой плавления 679 К подтверждено в [30]. В этой области составов вязкость расплавов довольно значительная, поэтому в данных условиях возможно затвердение расплава с образованием стекол. Термические эффекты вблизи 683 К связываются с фазовым превращением в твёрдом состоянии в соединении Si_2Te_3.

Несмотря на то, что на диаграмме состояния системы Si–Te представлено только одно устойчивое соединение Si_2Te_3, в литературе сообщается о существовании и других теллуридов кремния: SiTe [35] и $SiTe_2$ [36]. Однако тщательное сопоставление электрических, оптических и фотоэлектрических свойств монокристаллов Si_2Te_3 [32]и кристаллов, которым приписывались формулы SiTe [35] и $SiTe_2$ [37, 38], указывает на их большое сходство. Эти факты, а также результаты рентгеноструктурного анализа, приведенные для Si_2Te_3 в работе [129], позволяют заключить, что исследовавшиеся ранее кристаллы SiTe и $SiTe_2$ идентичны Si_2Te_3 с некоторыми отклонениями от стехиометрического состава как в сторону избытка Si, так и в сторону избытка Te.

1.4. СИСТЕМА GeJS

T–*x*-диаграмма состояния бинарной системы Ge–S впервые построена А. В. Новоселовой с сотрудниками [39] по данным термического и рентгенофазового анализов. Впоследствии области диаграммы состояния системы Ge–S вблизи соединений GeS и GeS_2 неоднократно уточнялись [40–44] и в окончательной редакции представлены на рис.1.4. В этой системе обнаружены два стабильных химических соединения, стехиометрический состав которых соответствует моносульфиду (GeS) и дисульфиду (GeS_2) германия.

Температурные условия синтеза GeS и GeS_2, характер и температуры их плавления, приводимые в литературе, различаются. Так, температура плавления GeS, по данным различных авторов, составляет (при сопоставимой точности измерений): 938 [39, 42], 940 [40], 931 К [41, 46]. Моносульфид германия – по данным большинства исследователей [39, 42–44], плавится конгруэнтно, но вместе с тем авторы работ [40, 41, 46] утверждают, что при очень медленном нагреве он плавится инконгруэнтно, согласно перитектической реакции:

$$GeS(\textit{тв}) = Ge(\textit{тв}) + \textit{Ж}(53 \text{ ат. \% S}). \qquad (1.4)$$

В системе Ge–S со стороны германия имеется широкая область (3–45 ат. % S) расслаивания в жидком состоянии на фазу, богатую германием, и фазу, близкую по составу к моносульфиду германия. Монотектическая горизонталь, отвечающая расслаиванию в расплаве, проходит при 1193 ± 2 K [39, 41, 42]. Линия эвтектики Ge–GeS лежит при 931 K по данным [41] и 938 по данным [42].

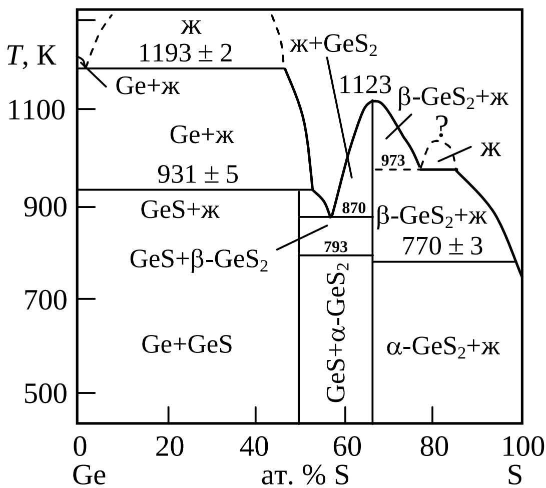


Рис. 1.4. Диаграмма состояния системы Ge–S [41].

Между GeS и GeS_2 существует эвтектика с координатами: 870 ± 3 K и 57,3 ат. % S согласно [41], или 883 K и 60 ат. % S согласно [46]. Авторами работ [39, 45] методом дифференциального термического анализа (ДТА) впервые зафиксировано полиморфное превращение в GeS при 863 K, неоднократно наблюдавшееся затем другими исследователями, хотя и при несколько иной температуре: 868 [42], 858 [47] и 853 K [48, 49]. Эффект, отвечающий полиморфному превращению моносульфида германия, хорошо проявляется на кривых нагревания в методе ДТА после отжига образцов в течение 60 *ч* при 773 ÷ 823 K. На кривых охлаждения этот эффект всегда слабее, но четко проявляется у составов, близких к стехиометрическому GeS [39].

Дисульфид германия плавится конгруэнтно при 1123 K [41, 46].

Известны две полиморфные модификации низкого давления этого соединения, фазовый переход между которыми осуществляется при 793 К – в случае избытка германия, и 770 К – при избытке серы. Между GeS_2 и S имеет место вырожденная эвтектика. В интервале концентраций 77 ÷ 93 ат. % S предполагается существование второй области расслаивания в жидком состоянии. Температура ее монотектики 973 ± 5 К. Твердая растворимость в системе полностью отсутствует, а растворимость GeS_2 в жидкой S начинается лишь выше 573 К и заметно увеличивается с температурой (до 15 мол. % Ge при 973 К).

В работе [50] сообщалось об обнаружении в системе Ge−S третьего химического соединения – Ge_2S_3. Однако многочисленные дальнейшие исследования [39–44] стабильный характер такого соединения не подтвердили. Согласно предположениям, высказанным в работе [51], Ge_2S_3 (и его аналог Ge_2Se_3) является примером экзотического неорганического соединения, существование которого возможно только в непериодической атомной решетке, т.е. в стеклообразном состоянии. Действительно, система Ge−S даже в условиях умеренной закалки демонстрирует склонность к устойчивому стеклообразованию (подробнее см. разд. 6.1.4)

1.5. СИСТЕМА GeJSe

Результаты изучения *T*J*x*-проекции *p*J*T*J*x*-диаграммы состояния системы Ge−Se описаны в работах [54-61]. Первоначально установленная диаграмма состояния этой системы [54] отличалась от диаграммы состояния системы Ge−S. Дальнейшими исследованиями [55–61] в нее были внесены уточнения и изменения, существенно трансформировавшие характер рассматриваемой диаграммы. Окончательная редакция диаграммы состояния системы Ge−Se представлена на рис.1.5.

В системе Ge−Se обнаружены два стабильных химических соединения: моноселенид (GeSe) и диселенид ($GeSe_2$) германия. По данным большинства авторов [55–57, 59–61], моноселенид германия плавится инконгруэнтно при температуре 948 ± 2 К и лишь в единственной работе [58] указывается на конгруэнтный характер его плавления при температуре $T_{пл}$ = 943 К. Для GeSe характерным является наличие двух полиморфных модификаций: стабильной при нормальных условиях низкотемпературной α-фазы, кристаллизующейся в ромбической решетке, и высокотемпературной кубической β-фазы [61, 62]. Высокотемпературная β-фаза GeSe разлагается перитектически на Ge + $Ж_2$ при 948 К, а при 920 К распадается на α-GeSe + $Ж_2$. При 939 К (в области составов 0÷50 ат. %) протекает

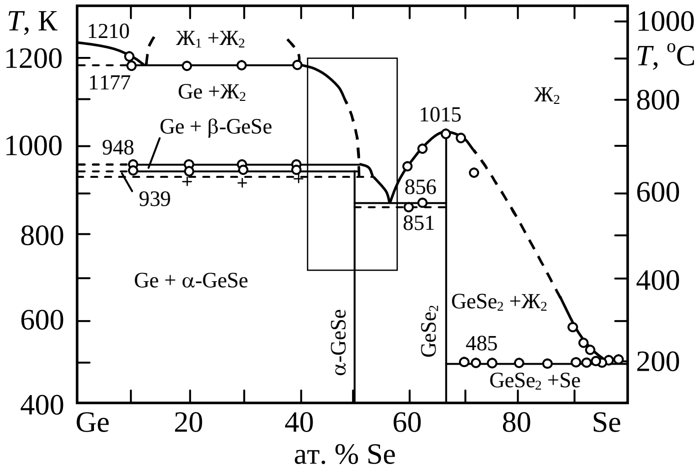


Рис. 1.5. Диаграмма состояния системы Ge–Se [61].

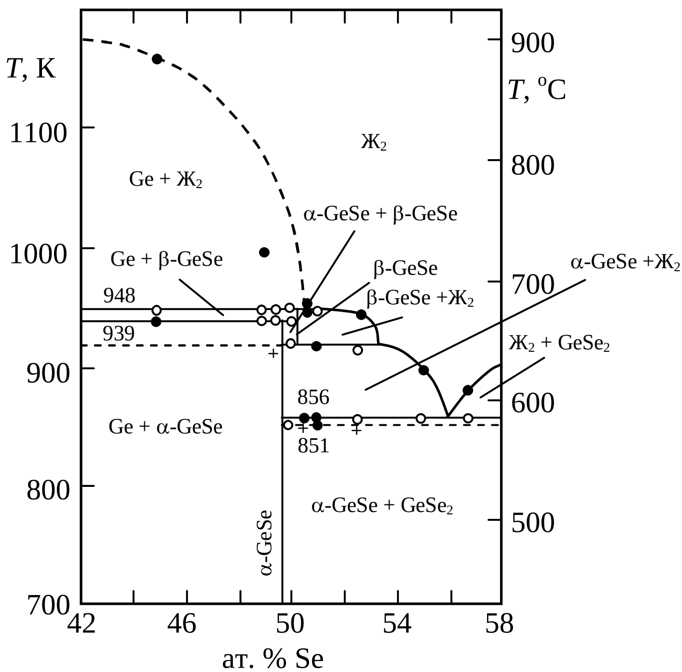


Рис. 1.6. Область диаграммы состояния системы Ge–Se вблизи соединения GeSe [61].

перитектоидная реакция:

$$Ge(\textit{тв}) + \beta\text{-}GeSe(\textit{тв}) \Leftrightarrow \alpha\text{-}GeSe(\textit{тв}). \qquad (1.5)$$

Согласно [62] при температуре 924 K происходит переход ромбической структуры в идеальный структурный тип NaCl с параметром решетки новой кубической фазы *a* = 5,730 Å (при 929 K).

По данным исследований микроструктуры и микротвердости [55], область гомогенности GeSe составляет несколько десятых ат. % и расположена предположительно справа от состава 50,4 ат. % Se.

На отклонение от стехиометрии в соединении GeSe при высоких температурах в пределах ± 1 ат. % Se указывается в работе [60]. Эта неоднозначность побудила авторов работы [61] исследовать микродиаграмму состояния вблизи соединения GeSe, которая представлена на рис.1.3. При температуре выше 900 K α-GeSe существует между 49,5 и 50 ат. % Se, а β-GeSe между 50 и 50,6 ат. % Se. На рис. 1.6 область гомогенности GeSe выделена линиями при 49,75 и 50,25 ат. % Se.

В богатой Ge части диаграммы имеется область расслоения жидкости (границы области с 17 ± 2 до 40 ± 2 ат. % Se [55] и от 11 ÷ 12 до 40 ÷ 42 ат. % Se согласно [59]). Монотектическая горизонталь соответствует температуре 1177 ± 3 K [55, 61].

Диселенид германия плавится конгруэнтно при 1015 ± 2 K. $GeSe_2$ хорошо растворим в растворах щелочей (едкий натр, аммиак). Раствор диселенида германия в щелочах имеет оранжевую окраску. Перекись водорода, особенно в щелочной среде, окисляет диселенид германия с выделением селена. Азотная кислота очень медленно растворяет диселенид германия с образованием двуокиси германия и селенистой кислоты. Диселенид германия в соляной и серной кислотах практически нерастворим, хорошо растворяется в царской водке [53].

Участок GeSe–$GeSe_2$ соответствует диаграмме простого эвтектического типа, хотя различные авторы приводят неодинаковые координаты эвтектики: согласно [61] температура плавления эвтектики 856 ± 2 K и состав 56,0 ± 0,5 ат. % Se; согласно [55] – 860 K и состав 56,5 ат. % Se; согласно [58] – 853 K и состав 62 ат. % Se; согласно [59] – 851 и состав 57 ÷ 58 ат. % Se. В богатой Se части диаграммы наблюдается эвтектическая реакция: жидкость → $GeSe_2$ + Se. Координаты эвтектической точки: 455 ± 1 K и 94,5 ± 0,5 ат. % Se [61]. Авторы работы [60] отмечают, что в данном случае эвтектика не является вырожденной, как это имеет место в других бинарных системах, содержащих Se. Расплавы системы Ge–Se проявляют большую склонность к переохлаждению и стеклообразованию в условиях умеренной закалки (см. разд. 6.1.4).

1.6. СИСТЕМА GeJTe

T–x-диаграмма системы Ge–Te была впервые построена в работе [63] по данным термического анализа. В системе имеется лишь одно химическое соединение – монотеллурид германия (GeTe), образующееся по перитектической реакции при 998 ± 3 K. Между GeTe и Te существует эвтектическое взаимодействие, координаты которого: состав 85 ат. % Te, температура плавления 648 K (рис.1.7). Затем система Ge–Te в области составов 40 ÷ 60 ат. % Te подробно изучалась авторами [64]. В отличие от предыдущей работы показано, что GeTe плавится конгруэнтно при температуре 997 K. Максимум на кривой ликвидиуса смещен относительно стехиометрического состава в сторону избытка теллура и отвечает составу 50,61 ат. % Te. Эвтектика (Ge + GeTe) имеет температуру плавления 996 K и состав 49,85 ат. % Te. Чтобы выяснить, образуется ли соединение GeTe по перитектической реакции, согласно работы [63], или плавится конгруэнтно, в соответствии с данными [64], были проведены многочисленные [65–71] дополнительные исследования системы Ge–Te вблизи соединения GeTe. Анализ данных, связанных с характером плавления GeTe, показывает, что большая часть экспериментальных результатов [65, 67–71] согласуется с выводом о конгруэнтном характере плавления GeTe в соответствии с [64].

Теллурид германия – типичный представитель бертоллидных фаз переменного состава [64–73]. Область гомогенности GeTe целиком смещена относительно стехиометрического состава в сторону теллура. В пределах области гомогенности $Ge_{1-x}Te_x$ обнаружены три полиморфные модификации GeTe: высокотемпературная кубическая типа NaCl (β) (пр.гр. *Fm*3*m*), устойчивая при температурах выше $T_к$ ≅ 640 ÷ 700 K, и две низкотемпературные – ромбоэдрическая (α) (пр.гр. *R*3*m*, бинарный аналог структуры A7 серого α-As) и ромбическая (γ) (структурный тип SnS) [67, 68]. Область гомогенности на основе высокотемпературной кубической модификации теллурида германия лежит в пределах от 50,3 до 51,5 ат. % Te (703 K). Высокотемпературная β-модификация GeTe не закаливается и с понижением температуры ниже $T_к$ переходит в низкотемпературную ромбоэдрическую α- или ромбическую γ- в зависимости от степени отклонения от стехиометрии и режима термообработки [67, 69, 73–76]. Низ-

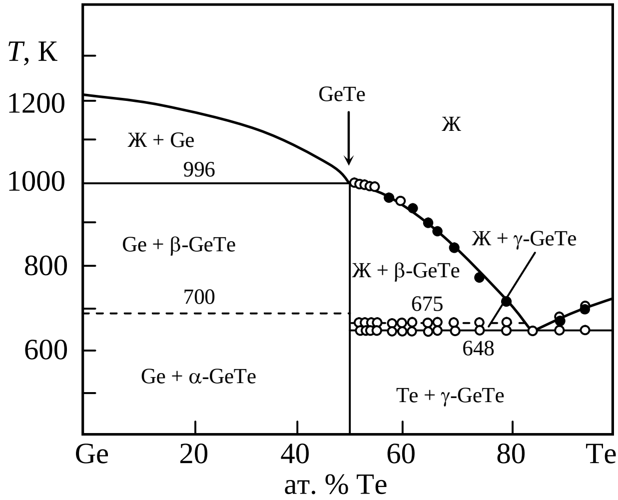


Рис. 1.7. Фазовая диаграмма системы Ge–Te [14, 67].

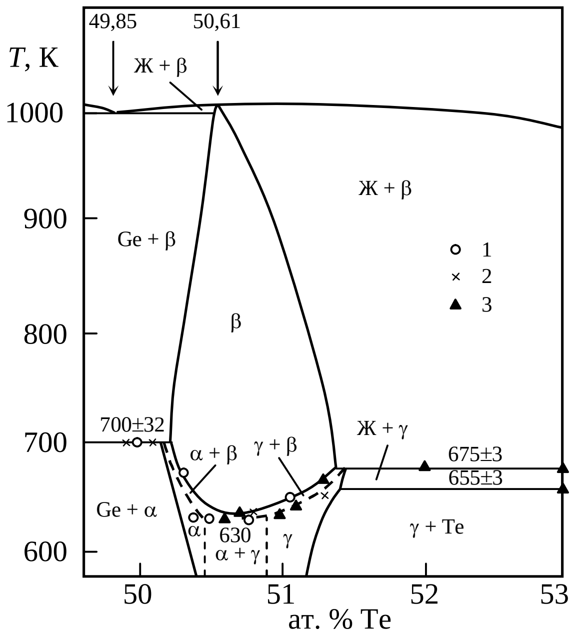


Рис. 1.8. Область гомогенности теллурида германия [65, 69]: 1 – дилатометрия, 2 – точки получены из измерений электрофизических свойств, 3 – ДТА.

котемпературная ромбоэдрическая α-модификация стабильна при небольшом отклонении от стехиометрии ($0,503 < x < 0,505$). Особое место в группе соединений $A^{IV}B^{VI}$ занимает вторая низкотемпературная модификация γ-$Ge_{1-x}Te_x$ [67], которая устойчива при значительном отклонении от стехиометрии ($0,509 < x < 0,512$) при температурах ниже $640 \div 675$ К. Эта модификация изоструктурная моносульфиду и моноселениду германия и не имеет аналогов в рассматриваемой группе соединений: ни в одном из соединений типа $A^{IV}B^{VI}$, кроме теллурида германия, не наблюдалось понижение симметрии при увеличении степени отклонения от стехиометрии.

Состояние образцов в пределах области составов $50,6 \div 50,8$ ат. % Te зависит от скорости прохождения $T_к$. α-GeTe получается при быстром охлаждении сплава от температур $\geq T_{куб}$ (температура перехода в кубическую сингонию), причем во всем интервале гомогенности α-фаза является метастабильной. С ростом содержания теллура в сплаве нестабильность α-GeTe увеличивается [76]. При медленном охлаждении образца или при отжиге в низкотемпературной фазе вблизи $T_к$ происходит образование γ-фазы [74, 76]. Температура фазового $\gamma \rightarrow \beta$-перехода в теллуриде германия увеличивается с ростом концентрации дырок и степени ромбического искажения в отличие от фазового $\alpha \rightarrow \beta$-перехода, температура которого падает при увеличении концентрации дырок. Возможно также существование различного рода переходных структур $\alpha \rightarrow \gamma$-состояний при различных условиях низкотемпературной ($T < T_к$) термообработки. Отжиг монокристаллических образцов с 50,6–51,2 ат. % Te, выращенных по методу Бриджмена, в относительно узком интервале температур $610 \div 630$ К (ниже $T_к$), способствует формированию α-фазы, а отжиг в интервале 480–520 К – γ-фазы GeTe [78]. Таким образом, при изменении условий термообработки GeTe (ниже $640 \div 700$ К) наблюдается взаимообратимость α- и γ-фаз в образцах с содержанием теллура $50,5 \div 51,5$ ат. % Te. Фазовые превращения в теллуриде германия с содержанием теллура 51,1 ат. % как при нагревании, так и при охлаждении происходят не путем прямого $\beta \Leftrightarrow \gamma$-перехода, а через промежуточное α-состояние.

Преобладающими нестехиометрическими дефектами в α-фазе GeTe являются дважды ионизированные вакансии в подрешетке германия, обусловливающие высокую концентрацию дырок – $p = (5 \div 10)10^{20}\,см^{-3}$. Другие исследователи [66, 80] считают, что в сплавах, лежащих по составу в области существования γ-фазы, возможно существование антиструктурных дефектов. Поскольку теллурид германия – фаза переменного состава, то учитывая тот факт, что фазовые превращения в фазах переменного состава могут представлять собой упорядочение нестехиометрических дефектов, авторы [79] предложили модель формирования низкотемпературной γ-модификации теллурида германия, обогащенного теллуром, основанную на упорядочении нестехиометрических дефектов структуры – вакансий в подрешетке германия. Получены экспериментальные результаты анализа интенсивности дифракционных максимумов структурных и сверхструктурных отражений, подтверждающие предложенную модель.

На рис.1.8 приведена уточненная диаграмма состояния системы Ge–Te вблизи теллурида германия в области фазовых переходов [65, 69]. Из рис.1.8 видно, что α-фаза образуется по перитектоидной реакции $Ge + \beta \Leftrightarrow \alpha$ при 700 ± 3 K и существует в области составов вблизи границы области гомогенности со стороны Ge. В области составов $50{,}5 \div 50{,}9$ ат. % Te наблюдается эвтектоидный распад $\beta \rightarrow \alpha + {} + \gamma$ при температуре 629 ± 4 K. Положение эвтектоидной точки соответствует 50,6 ат. % Te. Ромбическая γ-фаза GeTe образуется по перитектической реакции $Ж + \beta \rightarrow \gamma$ при температуре 675 ± 3 K и существует в области составов вблизи границы области гомогенности со стороны Te. Нонвариантная реакция $Ж \rightarrow \gamma + Te$ протекает при 655 ± 4 K.

Представленные в работах [7, 46, 66, 68, 81] другие варианты диаграммы состояния системы Ge–Te вблизи теллурида германия, а также различия в температурах фазовых превращений ($T_к$) и фазовом составе сплавов согласно [6] следует связывать с трудностями достижения равновесия в системе Ge–Te при температурах ниже $T_к$, с различной термической предысторией образцов и их состоянием.

Авторами [82] при измерении давления насыщенного пара над сплавами различных составов системы Ge–Te выявлено соединение $GeTe_2$, распадающееся по перитектической реакции при $T \approx 650$ K. Были высказаны также предположения о существовании соединения $GeTe_2$ в кристаллическом и аморфном состояниях [12]. Однако исследования диаграммы состояния системы Ge–Te в интервале концентраций $45 \div 100$ ат. % Te [67] не подтверждают существования стабильного соединения $GeTe_2$. Следует, по-видимому, все же согласиться с выводами работы [83], где методом рентгеновской дифрактометрии показано, что после отжига при T = 473 К в аморфных пленках $GeTe_2$ образуется метастабильная кристаллическая фаза $GeTe_2$ с кубической структурой, изоморфной β-кристобалиту. Относительное количество этой фазы уменьшается при увеличении толщины пленки, при $d > 6$ мкм она не образуется совсем. При температуре отжига пленки 523 К метастабильный $GeTe_2$ разлагается на смесь кристаллов GeTe и Te.

1.7. СИСТЕМА SnJS

Появление газовой фазы при больших концентрациях S затрудняет выяснение фазовых равновесий в системе олово–сера. В работе [84] с помощью термического, химического и рентгенографического методов анализа исследовано равновесие между твердой, жидкой и газовой фазами в системе Sn–S. T–x-проекция pJTJx-диаграммы состояния системы Sn–S изучалась также авторами [85,86] и приведена на рис. 1.9. В системе олово–сера образуются два соединения: моносульфид (SnS) и дисульфид (SnS_2) олова, плавящиеся конгруэнтно. При изучении упругости паров SnS установлено, что точка плавления SnS в нейтральной атмосфере равна 1153 ± 5 К, а точка кипения при атмосферном давлении 1503 К. Максимальную точку плавления (1154 ± 2 К) SnS имеет при давлении серы $3{,}34\cdot10^3$ Па, а SnS_2 (1143 К) – при давлении серы $4\cdot10^6$ Па [84].

В интервале температур 858–875 К для SnS наблюдается эффект, отвечающий полиморфному превращению [86, 89]. Исследования фазового превращения кристаллов SnS в диапазоне температур 295 ÷ 1000 К методами рентгеновской и нейтронной дифракции [87, 105] показали, что эти кристаллы испытывают структурный переход из низкотемпературной ромбической α-фазы (*B*16, пр. гр. *Pbnm*) в высокотемпературную β-фазу с решеткой типа TlI (*B*33, пр. гр. *Cmcm*). Переход $\alpha \to \beta$ является превращением 2-го рода сдвигового типа. Переход осуществляется непрерывным перемещением атомов Sn и S вдоль направления [100]. Переход связан с мягкой модой на границе зоны Бриллюэна β-фазы.

Дисульфид олова, известный под названием «сусальное золото», представляет золотисто-жёлтые пластинчатые или чешуйчатые кристаллы с сильным блеском, очень мягкие. По результатам работы [92], зависимость давления диссоциации SnS_2 от температуры выражается уравнением:

$$\lg p(\textit{мм.рт.ст.}) = \left[\frac{(4736 \pm 200)}{T}\right] + 6{,}88 \pm 0{,}15. \qquad (1.6)$$

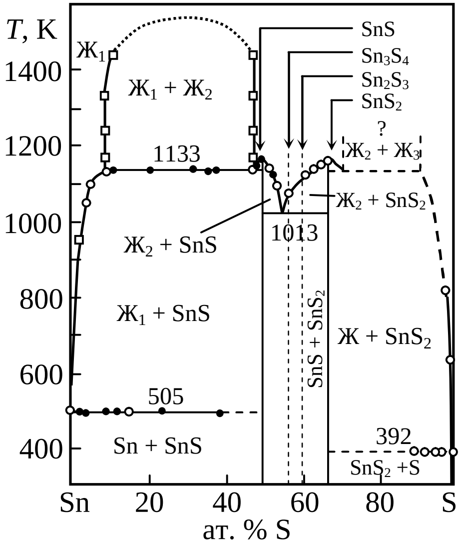


Рис. 1.9. Диаграмма состояния системы Sn–S [85].

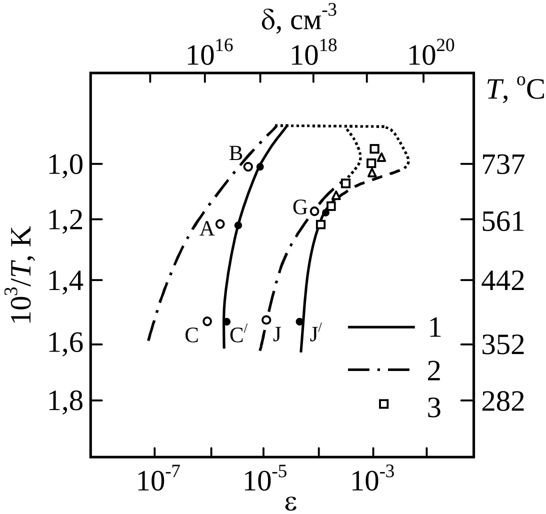


Рис. 1.10. Область гомогенности моносульфида олова [99] (ε – избыток серы относительно стехиометрии, ат/моль)

1 – расчет с учетом существования, кроме заряженных вакансий олова, электронейтральных вакансий [V_{Sn}] и ассоциативов [(V_{Sn} V_{Sn})*]; 2 – расчет по данным измерения холловской концентрации дырок (300 K) из соотношения $V_{Sn} = p_X/2$; 3 – [98].

Дисульфид олова устойчив при комнатной температуре на воздухе, нерастворим в воде, разлагается в царской водке с образованием хлорного олова и выделением серы, а также растворим в растворах сульфидов щелочных металлов и сульфида аммония. При нагревании на воздухе SnS_2 полностью переходит в двуокись олова [15].

Рядом исследователей [84, 86, 93–95] было выдвинуто предположение о существовании соединений Sn_2S_3 и Sn_3S_4, образующихся по перитектической реакции. При рентгеноструктурных исследованиях различные авторы, как правило, придерживаются противоположных взглядов по вопросу о существовании промежуточных по составу соединений сульфидов олова. Например, в работе [93] утверждается, что между Sn_2S_3 и SnS не образуется никаких промежуточных по составу соединений сульфидов олова. Используя эту же методику синтеза вещества, авторы [85,94] указывают на образование соединения Sn_3S_4. Данные различных авторов существенно расходятся и в определении значений межплоскостных расстояний, интенсивностей линий дебаеграмм и приписываемых им индексов [86, 93, 95]. Метод ЯГР не подтвердил образования химически упорядоченных фаз Sn_2S_3 и Sn_3S_4, так как спектры обоих сплавов оказались просто суперпозицией спектров индивидуальных соединений SnS и SnS_2 [91, 96]. Метод колебательной спектроскопии также не подтвердил существования в сплавах Sn_2S_3 (Sn^{2+} Sn^{4+} S_3) и Sn_3S_4 (Sn_2^{2+}, Sn^{4+}, S_4) межатомных связей, обусловленных гибридизацией электронов четырехвалентного иона олова [10]. Все сплавы, содержащие от 50 до 40 ат. % Sn , в том числе синтезировавшиеся и отжигавшиеся особенно тщательно соединения Sn_3S_4 и Sn_2S_3, повторяют во всех деталях ИК спектр пропускания кристаллического моносульфида олова [10]. Следовательно, и методами ИК спектроскопии наличие в системе Sn–S соединений Sn_3S_4 и Sn_2S_3, обладающих собственными (отличными от моно- и дисульфида олова) кристаллическими структурами и системой связей между атомами разных сортов, не подтверждается.

Со стороны олова в системе Sn–S имеется область расслаивания в интервале составов от 10 до 47 ат. % S. Монотектической горизонтали отвечает температура 1133 K, но расслаивание наблюдается только до 1523 K (рис.1.9). Вторая область расслаивания жидкой фазы зафиксирована в интервале составов от 70 до 90 ат. %. Эвтектика между SnS и SnS_2 имеет температуру плавления 1013 K и состав 55 ат. % S [84].

В отличие от халькогенидов свинца, халькогениды олова являются «односторонними» фазами переменного состава. Область гомогенности SnS лежит целиком в области избыточного содержания серы (по отношению к стехиометрическому составу) [43, 85, 98, 99].

На рис.1.10 приведены границы области гомогенности моносульфида олова, определенные на основе измерения эффекта Холла и электросопротивления после отжига образцов $Sn_{1\pm\varepsilon}S$ в интервале температур $625 \div 1010$ К при фиксированных давлениях серы [85, 99, 112]. Было показано, что моносульфид олова не отвечает строго стехиометрическому составу, а содержит избыток серы примерно 0,05 ат. %. В области гомогенности SnS химическим методом изучено давление паров S при температурах 833, 880, 940, 1010, 1069 К и при различном содержании S [98]. Анализ этих данных проведен с помощью уравнений, связывающих давление паров, эффективные массы, плотности состояний электронов и дырок, энергию образования состояний и т.д. Экспериментальные точки совпадают с расчетными кривыми, если допустить, что единственными или превалирующими типами дефектов являются двукратно заряженные вакансии олова [V_{Sn}^{2+}], причем энергия ионизации вакансий Sn составляет 0,07 эВ, а энергия их ассоциации $2[V_{Sn}^{*}] \Leftrightarrow [(V_{Sn}V_{Sn})^{*}]$ – 1,60 эВ [112]. Авторы [98] обсуждают и некоторые другие модели дефектов, например, однократно заряженные вакансии олова, но считают их менее вероятными. Границы области гомогенности рассчитаны также на основе квазихимического подхода с учетом электронейтральных вакансий [V_{Sn}^{*}] и ассоциатов $[(V_{Sn}\ V_{Sn})^{*}]$. Из рис.1.10 видно, что вклад электронейтральных дефектов сдвигает границы области гомогенности в сторону большей концентрации сверхстехиометрических атомов серы.

1.8. СИСТЕМА SnJSe

*P*J*T*–*x*-диаграмма состояния системы Sn–Se приведена в работах [100–102]. *T*–*x*-проекция диаграммы изображена на рис.1.11, в соответствии с данными работ [103, 104]. В этой системе существуют два химических соединения: моноселенид (SnSe) и диселенид ($SnSe_2$) олова. Высказывавшееся ранее [14] на основании данных термического анализа предположение о существовании в системе Sn–Se третьего химического соединения – Sn_2Se_3 не получило подтверждения при рентгенографических, ЯГР и микроструктурных исследованиях этого сплава [91, 96, 103]. Спектр ЯГР Sn_2Se_3 представляет собой наложение спектров от SnSe и $SnSe_2$.

Моноселенид олова плавится конгруэнтно при 1153 ± 5 К [103]. Теплота плавления SnSe 32,63 ± 3,7 *кДж/моль* [102]. Известны две полиморфные модификации этого соединения: низкотемпературная α-модификация (структурный тип *B*16) при 807 К переходит в высокотемпературную ромбическую β-модификацию со структурой типа

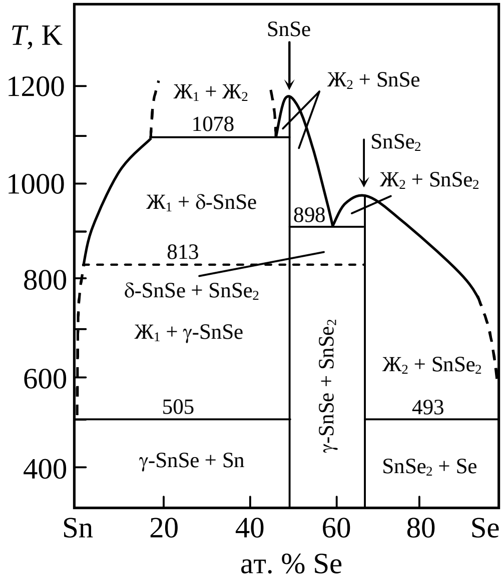


Рис. 1.11. Диаграмма состояния системы SnSe [103].

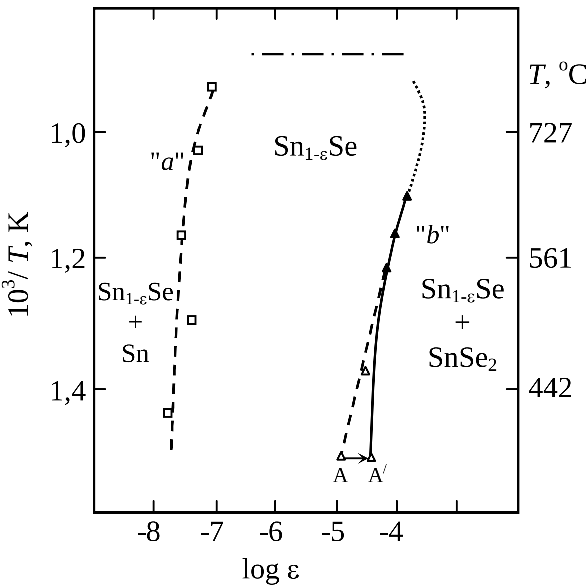


Рис. 1.12. Область гомогенности моноселенида олова [108] (ε – избыток селена относительно стехиометрии, ат/моль).

TlI (структурный тип *B*33) [105]. Фазовые превращения в SnSe относятся к фазовым переходам второго рода [106, 107]. Переход $\alpha \to \beta$ соединения SnSe является λ-типа и протекает в растянутом температурном интервале – примерно 200 K до температуры фазового перехода. При этом имеет место смещение атомов в α-модификации только вдоль оси *a* в интервале значений координат $0 \le x \le 0{,}12$ и $0{,}50 \ge x \ge 0{,}48$ – для атомов Se. Структура β-модификации является производной от структурного типа NaCl: соседние октаэдрические слои со структурой типа NaCl смещены относительно друг друга на *a*/2. При переходе от α-модификации к β-модификации координация всех атомов меняется от 3-кратной к 5-кратной. Подобный фазовый переход классифицирован как химическая реакция типа S_N2 [105].

Область гомогенности SnSe расположена в области избыточного содержания селена и ее протяженность составляет 10^{-8}–10^{-4} ат. % Se [108]. Из результатов измерения эффекта Холла в поликристаллических образцах, отожженных при различных парциальных давлениях пара Se в диапазоне температур 823÷963 K, сделано заключение, что дефектами, ответственными за отклонение от стехиометрического состава при высоких температурах, являются дважды ионизованные вакансии олова [V_{Sn}^{2+}]. Энергия ионизации для этих дефектов в зависимости от нестехиометрии состава изменяется в пределах от 0,012 до 0,20 эВ. При низких температурах существенными становятся процессы ассоциации нейтральных вакансий [$(V_{Sn})^*$]: при температурах 663÷713 K образуются пары вакансий [$(V_{Sn})^{2*}$], ниже 663 K – агрегаты из четырех вакансий [$(V_{Sn})^{4*}$]. Энергия ассоциации этих комплексов составляет 1,9 и 1,15 эВ, соответственно.

Сублимация и испарение SnSe протекают инконгруэнтно, т.е. состав пара не отвечает составу кристалла [100, 102]. Об инконгруэнтной сублимации SnSe свидетельствует появление после сублимации металлического олова в остатках, а также то, что в паре над твердым SnSe преобладают молекулы SnSe, Se_2, $SnSe_2$ и поэтому пар обогащен селеном по сравнению с твердой фазой состава SnSe.

Диселенид олова, по данным [103], плавится конгруэнтно при 948 ± 5 K и 929 ± 2 K согласно[100]. Для $SnSe_2$ характерно наличие политипизма. Наиболее часто встречаются 2*H*, 4*H* и 18*R* политипы этого соединения [110]. Сведения о границах области гомогенности соединения $SnSe_2$ отсутствуют, но известно, что кристаллы, выращенные из газовой фазы, имеют электронный, а кристаллы, полученные из расплава, – дырочный тип проводимости [111, 164]. Более того, при выращивании кристаллов $SnSe_2$ из газовой фазы и расплава формируются различные политипы.

Методами ДТА и рентгенофазового анализа со стороны олова в системе Sn–Se обнаружена широкая область расслаивания

(10÷48 ат. % Se). Монотектической горизонтали отвечает температура 1078 К (рис.1.11). Эвтектика между SnSe и $SnSe_2$ имеет температуру плавления 898 К и состав 61 ат. % Se. Эвтектика с исходными компонентами вырождена.

На базе эвтектики SnSe + $SnSe_2$ возможно создавать многослойные гетеросруктуры методом направленной кристаллизации [97]. Слоистая эвтектика SnSe + $SnSe_2$ состоит из 10^3-10^4 гетеропереходов на 1 см, в которых *n*-слоем служит $SnSe_2$ насыщенный Sn, а *p*-слой – SnSe с избытком Se. Изучение кристаллографического соответствия между слоями SnSe и $SnSe_2$ в гетероструктурах показало, что на границе раздела SnSe + $SnSe_2$ наблюдается следующее соответствие: $(001)_{SnSe} \parallel (001)_{SnSe_2}$ и $[110]_{SnSe} \parallel [1\bar{1}0]_{SnSe_2}$.

1.9. СИСТЕМА Sn–Te

T–*x*-проекция состояния *P*–*T*–*x*-диаграммы системы Sn–Te представлена на рис.1.13. В системе образуется одно химическое соединение – теллурид олова (SnTe), плавящееся конгруэнтно при 1079 К [14, 113, 114]. Максимум на кривой ликвидиуса, отвечающий точке конгруэнтного плавления SnTe, соответствует составу 50,4 ат. % Te [113]. Плавление SnTe сопровождается уменьшением плотности: $\rho(тв) = 6{,}15$, $\rho(ж) = 5{,}87$ г/см^3, а энтальпия плавления равна $\Delta H_m = 1{,}9 \pm 0{,}2$ кДж/моль [4].

Теллурид олова сублимирует инконгруэнтно. Так как пар состоит в основном из молекул SnTe и количество олова, выделяющегося при сублимации, мало (менее 0,3 мас % при сублимации 95 % образца), то сублимацию можно рассматривать как квазиконгруэнтную [4]. Теллурид олова образует с теллуром эвтектику с координатами: 85 ат. % Te; $T_э$ = 678 К. В области составов Sn – SnTe эвтектика вырождена. Растворимость теллура в олове при 103 К составляет около 0,11 ат. %.

В результате многочисленных исследований области гомогенности SnTe [109, 114–121], выполненных с привлечением различных методов, установлено, что SnTe имеет одностороннюю область гомогенности (рис.1.14, *а*), смещенную в сторону избытка Te, шириной ~ 1 ат. %. Максимум на кривой плавкости отвечает составу 50,4 ат. % Te. Большинство экспериментальных данных и теоретических расчетов границ области гомогенности [120, 121] относятся к температурам выше температуры эвтектического превращения в системе Sn–Te со стороны Te (~ 678 К) [113]. Из них следует, что в интервале от ~ 678 до ~ 1000 К ширина области гомогенности практически не меняется и ее границы отвечают составам ~ 50,1 и 50,9 ат. % Te. Только в работе [114] указывается, что при более низкой температу-

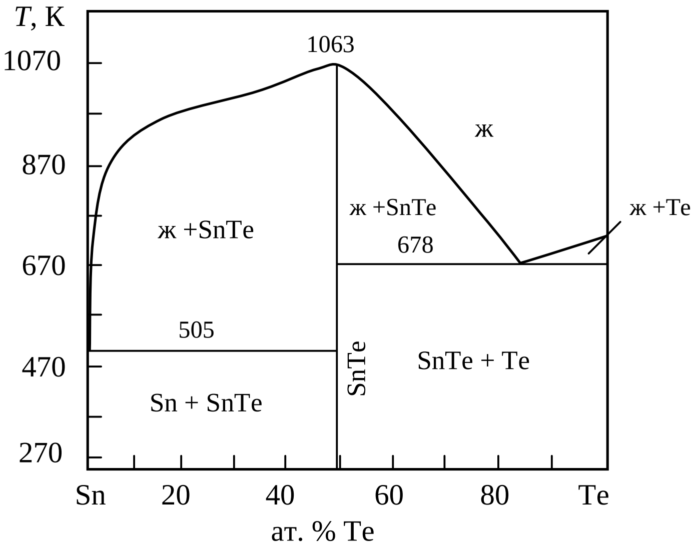


Рис. 1.13. Фазовая диаграмма системы Sn–Te [114].

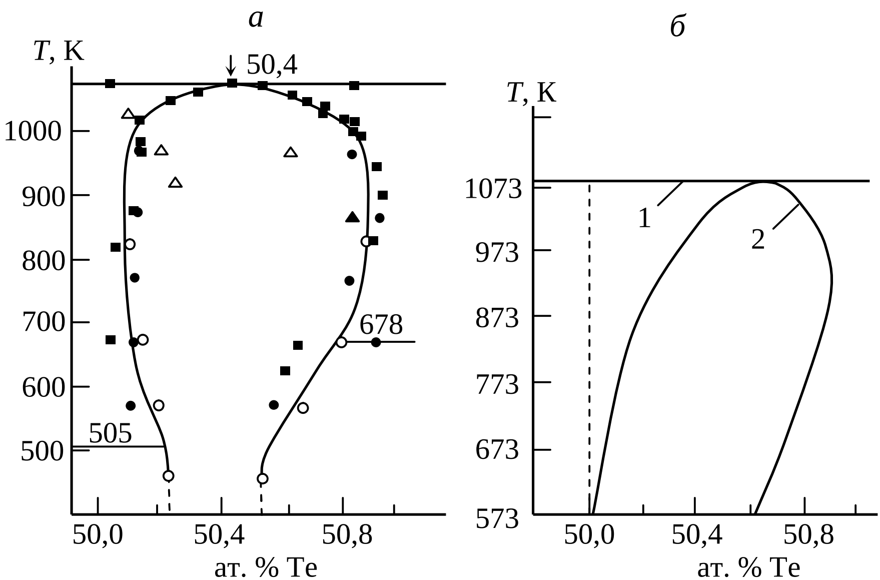


Рис. 1.14. *а* – Диаграмма состояния системы Sn–Te в области соединения SnTe [117]; *б* – рассчитанные границы области гомогенности теллурида олова в системе Sn–Te (1 – ликвидус, 2 – солидус) [120].

ре (573 K) граница области гомогенности со стороны Te смещается в сторону уменьшения отклонения от стехиометрии. Необходимо отметить, что на протяженность области гомогенности существенным образом влияет высокотемпературный гомогенизирующий отжиг [117].

Отклонение от стехиометрии обусловливает высокую концентрацию собственных дефектов решетки. По результатам измерения концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки, пикнометрической плотности и парциального давления теллура в пределах области гомогенности сделан вывод, что преобладающими дефектами в SnTe являются катионные вакансии [113, 114], хотя в [116] установлено существование антиструктурных дефектов. В пределах области гомогенности SnTe обнаружена немонотонная зависимость свойств от состава и наличие особых точек на кривых состав–свойство при 50,4 ат. % Te: максимум коэффициента термо-э.д.с. (α), перегиб на кривой микротвердости (H), максимальное отклонение от правила Вегарда на кривой параметра элементарной ячейки (a), резкое замедление скорости падения константы Холла (R_x) после 50,4 ат. %. Немонотонный характер концентрационных зависимостей свойств авторы [117, 118] связывают с одновременным действием по крайней мере двух факторов: увеличением концентрации катионных вакансий и процессами их взаимодействия. Последний фактор стимулирует процессы перераспределения вакансий Sn по катионной подрешетке (например, образование сверхструктур вакансий), в результате чего в пределах области гомогенности существуют две подобласти составов (50,1 ÷ 50,4 и 50,6 ÷ 50,8 ат. % Te) с различной концентрацией вакансий и различным характером их распределения. Дополнительным аргументом в пользу такого вывода служат результаты исследования микротвердости и мёссбауэровских спектров ^{119}Sn образцов SnTe, в которых содержание теллура варьировали от 49,9 до 51,5 % с интервалом 0,5 % [119]. С увеличением содержания теллура изомерный сдвиг уменьшается, а на концентрационных зависимостях полуширины мёссбауэровской линии (Γ) и площади под ней (S), а также микротвердости (H) наблюдается максимум при 50,4 ат. % Te, отвечающий максимуму плавкости SnTe. Кроме этого, на кривых концентрационных зависимостей площади под мёссбауэровской линией и микротвердости наблюдается еще одна особенность при 50, 80 ат. % Te в виде резкого максимума и перегиба соответственно.

На основании изучения равновесия твердой и жидкой фаз в системе Sn–Te определены термодинамические функции образования вакансий разноименных компонентов в соединении SnTe. Используя полученные данные, авторы [120], с учетом изменения активностей компонентов в равновесной жидкой фазе, рассчитали предельные концентрации точечных дефектов и построили области гомогенности для теллурида олова в интервале 573 К – $T_{пл}$ (рис.1.14, *б*). В кристаллах теллурида олова, равновесных с расплавом как правой, так и левой ветвей диаграммы состояния Sn–Te, во всем интервале температур преобладает концентрация вакансий олова, что предопределяет получение кристаллов только *p*-типа проводимости.

Теллурид олова имеет фазовый переход из низкотемпературной ромбоэдрической решетки (α) в высокотемпературную кубическую типа NaCl (β) [122, 123], температура которого сильно зависит от степени отклонения от стехиометрии [124]. В теллуриде олова с небольшим отклонением от стехиометрии, характеризуемом концентрацией дырок $p \sim 1{,}2 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$, фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ происходит при 97,5 К [125]. Изучение зависимости критической температуры фазового перехода типа смещения от концентрации носителей в монокристаллах *p*-SnTe показало, что $T_к$ плавно снижается с ростом *p* в области концентраций дырок $p = (1{,}2 \div 2{,}7) \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ и обращается в нуль при $p \cong 1{,}3 \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$. Теоретически полученная зависимость $T_к(p)$ в рамках модели взаимодействия электронов с поперечными оптическими фононами с константой оптического деформационного потенциала ≅ 9,1 эВ совпадает с экспериментально измеренной. Изучение фазовых переходов в SnTe (с концентрацией носителей $2 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$) методом мёссбауэровской спектроскопии в диапазоне температур 8÷300 К позволило авторам [123] выявить существование еще одного структурного фазового перехода при 160 К.

Анализ описанных выше диаграмм состояния систем A^{IV}–B^{VI} позволяет определить некоторые основные тенденции в их характере при изменении атомного номера металла и/или халькогена. При увеличении атомного номера металла или халькогена диаграммы состояния систем A^{IV}–B^{VI} приобретают более простой вид: уменьшается тенденция к расслаиванию в жидком состоянии, а также число соединений, образующихся в системах, а их устойчивость возрастает. Так, в системах Ge–S(Se) и Sn–S(Se), кроме монохалькогенидов, образуются устойчивые, конгруэнтно плавящиеся дихалькогениды. В системах Pb–B^{VI} образуются только монохалькогениды, плавящиеся конгруэнтно. Единственными соединениями в системах A^{IV}–Te также являются монотеллуриды. В целом можно отметить следующую основную тенденцию: при увеличении атомного номера металла и/или халькогена наблюдается переход от образования соединений с различной стехиометрией и сложной кристаллической структурой с преобладанием ковалентной составляющей связи к образованию соединений с более простой стехиометрией и структурой с заметным вкладом ионной и металлической составляющих связи [6].

Рассмотренные выше особенности образования фаз переменного состава на основе соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ приводят к тому, что кристаллы, выращенные методом Чохральского или Бриджмена из расплавов, близких по составу к стехиометрическим, обычно имеют определенный тип проводимости и достаточно высокую концентрацию носителей заряда, обусловленную наличием большого количества собственных точечных дефектов структуры. Эффективным средством управления свойствами таких кристаллов является их последующий отжиг при определенных температурах и в контролируемой атмосфере паров, составляющих соединение компонентов.

Глава 2

ПОЛИМОРФИЗМ И ПОЛИТИПИЗМ ХАЛЬКОГЕНИДОВ Si, Ge, Sn

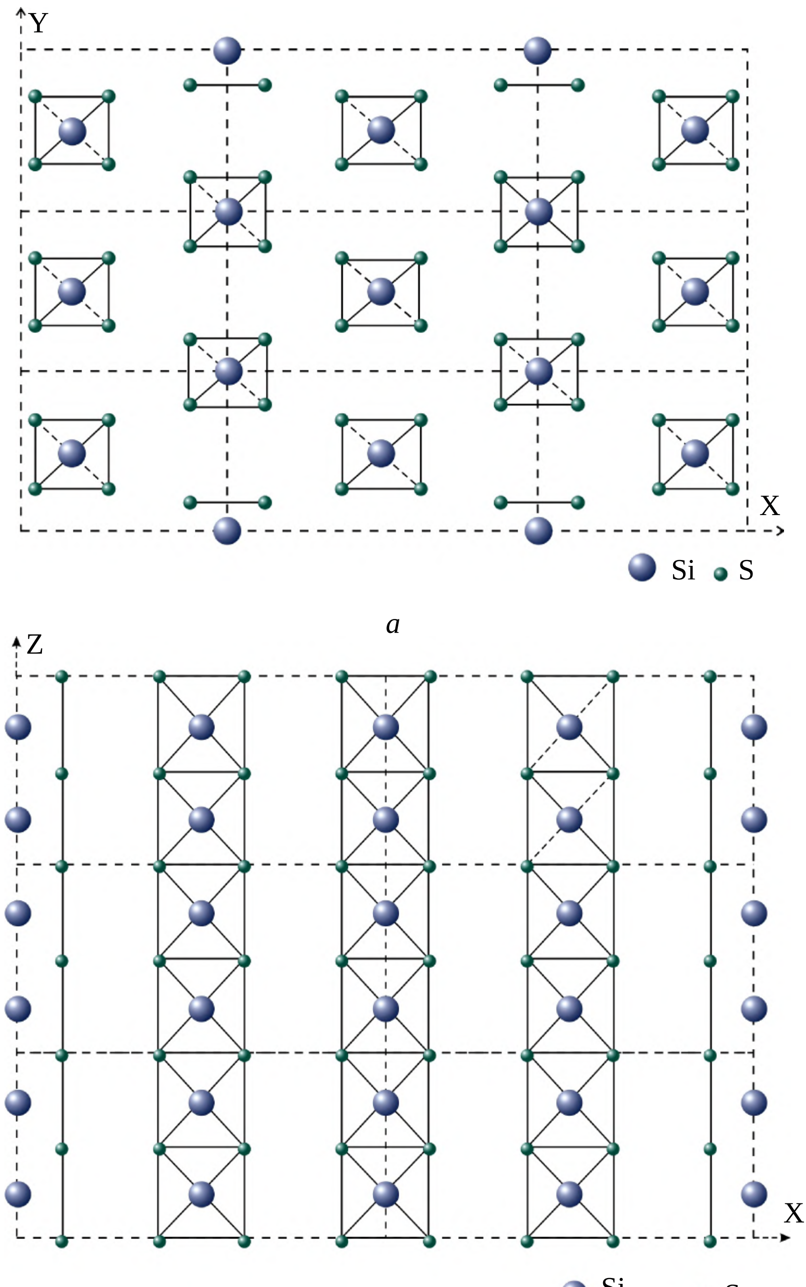
2.1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНИДОВ КРЕМНИЯ

Кристаллоструктурные данные дисульфида, диселенида и сесквителлурида кремния приведены в табл. 2.1. Соединения SiS_2 и $SiSe_2$ изотипны, их кристаллы принадлежат к ромбической федоровской группе *Ibam*, обладающей объемно-центрированной ячейкой с четырьмя формульными единицами [22, 27]. Основным фрагментом структур являются бесконечные цепи сочлененных друг с другом ребрами координационных тетраэдров кремния [SiX_4], которые простираются параллельно друг другу вдоль оси Z [131]. Каждая ячейка обладает двумя такими цепями – в центре и по ее вертикальным ребрам, что хорошо видно из рис. 2.1. *а* и *б*, где показаны проекции структуры SiS_2 на плоскости XY и XZ. Рис. 2.2 иллюстрирует перспективную проекцию структуры, в которой выделена лишь половина цепей [SiS_4]. Межатомные расстояния в тетраэдрах Si–S = = 2,133 Å, Si–Se = 2,275 Å. Расстояние между цепями 5,55 Å (SiS_2) или 5,69 Å ($SiSe_2$). Валентные углы S–Si–S = 81, 99, 114 и 116^o, Se–Si–Se = 80, 100, 112, 117^o, что говорит о существенной степени искажения координационных тетраэдров. Причем тетраэдры [SiS_4] вытянуты вдоль оси Z (рис. 2.1. *б*), следовательно, два межатомных угла S–Si–S вдоль цепи меньше, а другая пара – поперек цепи – больше. Тогда в плоских кольцах S_2Si_2 углы Si–S–Si должны приближаться к 90^o, что говорит об использовании *p*-функций для связей S–Si. Каждый атом серы при этом имеет две неподеленные электронные пары, размещенные в направлении между двумя соседними цепями [$SiS_{4/2}$].

Полиморфная модификация SiS_2 с увеличенным значением плотности синтезирована в условиях повышенного давления [23, 127]. Симметрия ее возрастает до тетрагональной объемноцентрированной, но с уменьшением объема ячейки относительно ромбической на 17 %. Бесконечные цепи координационных тетраэдров [SiS_4], сочлененных вершинами, простираются в двух взаимоперпендикулярных направлениях вдоль осей X и Y структуры. Благодаря кристаллизации соединения в инверсионной группе $I\bar{4}2d$ соседние цепи смещены относительно друг друга на 1/4 периода «*c*» ячей-

Табл. 2.1. Кристаллоструктурные данные халькогенидов кремния

Соединение	Температура плавления $T_{пл}$,K	Тип кристаллической структуры	Пространственная группа	Число формульных единиц в эл. ячейке	Параметры решетки, Å			Плотность, г/см³		Литература
					a	*b*	*c*	эксперимент	расчет	
SiS_2	1363	Ромбическая	$Ibam–D_{2h}^{26}$	Z = 4	9,583	5,614	5,547		2,05	[22]
SiS_2		Ромбическая	$Ibam–D_{2h}^{26}$	Z = 4	9,57	5,61	5,54		2	[20]
SiS_2 (фаза высокого давления)	5 ГПа	Тетрагональная	$I\bar{4}2d–D_{2d}^{12}$	Z = 4	5,43		8,67	2,23		[23]
		Тетрагональная	$I\bar{4}2d–D_{2d}^{12}$	Z = 4	5,420		8,718	2,39	2,37	[127]
$SiSe_2$	1243	Ромбическая	$Ibam–D_{2h}^{26}$	Z = 4	9,669	5,998	5,851	3,64	3,63	[22]
$SiSe_2$	1243	Ромбическая	$Ibam–D_{2h}^{26}$	Z = 4	9,68	6,003	5,81		3,64	[27]
Si_2Te_3	1162	Тригональная	$P\bar{3}1c–D_{3d}^{2}$	Z = 4	7,43		13,482	4,42	4,52	[129]
Si_2Te_3		Тригональная	$P\bar{3}1c–D_{3d}^{2}$	Z = 4	7,429		13,471	4,5	4,53	[130]
Si_2Te_3	1168	Тригональная	$P\bar{3}1c–D_{3d}^{2}$	Z = 4	7,422		13,465			[30]
Si_2Te_3	1159	Тригональная	$P\bar{3}1c–D_{3d}^{2}$	Z = 4	7,427		13,475	4,56	4,566	[31]



б

Рис. 2.1. Проекции структуры SiS_2 на плоскости XY (*а*) и XZ (*б*) [131].

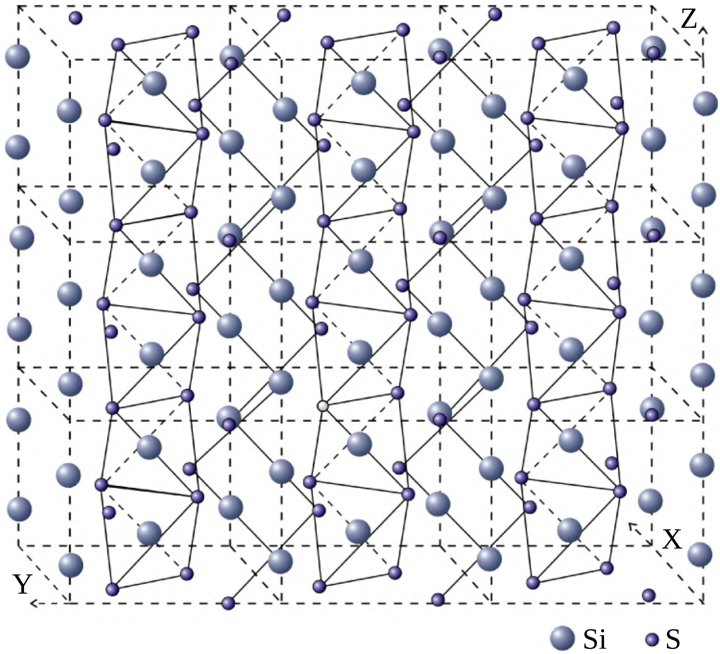


Рис. 2.2. Перспективная проекция структуры SiS_2 [131].

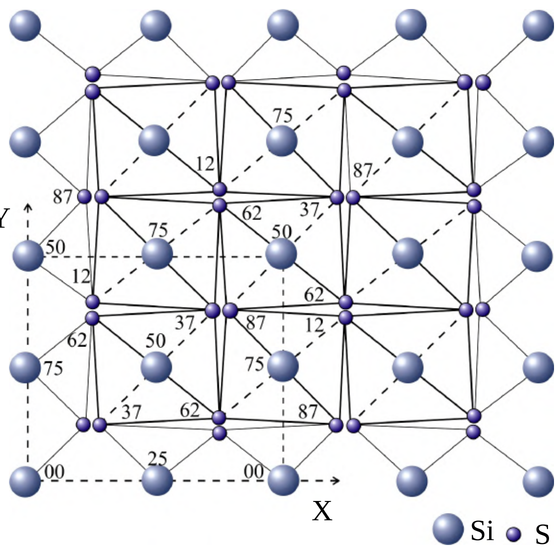


Рис. 2.3. Проекция структуры фазы высокого давления SiS_2 на плоскость XY [131].

ки. Все цепи зигзагообразны: петли зигзагов лежат в плоскостях XY и YZ и измеряются четвертью периода «*c*» вдоль оси Z . На рис. 2.3, где представлена проекция структуры этой модификации SiS_2 на плоскость базиса (001), видно, как цепи тетраэдров с зигзагом 0,5–0,75 *c*, простирающиеся вдоль Y, сочленяются с перпендикулярными им цепями с зигзагом 0,5–0,25 *c*, простирающимися вдоль X. Рис. 2.4 иллюстрирует одну зигзагообразную цепь тетраэдров $[SiS_4]$

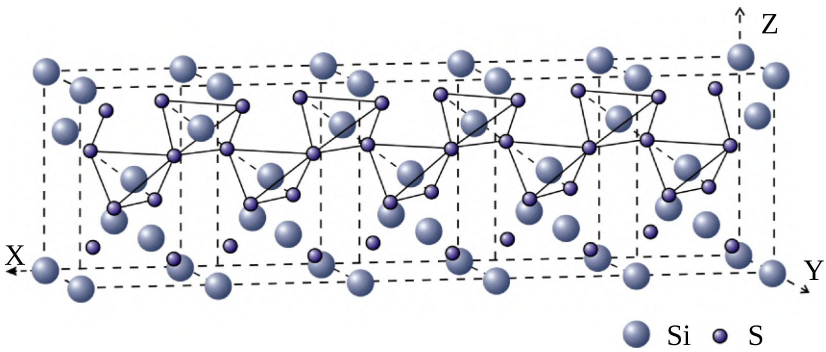


Рис. 2.4. Перспективная проекция структуры фазы высокого давления SiS_2 [131].

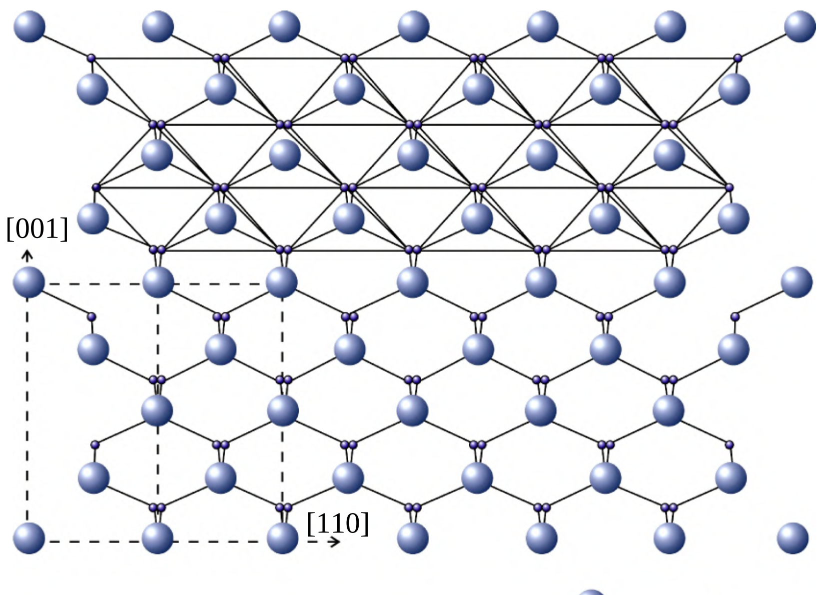


Рис. 2.5. Проекция структуры фазы высокого давления SiS_2 на плоскость телесной диагонали (110) [131].

вдоль X с зигзагом 0,5–0,75 *c* на перспективной проекции структуры. В свою очередь соседние пары цепей с зигзагами 0–0,25 *c* и 0–0,75 *c* также взаимоперпендикулярны с предыдущими. В результате формируется очень жесткий каркас ковалентноувязанных тетраэдров, что хорошо видно на рис. 2.5 в проекции структуры на плоскость телесной диагонали (110). В этом представлении хорошо просматривается сфалеритоподобность структуры. Действительно, структуру SiS_2 повышенного давления можно считать производной от типа халькопирита $CuFeS_2$, который обладает той же пространственной группой симметрии $I\bar{4}2d$, где удалены атомы железа, а атомы меди заменены атомами кремния. Межатомные расстояния Si–S в тетраэдрах 2,13 Å, а валентные углы S–Si–S = 105,2 и 118,5°, что указывает на существенное искажение тетраэдров. С другой стороны, валентный угол при атоме серы Si–S–Si = 109,4°, т.е. почти соответствует правильному координационному тетраэдру, две недостающие вершины которого представлены в данном случае двумя неподеленными электронными парами атома-хозяина серы.

Отметим, что межатомные расстояния Si–S в обоих типах структур одинаковы (2,13 Å) и почти равны сумме ковалентных тетраэдрических радиусов кремния (1,17 Å) и серы (1,04 Å). Организация же размещения атомов в пространстве ячеек существенно различна: в нормальной фазе SiS_2 имеет цепи тетраэдров [SiS_4], сочлененных общими ребрами, тогда как в SiS_2 повышенного давления – цепи тетраэдров [SiS_4], связанных друг с другом вершинами, т.е. термодинамически расположенных более обоснованно.

Структура соединения Si_2Te_3 тригональная принадлежит к пространственной группе $P\bar{3}1c$ [129]. Проекции структуры на плоскости (0001), $(10\bar{1}0)$ и $(11\bar{2}0)$ представлены на рис. 2.6 и 2.7 [128]. В основе структуры гексагональная плотная упаковка (*ГПУ*) атомов теллура в двухпакетном виде, каждый из которых представляет два слоя атомов теллура, между которыми находятся атомы кремния в виде гантельных образований Si_2 в пустых межпакетных пространствах расстояния между ближайшими атомами теллура двух соседних слоев 4,02 Å. Гантели атомов кремния могут располагаться двояко: или вертикально по всем четырем ребрам «*c*» ячейки с межатомным расстоянием Si–Si = 2,27 Å, или близко к горизонтальному (~ 18° к горизонтальной плоскости) с расстоянием Si–Si = 2,35 Å. Пары атомов кремния размещаются внутри почти правильных октаэдров из атомов теллура [Te_6]. Атомы кремния вертикальных гантелей находятся на расстояниях 2,53 Å от трех ближайших атомов теллура с валентными углами Te–Si–Te = 113,8°. Атомы кремния “горизонтальных” гантелей также координированы тремя ближайшими атомами теллура на расстояниях 2,45; 2,13 и 2,66 Å и с валентными углами Te–Si–Te 112,4; 114,6 и 118,5° или 2,46; 2,56 и

2,61 Å и с углами 113,5; 114,9 и 116,9°. Таким образом, все атомы кремния координированы тетраэдрами [$SiTe_3Si$], где четвертой вершиной тетраэдра является ближайший по гантели партнер-атом кремния.

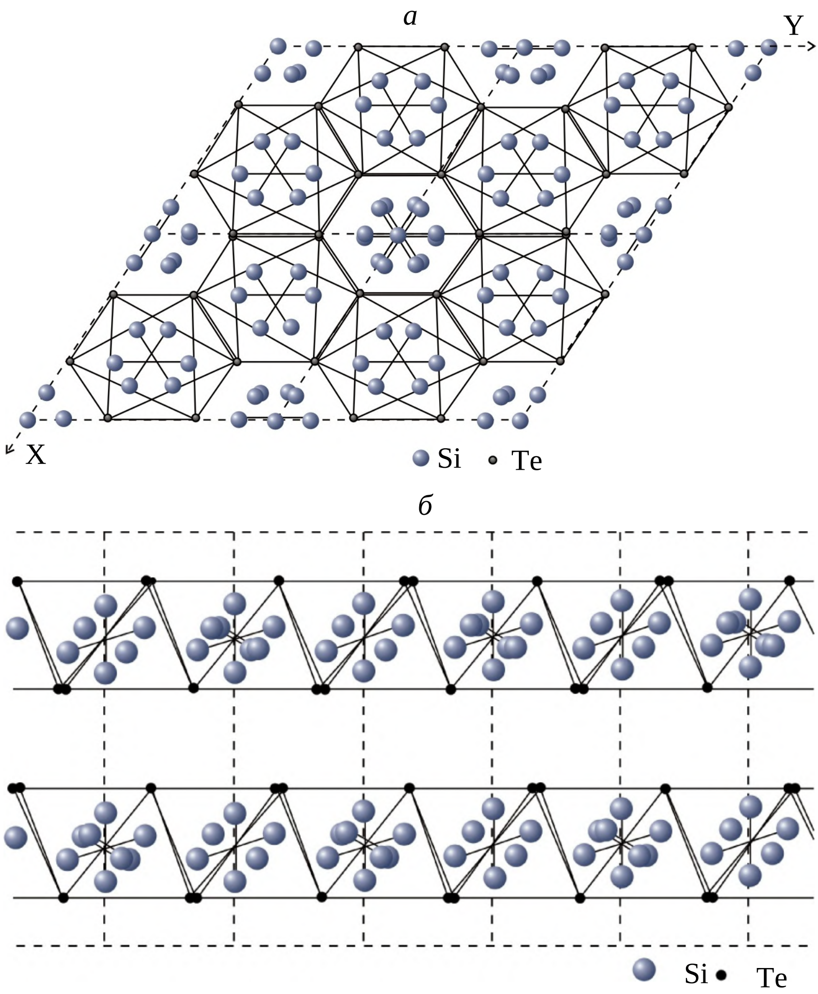


Рис. 2.6. Проекция структуры Si_2Te_3 на плоскости (0001) (*а*) и (10$\bar{1}$0) (*б*) [128].

Важнейшей особенностью структуры является статистическое размещение 8 атомов кремния в двух позициях 12i и одной 4e. Указанные позиции заполнены с дефицитом в 71 %, поскольку в них вместо 28 атомов кремния размещаются лишь 8. Причем, в первой позиции 12i размещаются 4 атома, во второй – 2 атома и в позиции 4e – тоже 2 атома. Иными словами, обе позиции 12i заняты на 1/3 или 1/6 соответственно, а позиция 4e – наполовину. Таким образом, оказывается, что гантели Si_2 распределяются в структуре на «вертикальные» и «горизонтальные» в соотношении 1:3.

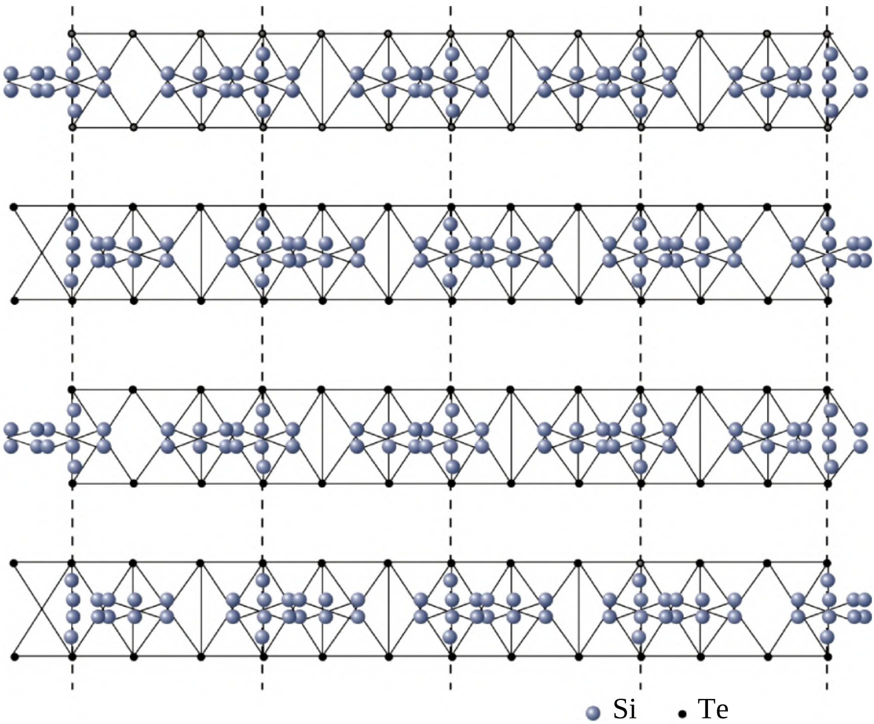


Рис. 2.7. Проекция структуры Si_2Te_3 на плоскость $(11\bar{2}0)$ [128].

Такая особенность – гантельное спаривание атомов компонентов соединений – достаточно широко известна, особенно для структур халькогеногиподифосфатов двухвалентных металлов (гантели P–P), сульфида галлия (Ga–Ga) и др. Но с частично заселенными спаренными атомами координатными позициями структура Si_2Te_3 представляет исключительную редкость, что оставляет широкие возможности обсуждения свойств этого соединения.

Электронографические исследования характера изменения структуры кристаллов Si_2Te_3 в процессе нагревания показали, что при температуре 673 K отражения от тригональной решетки Si_2Te_3

приобретают диффузный характер [130], что свидетельствует о частичном разупорядочении структуры. Анализ интенсивности диффузного рассеяния показал, что в диапазоне температур 673 ÷ 723 K имеет место распад пар Si–Si с миграцией части атомов Si в тетраэдрические положения. При 723 K диффузность рефлексов исчезала и возникала сверхструктура с удвоенным параметром *a*. Структура этой высокотемпературной упорядоченной β-фазы характеризуется размещением Si в одной четверти тетраэдрических пустот гексагональной плотнейшей упаковки из атомов Te. Таким образом, изменения структуры Si_2Te_3 при нагревании касаются только подрешетки из атомов Si с полным сохранением строения подрешетки из атомов Te. Авторы [130] отмечают, что все наблюдаемые явления в полной мере проявляются и при нарушении стехиометрии Si_2Te_3 – для составов $Si_{2-x}Te_3$ с $0,5 < x < 1$, что объясняется статистическим замещением атомов Te дополнительными атомами Si.

2.2. СТРУКТУРНЫЙ ПОЛИМОРФИЗМ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ГЕРМАНИЯ

В настоящем параграфе дан ретроспективный анализ представлений о структуре различных полиморфных модификаций дихалькогенидов германия [132, 133]. Сложность структуры полиморфных форм GeS_2, плохое качество рентгенограмм, обусловленных чешуйчатым характером образцов, привело к тому, что первоначально выполненные работы дали искаженное представление о строении этих материалов. Лишь применение современных методов анализа структуры позволило окончательно решить этот вопрос.

2.2.1. Дисульфид германия

Исследование фазовых взаимодействий в системе Ge–S вблизи состава с 66 ат. % S позволило обнаружить существование в ней двух модификаций дисульфида германия: низкотемпературной (α-), область устойчивости которой простирается до 793 K в случае избытка германия, или до 770 K – в случае избытка серы, и высокотемпературной (β-), которая стабильна вплоть до температуры плавления. Еще две тетрагональные модификации GeS_2 были получены при высоких давлениях [127, 139]. Параметры кристаллической структуры всех известных полиморфных модификаций GeS_2 приведены в табл. 2.2.

Впервые строение низкотемпературной α-модификации GeS_2 было изучено в работе [134], где кристаллы морфологически описаны как столбчатые, структура которых построена из тетраэдров $[GeS_4]$ двух различных типов: преимущественно правильных, со

Таблица 2.2. Кристаллоструктурные данные различных модификаций GeS_2

Полиморфная модификация	$T_{пл}$, К	Периоды решетки, Å			β, угл. град	Структурный тип решетки, *ПГ*, число формульных единиц в эл. ячейке	Плотность, г/см^3		Литература
		a	*b*	*c*			Экспериментальная	Теоретическая	
α-GeS_2		6,86	11,6	22,34		Орторомбическая, *Fdd*2, Z = 24	3,01	3,05	[134]
α-GeS_2	1098	6,87	11,57	22,38		Орторомбическая, Z = 24	3,01		[39]
α-GeS_2		6,875	6,809	22,55	120,45	Моноклинная, *P*c, Z = 12		2,99	[138]
α-GeS_2		6,874	6,808	22,54	120,50	Моноклинная, *Pc*, Z = 12		2,98	[133]
β-GeS_2		6,720	16,101	11,436	90,88	Моноклинная, $P2_1/c$, Z = 16	2,89	2,935	[137]
β-GeS_2	1148	6,69	16,1	11,46	90,48	Моноклинная, $P2_1/c$, Z = 16	2,88	2,94	[135]
β-GeS_2		6,67	16,12	11,46		Псевдоромбическая, Z = 16			[39, 136]
β-GeS_2		6,64	16,15	11,43	90,56	Моноклинная, $P2_1/c$, Z = 16	2,94		[133]
γ-GeS_2		5,48		9,143		Тетрагональная, $I\bar{4}2d$, Z = 4		3,30	[127]
γ$^/$-GeS_2		3,456		10,89		Тетрагональная, типа HgI_2	3,49		[139]

средним расстоянием Ge–S, равным 2,21 Å, и существенно искаженных, со средним расстоянием Ge–S 2,18 Å. Структура этих кристаллов – ромбическая псевдогексагональная, пр.гр. *Fdd*2.

В работе [39] кристаллы GeS_2, полученные сплавлением моносульфида германия и серы, взятых в стехиометрическом соотношении и отожженных затем для гомогенизации длительное время при 770 ÷ 820 K, также обладали ромбической симметрией с параметрами, близкими к определенным в [134]. Однако в соответствии с правилами погасания их структура была отнесена уже к группе *Pmmn*. Авторы [39] считали, что строение низкотемпературной α-модификации дисульфида германия представляет собой сильно деформированную структуру типа восьмислойного CdI_2, элементарная ячейка которого содержит 24 формульных единицы, а элементами строения являются искаженные октаэдры. Однако данные, полученные методами ЯГР, ЭСХА, колебательной спектроскопии, безусловно свидетельствуют о наличии во всех модификациях GeS_2 исключительно тетраэдрических структурных образований.

В работах [133, 135–138] вновь было проведено изучение строения α- и β-модификации GeS_2, в результате чего установлено, что обе модификации кристаллизуются в моноклинной структуре, симметрия которой описывается пространственной группой *Pc* в случае α-фазы и $P2_1/c$ в случае β-фазы. Основным структурным элементом обеих модификаций является тетраэдр [GeS_4]. На рис. 2.8–2.10 представлены проекции структур α- и β-GeS_2 на координатные плоскости. В соответствии с габитусом и спайностью β-фаза имеет ярковыраженное слоистое строение. Согласно [133, 137], кристаллическая структура высокотемпературной β-модификации GeS_2 формируется из тетраэдров [GeS_4] двух видов, связанных между собой или вершинами, или ребрами. Бесконечные цепи сочлененных вершинами тетраэдров [GeS_4] (две на элементарную ячейку) тянутся вдоль оси X, причем ребра таким образом связанных тетраэдров являются по этому направлению продолжением один другого (рис. 2.9). По обе стороны к цепочкам вершинами примыкают мостиковые тетраэдры, сочленяющиеся между собой посредством ребер, что приводит к образованию специфических сдвоенных тетраэдров [Ge_2S_6], связывающих вышеописанные цепи в слои, расположенные перпендикулярно оси Z, по два на элементарную ячейку (рис. 2.10), с весьма совершенной спайностью по (001). В слоях восемь тетраэдров, связанных ребрами и вершинами попарно, образуют кольцеобразные фрагменты [Ge_8S_{22}] (2 [Ge_2S_7] + 2 [Ge_2S_6] – 4S). Искаженные тетраэдрические структурные группировки [GeS_4] характеризуются межатомными расстояниями Ge–S 2,17–2,29 Å. Углы S–Ge–S в структурных группировках [GeS_4] составляют 99,8–117,6°, а углы

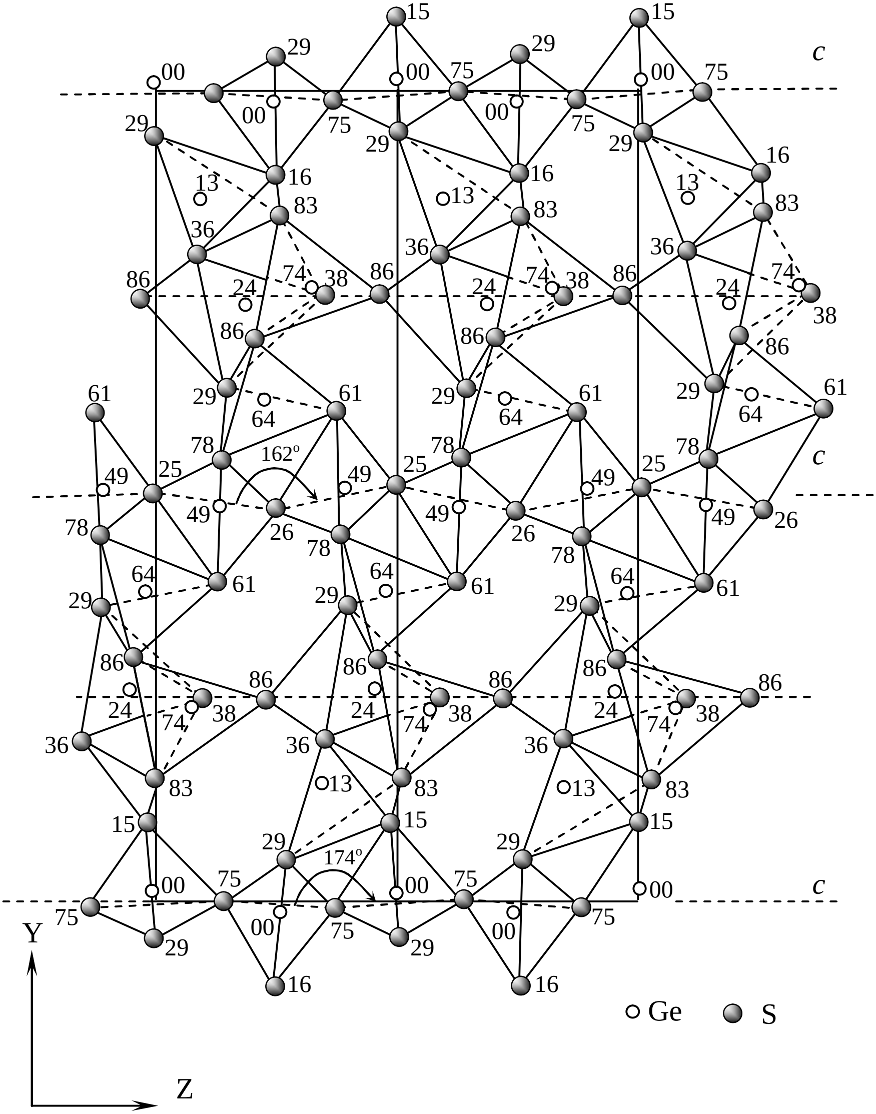


Рис. 2.8. Проекция кристаллической структуры низкотемпературной α-фазы GeS_2 [133].

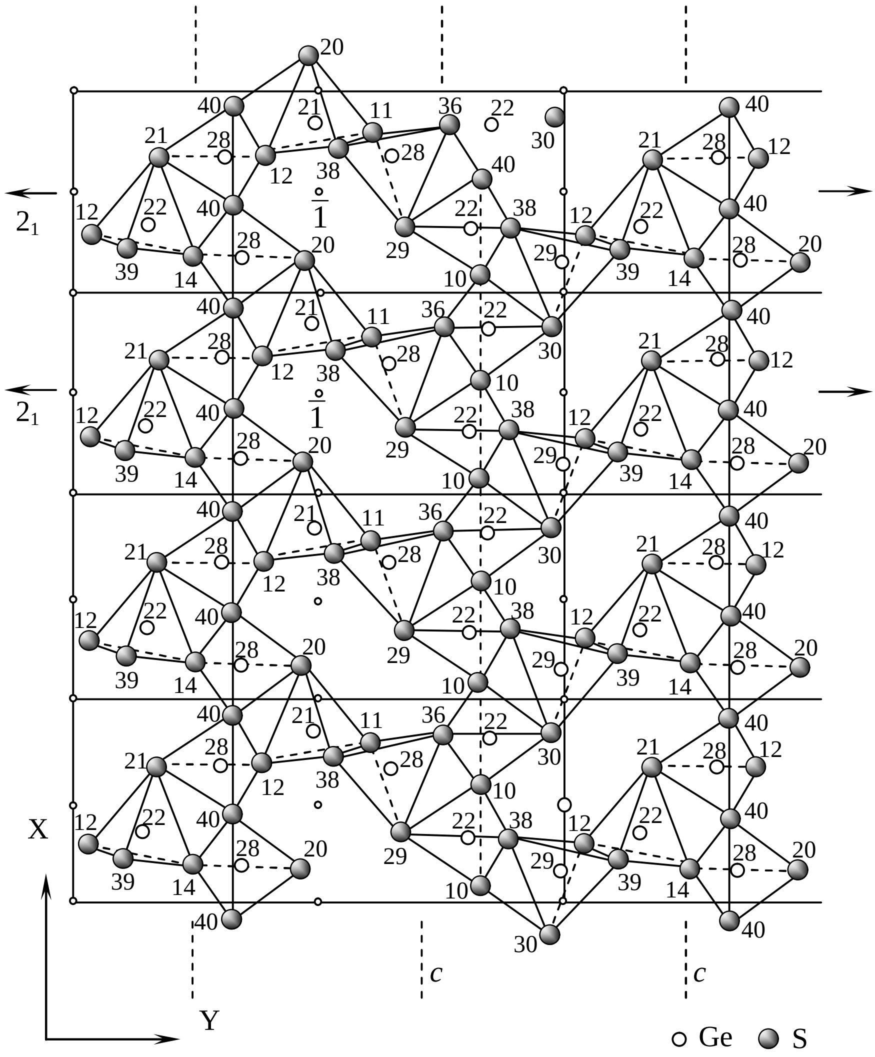


Рис. 2.9. Проекция кристаллической структуры высокотемпературной β-фазы GeS_2 [133].

Ge–S–Ge – 99,8–102,8°. Структура β-GeS_2 занимает промежуточное положение между структурой SiS_2, где связь тетраэдров осуществляется только по ребрам, и пространственной сеткой, связанных вершинами тетраэдров типа той, которая реализуется в структуре SiO_2.

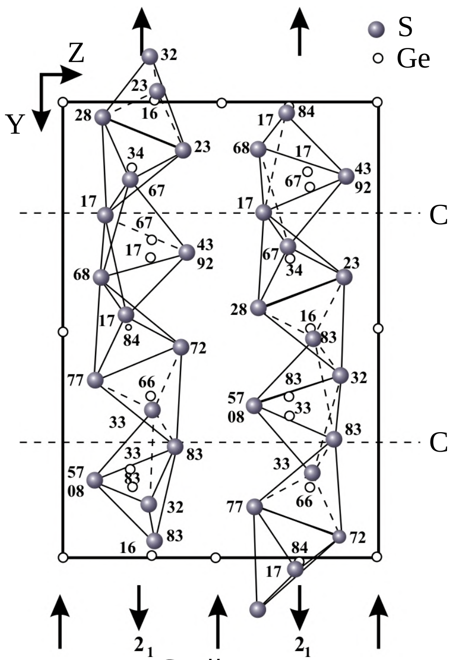


Рис. 2.10. Проекция структуры β-GeS_2 на плоскость YZ [133].

Структура низкотемпературной α-модификации тоже формируется координационными тетраэдрами атомов Ge в виде аналогичных цепей, расположенных вдоль оси Z, по две на элементарную ячейку. Цепи незначительно гофрированы, ребра тетраэдров, продолжающие друг друга в цепях, сочленяются под углом 174° для одной цепи и 162° – для другой (рис. 2.8). Однако, в отличие от высокотемпературной модификации, цепи увязываются здесь между собой также цепями из тетраэдров [GeS_4], но расположенными зигзагообразно, параллельно плоскости XZ, приблизительно в направлении [403] и соответственно приходящимися тоже по две на элементарную ячейку. Оба набора цепей тетраэдров [GeS_4] выстраиваются в каркас. В отличие от высокотемпературной модификации, все тетраэдры в данной структуре сочленяются только вершинами [133, 138].

Таким образом, α- и β-модификации GeS_2 структурно родственны, но в то же время вполне индивидуальны. Обе модификации дисульфида германия, благодаря своим тетраэдрическим элементам, четко отличаются от дихалькогенидов олова, кристаллизующихся в структуре типа CdI_2, где реализуется октаэдрическое окружение атомов олова. Из фаз высокого давления, при температуре 1173 К и давлении ≥ 3 ГПа, стабильна лишь γ-фаза GeS_2 [127]. Другую модификацию высокого давления получают при температуре 873 К и давлениях ≥ 300 МПа [139]. Указанные модификации не изоморфны. Получены также еще две фазы сверхвысокого давления: при температуре 673 К и давлении 1 ГПа, а также при температуре 773 К и давлении 7 Па [139].

2.2.2. Диселенид германия

В литературе описаны уже по крайней мере три полиморфные модификации $GeSe_2$ (см. табл. 2.3). Диселенид германия впервые был получен Б. Н. Ивановым-Эминым [140] в модификации ромбической сингонии, с 24 формульными единицами вещества в элементарной ячейке. Химическое соединение приготавливалось им двумя способами:

1) взаимодействием стехиометрических количеств германия и селена в атмосфере двуокиси углерода при 773 К;

2) при взаимодействии тетрахлорида германия с селеноводородом в солянокислом растворе.

Полученный таким образом диселенид германия имеет желтую окраску, иногда с оранжевым оттенком, его плотность – 4.56 г/см^3, температура плавления – 980 К.

Согласно общепринятым обозначениям (α, β, γ – последовательно более высокотемпературные модификации) и применявшимся условиям синтеза, Б. Н. Иванов-Эмин [140] получил низкотемпературную α-модификацию диселенида германия.

В работе [53] методом сублимации германия в потоке аргона получены кристаллы, рентгеноструктурный анализ которых показал параметры решетки, близкие к таковым в [140]. Температура их плавления составляла 1013 К, а плотность – 4.68 г/см^3. В соответствии с правилами погасаний, федоровская группа этой фазы диселенида германия определена как *Pmmn* или *Pmn*, а структура его отнесена к ромбической сингонии и, как предположили авторы работы [53], представляет собой сильно деформированную структуру типа восьмислойной CdI_2, в элементарной ячейке которой находятся 24 формульные единицы вещества. При этом было установлено соответствие параметров обеих структур и указано, что из-за причин, которые считались следствием деформации идеальной решетки α-$GeSe_2$, в исследовавшихся кристаллах имеет место некоторое

Таблица 2.3. Кристаллоструктурные данные различных модификаций $GeSe_2$

Полиморфная модификация	Условия $T_{пл}$, К P, ГПа	Периоды решетки, Å			β, угл. град	Структурный тип решетки, ПГ, число формульных единиц в эл. ячейке	Плотность, г/см³		Литература
		a	*b*	*c*			Экспериментальная	Теоретическая	
α-$GeSe_2$	980	6,93	12,96	22,09		Ромбическая, Z = 24	4,56	4,61	[140]
α-$GeSe_2$	1013	6,939	12,196	22,99		Ромбическая, *Pmmn* или *Pmn*, типа CdI_2, Z = 24	4,68	4,72	[43,53]
β-$GeSe_2$		7,016	16,796	11,831	90.65	Моноклинная, $P2_1/c$, Z = 16	4,37	4,39	[142]
β-$GeSe_2$	1013	7,037	11,826	16,821		Ромбическая или псевдоромбическая, Z = 16	4,345	4,359	[141]
β-$GeSe_2$	1019	7,036	11,86	16,88		Псевдоромбическая, Z = 16		2,935	[43,136]
β-$GeSe_2$	1016	7,036	11,81	16,832		Моноклинная, $P2_1/c$,	4,36	2,94	[132]
Фазы высокого давления		5,420		8,718		$I\bar{4}2d$, Z = 4	2,37		[139]
	5	5,69		9,71		Тетрагональная, типа HgI_2		4,87	[139]
	7-8	5,89		5,89		Гексагональная, типа CdI_2		4,62	[139]

отклонение от ячейки CdI_2. Однако необходимость осуществления октаэдрической координации атомов германия в кристаллической структуре предложенного типа и отсутствие подобной координации в четырехвалентном германии в любых известных его химических соединениях, включающих халькогениды, вызывает серьезное сомнение в справедливости описания структуры диселенида германия как относящегося к типу CdI_2.

β-модификацию $GeSe_2$ впервые получили авторы [43] методом химических газотранспортных реакций. Параметры ее кристаллической структуры и сингония существенно отличаются от α-модификации (табл. 2.3). β-$GeSe_2$ относится к пространственной группе $P2_1/c$, но, по данным кфорограмм, имеет скорее триклинную, чем моноклинную симметрию [43, 136]. Желтые монокристаллы β-модификации легко получаются стандартными методами кристаллизации из жидкой фазы или методом статической сублимации [132, 141]. Дальнейшими рентгеноструктурными исследованиями этой полиморфной модификации, приготовленной тремя различными методами [141], установлено, что в ее элементарной ячейке содержится 16 формульных единиц и она принадлежит скорее всего к ромбической или псевдоромбической симметрии, так как углы элементарной ячейки практически мало отличаются от 90°. Температура плавления этой фазы определена в 1013 K, а ее плотность равна 4,345 г/см^3.

Слоистый, в соответствии с габитусом и спайностью, характер структуры β-$GeSe_2$ имеет единственный аналог – моноклинную β-модификацию GeS_2 [132, 142, 143]. Его структура сформирована тетраэдрами четырех типов, различным образом и в различной степени искаженными. Межатомные расстояния Ge–Se в этих тетраэдрах меняются от 2,337 до 2,369 Å (средние расстояния близки к сумме тетраэдрических радиусов германия и селена). Тетраэдры упакованы в двойные цепочки, увязанные через один элемент структуры специфическими сдвоенными тетраэдрами с общим ребром, последние служат мостиком для организации двумерного слоевого мотива этой полиморфной формы (рис. 2.10). Элементарная ячейка β-$GeSe_2$ содержит 48 атомов, распределенных в двух слоях (каждый шириной 3,7 Å), находящихся на расстоянии 2,3 Å. Отдельные слои связаны между собой за счет взаимодействия внешних атомов селена, причем здесь межслоевые расстояния Se–Se превышают соответствующие расстояния в цепочках и кольцах этого элемента.

Еще две модификации $GeSe_2$ получены кристаллизацией при высоких давлениях [139].

Рассмотрение структурных особенностей тетраэдрически координированных кристаллических модификаций дихалькогенидов германия позволяет сделать выводы, полезные для понимания структуры стеклообразного состояния: 1) тетраэдры [GeX_4] ни в одной из рассмотренных модификаций не являются идеально правильными. Степень искажения тетраэдров определяется кристаллической решеткой, то есть тетраэдры [GeX_4] обладают способностью в некоторых пределах приспосабливаться к геометрической структуре сетки; 2) углы Ge–S(Se)–Ge могут изменяться в широких пределах; 3) длина связи Ge–S(Se) и величина угла Ge–S(Se)–Ge изменяются согласованно – уменьшение длины связи сопровождается увеличением угла; 4) тетраэдрические сетки представляют собой кольцевые структуры.

2.3. ПОЛИТИПИЗМ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ОЛОВА

Частным случаем полиморфизма является политипизм – способность веществ кристаллизоваться в различных модификациях, кристаллическая структура которых отличается порядком чередования плотноупакованных атомных плоскостей, тогда как взаимное расположение атомов в них остается неизменным [146, 147]. Указанная особенность политипизма позволяет рассматривать его как одномерный полиморфизм, когда параметры «*a*» решеток различных политипов имеют одни и те же значения, в то время как их параметры «*c*» кратны расстоянию между ближайшими слоевыми пакетами (сэндвичами). При этом обычно принято говорить о соответствующей количеству слоев упаковке данного соединения. В отличие от полиморфизма политипизм определяет возможность данного соединения со слоистой или волокнистой структурой проявляться в виде бесконечного множества модификаций, энергетически различающихся очень мало (в рамках идеализированных структур).

Особое место занимает политипизм структур, основанных на плотнейшей упаковке атомов (SiC, ZnS и др.). В этих политипах структурные слои не могут быть выделены, но политипное разнообразие определяется различными последовательностями плотноупакованных плоскостей. Политипизм проявляется только в тех структурах, где координационное окружение какого-либо из атомов чаще всего осуществляется плотнейшими кубической или гексагональной упаковками. С геометрической точки зрения кубические и гексагональные структуры, построенные по принципу плотнейшей шаровой упаковки (гранецентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотноупакованная (ГПУ) решетки, например, тип сфалерита и вюртцита), следует считать политипными модификациями, так как их структуры отличаются лишь упаковкой идентичных плоскостей: в кубических структурах упаковка трехслойная, в гексагональной – двух- или многослойная, обычно, однако, политипами называют многослойные структуры [146].

Политипизм истинно слоистых структур, в которых силы связи между слоями гораздо слабее сил связи внутри слоев, определяется различными возможностями взаимного сочетания слоев. Типичными представителями многослойных политипных структур являются слоистые полупроводниковые кристаллы CdI_2, PbI_2, SnS_2, $SnSe_2$ и др., дающие большое количество различных политипных модификаций, среди которых встречаются структуры, насчитывающие более 100 слоев на элементарную ячейку. Считается, что различные политипы не имеют областей термодинамического равновесия на диаграммах состояния и образуются как промежуточные структуры в силу действия структурно-кинетических факторов. Имеется, правда, и противоположная точка зрения.

Политипные модификации, сходные в структурном отношении, принято различать с помощью специальных обозначений, которые в значительной мере опираются на геометрические принципы плотнейших упаковок шаров одинакового размера [146–152]. Согласно обозначений Рамсдела [148], для описания структуры с плотнейшей упаковкой указывают число слоев в элементарной ячейке (*n*) и тип (симметрию) решетки (*H* – гексагональная, *R* – ромбоэдрическая, *C* – кубическая, *T* – тригональная). Например, 15*R* обозначает ромбоэдрическую решетку с 15-ю слоями в элементарной ячейке. С помощью этой системы обозначений легко определять различные политипы, за исключением тех, которые имеют решетку одинаковой симметрии и один и тот же период идентичности вдоль оси *c*, а отличаются друг от друга только последовательностью расположения слоев в элементарной ячейке. Чтобы различить такие политипы, к букве, обозначающей тип решетки, добавляют подстрочный индекс *a*, *b*, *c* и т.д., например 18 *Ra*, 18 *Rb*, 18 *Rc*. Очевидно, из системы обозначений Рамсдела не вытекают последовательность плотноупакованных слоев и элементы симметрии, однако, благодаря своей простоте и наглядности, в настоящее время она широко применяется.

В классическом обозначении с помощью латинских букв *A*, *B*, *C* обозначают плотноупакованные слои атомов, которые геометрически и структурно эквивалентны, но отличаются друг от друга только своим положением относительно исходного слоя *A*, избранного за начальный. При таком обозначении любая плотноупакованная структура однозначно описывается последовательностью наложения слоев *A*, *B*, *C* в гексагональной элементарной ячейке, размер которой вдоль оси Z кратен межплоскостному расстоянию c_o и равен $c = N \cdot c_o$, где *N* – число плотноупакованных слоев, после которых происходит повторение их чередования. Так, например, трехслойная ГЦК-структура обозначается последовательностью ..(*ABC*)(*ABC*).., двухслойная ГПУ-структура – …(*AB*)(*AB*)..., четырехслойная структура –

…(*ABCB*)(*ABCB*)..., шестислойная – ..(*ABCACB*)(*ABCACB*)... и т.д. Недостаток такого обозначения заключается в том, что по мере увеличения числа слоев в элементарной ячейке они становятся все более громоздкими и непосредственно не отражают симметрию и тип решетки. Для структур, состоящих из атомов двух сортов, буквы *A*, *B* и *C* характеризуют позиции атомов одного сорта в элементарной ячейке, а положения других атомов по отношению к указанным являются фиксированными.

Рассмотренные выше способы обозначения относятся к простым плотноупакованным структурам, составленным из атомов одного сорта (т.н. сеток 3^6), а также из атомов двух и более сортов, когда они распределены статистически в узлах кристаллической решетки. Кроме таких структур известно много веществ с упорядоченным расположением различных атомов, кристаллы которых имеют плотноупакованные структуры и могут быть представлены в виде укладки слоев более сложного, чем сетка 3^6 наполнения.

Различные атомные слои группируются в отдельные пакеты – сэндвичи. Структуры этих сэндвичей также можно описать с помощью классического обозначения и по Рамсделу. Размер каждого сэндвича, состоящего из нескольких монослоев, ограничивается круглыми скобками, а их точное повторение чередования в направлении оси Z указывает на размеры элементарной ячейки.

Некоторые авторы [152] наряду с латинскими используют греческие буквы для обозначения таких же гексагональных сеток 3^6 из атомов B, формирующих упаковку. Например, политип SiC 4*H* = = $A\alpha B\beta C\gamma B\beta$, а CdI_2 4*H* = [($A\gamma B$)($C\alpha B$)], где *A*, *B* и *C* обозначают слои из Si и I, а α, β и γ соответствуют слоям из атомов C и Cd.

Г. С. Жданов [150] для обозначения плотных упаковок предложил числовые символы 1, 2, 3... 9. Тогда формула плотнейшей упаковки записывается в виде ряда цифр (например, 3142), сумма которых равна количеству плотноупакованных слоев в элементарной ячейке. Каждая из цифр соответствует числу плотноупакованных слоев (толщина пакета или блока из этих слоев), которые сохраняют ГЦК – последовательность. Поскольку нарушение последней выражается в «изломе» направления в укладке слоев в плоскости $(11\bar{2}0)$, то цифры Жданова указывают точную последовательность слоев в данной структуре, а также толщину «зигзагов», из которых состоит элементарная ячейка кристаллической структуры. ГПУ-структура (2*H*) выражается символом (11), ГЦК-структура (3*C*) – символом ∞, так как в последней, представленной в гексагональных осях, нет изломов в направлении расположения атомов в плоскости $(11\bar{2}0)$. Размер элементарной ячейки, т.е. количество плотноупакованных слоев, определяется суммой чисел Жданова до их повторения для гексагональных решеток и утроенной суммой для ромбоэдрических решеток. Чтобы подчеркнуть ромбоэдрическую симметрию, символ записывается в скобках с подстрочным индексом 3, так как для получения содержимого элементарной ячейки в гексагональной установке его необходимо утроить. Например, политип с 15-слойной упаковкой записывается следующим образом: $(23)_3$, структура 9*R* в виде $(21)_3$.

Таким образом, в настоящее время имеется достаточно способов для обозначения и описания политипных и многослойных структур с плотнейшей упаковкой, однако ни один из них не является универсальным. Поэтому для однозначного и полного обозначения и описания плотноупакованных структур с многослойными решетками используют, как правило, две системы обозначений, например, систему Рамсдела и Жданова или классические обозначения и систему Жданова.

Явление политипизма характерно для дихалькогенидов олова (SnS_2 и $SnSe_2$), кристаллизующихся в слоистой структуре. Существование различных политипов дихалькогенидов олова обусловлено возможностью различного порядка упаковки слоевых пакетов-сэндвичей. К настоящему времени описано около 30 политипов синтетического берндтита (SnS_2) [153–169], однако успешно проведен синтез и экспериментально установлена структура кристаллов лишь для нескольких, простейших из них, параметры кристаллических решеток которых приведены в табл. 2.4. Принципы дифракционной диагностики политипов основаны на последовательном теоретическом выводе возможных политипов, расчете их дифракционных характеристик и сравнения последних с экспериментально наблюдаемыми. При изучении политипов большое распространение получили весьма эффективные методы высоковольтной электронной микроскопии (фазовый контраст, прямое изображение решетки, микродифракция).

2*H*-политипная модификация с давно определенной структурой (представляющей собой два плотноупакованных по гексагональному закону слоев из атомов S, между которыми располагаются атомы Sn (рис. 2.11)), как правило, считается «собственно» SnS_2,однако среди кристаллов, выращенных методом газотранспортных реакций с использованием I_2 в качестве носителя [158], по распространенности она занимает второе место с 25 % от общего количества образцов, уступая первое политипу 18*R*, охватывающему 38,9 % кристаллов. Этот политип встречается как в чистом виде, так и в тесном срастании с политипами 2*H* и 4*H*. Политип 4*H*, существующий как в природных, так и в синтетических образцах SnS_2, встречается реже при выращивании из газовой фазы и получается в основном из расплава [361].

На рис. 2.12 показаны способы упаковки «сэндвичей» вдоль на-

Таблица 2.4. Кристаллоструктурные данные политипов SnS_2

Политип (обозначения Рамсдела)	Пространственная группа	Параметры решетки, Å		Символы Жданова	Последовательность упаковки	Литература
		a	*c*			
1	2	3	4	5	6	7
2*H*	$P\bar{3}ml\text{-}D_{3d}^{3}$	3,643	5,894	[11]	(*A*γ*B*)	[159]
2*H*	$P\bar{3}ml\text{-}D_{3d}^{3}$	3,648	5,899	[11]	(*A*γ*B*)	[156, 158]
4*H*	$P6_3mc\text{-}C_{6v}^{4}$	3,645	11,802	[22]	(*A*γ*B*)(*C*α*B*)	[157]
4*H*	$P6_3mc\text{-}C_{6v}^{4}$	3,648	11,798	[22]	(*A*γ*B*)(*C*α*B*)	[158]
4*H*	$P6_3mc\text{-}C_{6v}^{4}$	3,643	11,79	[22]	(*A*γ*B*)(*C*α*B*)	[159]
6*Ha*	$P3ml\text{-}C_{3v}^{1}$	3,643	17,683	[1122]	(*A*γ*B*)(*A*γ*B*)(*C*α*B*)	[159]
6*Hb*	$P\bar{3}ml\text{-}D_{3d}^{3}$	3,643	17,683	[33]	(*A*γ*B*)(*C*β*A*)(*C*α*B*)	[159]
$8H_1$				$[22][11]_2$	(*A*γ*B*)(*C*α*B*) (*A*γ*B*)(*A*γ*B*)	[158, 161]
$10H_1$	$P\bar{3}ml\text{-}D_{3d}^{3}$			$[22]_2[11]$	(*A*γ*B*)(*C*α*B*)(*A*γ*B*) (*C*α*B*)(*A*γ*B*)(*A*γ*B*) (*C*α*B*)(*A*γ*B*)(*C*α*B*)(*A*γ*B*)	[158, 161]
$14H_1$				$[22]_3[11]$	(*C*α*B*)(*A*γ*B*)	[158, 161]
$20H_1$				$[22]_4[11]_2$	$(A\gamma BC\alpha B)_4$ *A*γ*BA*γ*B*	[161]
$24H_1$	$P\bar{3}ml\text{-}C_{3v}^{1}$			$[11]_3$ $[2111]_3^2$	$(A\gamma B)_6(C\alpha B)_2$ $(A\gamma B)_2(C\alpha B)_2$	[158, 161]
$26H_1$				$[21111]_4$ [11]	$A\gamma B(C\alpha B)_3(A\gamma B)_3$ $(C\alpha B)_3$ $(A\gamma B)_3$	[161]
$30H_1$				$[2211]_4$ [1122]	$(A\gamma BC\alpha BA\gamma B)_4$ (*A*γ*B*) (*A*γ*B*)(*C*α*B*)	[158, 161]
$38H_1$				$[29]_9[11]$	$(A\gamma BC\alpha B)_9(A\gamma B)$	[161]
$40H_1$				$[22]_7$ [21122211]	$(A\gamma BC\alpha B)_7(A\gamma B)(C\alpha B)$ (*C*α*B*) (*A*γ*B*)(*C*α*B*) (*A*γ*B*)	[161]
$56H_1$						[161]
$74H_1$				$12[11]_4$ $[12]_4 12[11]_2$ 12121112		[161]
18*R*	$P\bar{3}ml\text{-}D_{3d}^{3}$	3,647 3,643	53,118 53,05	$[1212]_3$	(*A*γ*B*)(*A*β*C*)(*A*β*C*) (*B*α*C*)(*B*γ*A*)(*B*γ*A*) (*C*β*A*)(*C*α*B*)(*C*α*B*)	[156] [158, 160]

1	2	3	4	5	6	7
$24R_1$				$[2213]_3$	$A\gamma BC\alpha BA\gamma B(A\beta CB\alpha C)_2(B\gamma AC\beta A)_2C\alpha B$	[161]
$30R_1$				$[221212]_1$	$A\gamma BC\alpha BA\gamma BA\beta C(A\beta CB\alpha C)_2B\gamma A(B\gamma AC\beta A)_2C\alpha BC\alpha B$	[161]
$42R_1$				$[22221212]_3$	$(A\gamma BC\alpha B)_2A\gamma B(A\beta C)_2(B\alpha CA\beta C)_2B\alpha C(B\gamma A)_2(C\beta AB\gamma A)_2C\beta A(C\alpha B)_2$	[161]
$48R_1$						[161]
$66R_1$						[161]
$66R_2$						[161]
$78R_1$						[161]
$78R_2$						[161]
$84R_1$				$[(22)_3211121]_3$	$(A\gamma BC\alpha B)_3A\gamma BC\alpha BC\alpha BC\beta A(C\beta AB\gamma A)_3C\beta AB\gamma AB\gamma AB\alpha C(B\alpha CA\beta C)_3B\alpha CA\beta CA\beta CA\gamma B$	[162]
$102R_1$						[161]
$132R_1$						[161]
$144R_1$				$[(121112)_2121212111212(11)_612]_3$		[162]
$156R_1$						

Таблица 2.5. Кристаллоструктурные данные политипов $SnSe_2$

Политип (обозначения Рамсдела)	Пространственная группа	Параметры решетки, Å		Символы Жданова	Последовательность упаковки	Литература
		a	*c*			
2*H*	$P\bar{3}ml\text{-}D_{3d}^3$	3,81	6,14	[11]	$(A\gamma B)$	[163, 164]
4*H*	$P6_3mc\text{-}C_{6v}^4$			[22]	$(A\gamma B)(C\alpha B)$	[163]
6*Ha*	$P3ml\text{-}C_{3v}^1$			[1122]	$(A\gamma B)(A\gamma B)(C\alpha B)$	[163]
6*Hb*	$P\bar{3}ml\text{-}D_{3d}^3$			$[22][11]_2$	$(A\gamma B)(C\alpha B)(A\gamma B)(A\gamma B)$	[163]
18*R*	$P\bar{3}ml\text{-}D_{3d}^3$	3,81	55,2	$[1212]_3$	$(A\gamma B)(A\beta C)(A\beta C)(B\alpha C)(B\gamma A)(B\gamma A)(C\beta A)(C\alpha B)(C\alpha B)$	[160]

правления $(11\bar{2}0)$ для структур SnS_2 и $SnSe_2$, включающих один (2*H*), два(4*H*) и три (6*Ha*, 6*Hb*) слоя «сэндвичей» в элементарной ячейке.

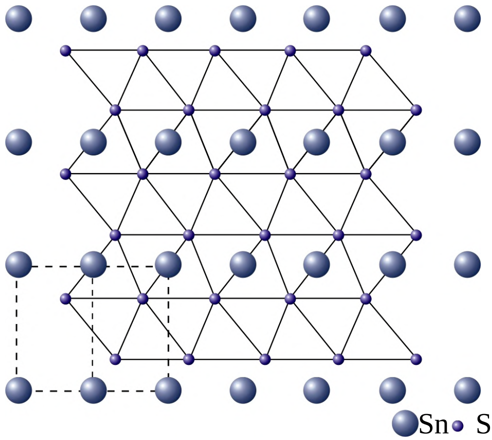


Рис. 2.11. Проекция структуры 2*H*-SnS_2 на плоскость $(11\bar{2}0)$ [169].

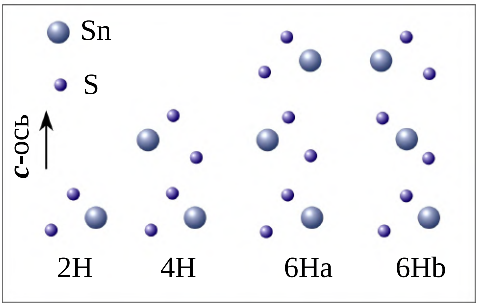


Рис. 2.12. Способы упаковки «сэндвичей» в дихалькогенидах олова различных политипов (проекция на плоскость $(11\bar{2}0)$) [169].

Дихалькогениды олова 2*H*-политипа, изоморфные 2*H* форме CdI_2 [154], относятся к пространственной группе $D^3_{3d} - P\bar{3}ml$ и содержат три атома в элементарной ячейке, которая охватывает при этом один слоевой пакет (сэндвич). Элементарная ячейка из трех слоев – двух, в которых атомы серы гексагонально плотноупакованы, и находящегося между ними слоя атомов олова, занимающих половину октаэдрических позиций – периодически повторяется вдоль оси *c* кристалла: – S(Se) – Sn – S(Se) – S(Se) – Sn – S(Se) – .

В структуре 2*H*-политипа атом Sn, находящийся в октаэдрической координации, связан с шестью атомами S(Se) (рис. 2.13). Между атомами разного сорта в дихалькогенидах олова превалирует ионный компонент связи, так как межатомные расстояния в SnS_2 (2,57 Å) и $SnSe_2$ (2,67 Å) близки к сумме ионных радиусов катионов и анионов. Связь между трехслойными пакетами осуществляется преимущественно силами Ван-дер-Ваальса, поэтому имеет место высокая анизотропия свойств, что обусловливает возможность существования различных политипов.

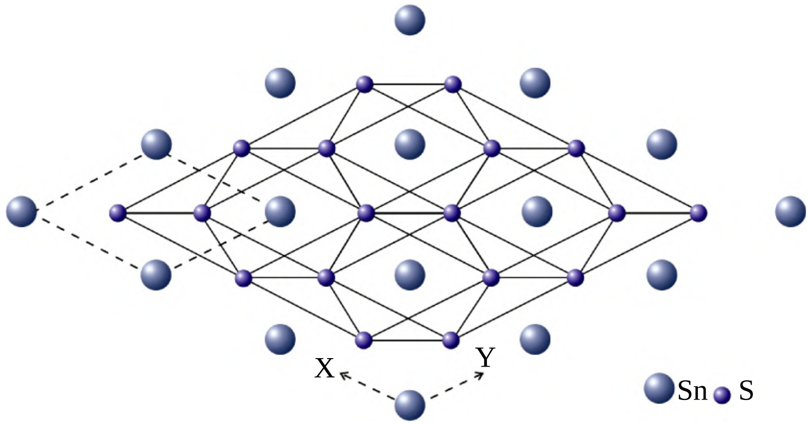


Рис. 2.13. Проекция структуры 2H-SnS_2 на плоскость XY. Выделены октаэдры [SnS_6], сочлененные друг с другом ребрами [169].

Характер изменения структуры 2*H*-политипа SnS_2 при повышении давления от 101 кПа до 3 ГПа изучен рентгенографически в работе [153]. Параметры тригональной решетки 2*H*-SnS_2 при 101 кПа a = 3,638 и c = 5,88 Å при 3 ГПа a = 3,605 и c = 5,46 Å. Зависимость параметров решетки от давления описывается регрессионными уравнениями: $a = 3{,}638–0{,}023P+4{,}1\cdot10^{-8}P^2$; $c = 5{,}88–0{,}020P+1{,}9\cdot10^{-4}P^2$. Коэффициент линейного расширения в направлении перпендикулярном слоям $\beta_{\|}$ равен $3{,}5\cdot10^5$ кПа, в направлении параллельном слоям $\beta_{\perp} = 6\cdot10^5$ кПа. Октаэдрические связи Sn–S и ребра октаэдров S–S (при 101 кПа Sn–S 2,56, S–S 3,64, 3,65 Å; при 3 ГПа Sn–S 2,55, S–S 3,61, 3,62 Å) сжимаются в изученном интервале давлений примерно на 1 %, в то время как межслоевые контакты S–S (при 101 кПа 3,58, при 3 ГПа 3,256 Å) сжимаются примерно на 10 %. Этими различиями в характере сжатия внутри и межслоевых связей объясняется существенная разница в характере сжатия осей a (на 0,9 %) и c (на 7,1 %).

Элементарная ячейка 2*H*-SnS_2 ($SnSe_2$), если пользоваться при ее описании обычной координатной системой с двумя $\vec{a}$ векторами в плоскости XY, расположенными один к другому под углом в 120^{o} и вектором $\vec{c}$ в Z направлении, состоит из атома Sn, находящегося в положении (0, 0, 0), и двух атомов серы (селена), находящихся в положениях $\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\bar{u}\right)$, $\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\bar{u}\right)$ с u = 1/4, как показано на рис. 2.14 [159]. Последовательность слоев атомов: ...($A\alpha B$)($A\alpha B$)..., где A и B – слои атомов халькогена, а α – атомов олова.

Политип 4*H*-SnS_2 ($SnSe_2$) относится к пространственной группе $C_{6v}^4 - P6_3mc$ и содержит уже шесть атомов в элементарной ячейке, принадлежащих двум сэндвичам (пакетам), последовательность слоевой упаковки которых – ($A\gamma B$)($C\alpha B$) (рис. 2.16).

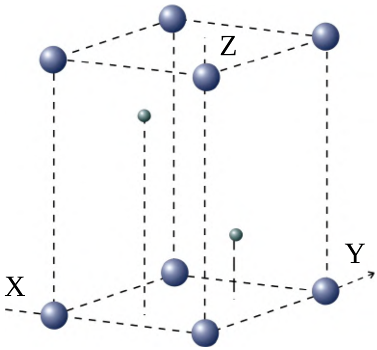


Рис. 2.14. Элементарная ячейка политипа 2*H* соединения SnS_2 [169].

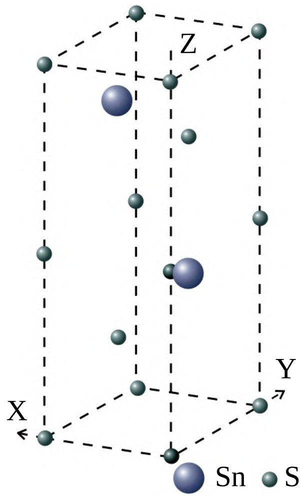


Рис. 2.15. Элементарная ячейка политипа 4*H* соединения SnS_2 [169].

Элементарная ячейка политипа 4*H*-SnS_2 показана на рис.2.15. Атом серы одного сорта помещают в начало координат. Тогда в группе $P6_3mc$ атомы олова занимают двухкратную позицию 2*d* (1/3 2/3 Z), где Z=3/8, а атомы серы занимают две двухкратные позиции: 2*a* (0 0 Z), где Z = 0 и 2d, где Z = 3/4. В проекции структуры на плоскость XY (рис. 2.17) показана октаэдрическая координация атомов олова [SnS_6]. Предполагается, что этот политип, относящийся к самостоятельной пространственной группе, может оказаться такой же стабильной полиморфной формой этого соединения, как и 2*H*-структура.

В 6*H*-политипе дихалькогенидов олова существуют две формы – одна характеризуется последовательностью слоевой упаковки ($A\gamma B$)

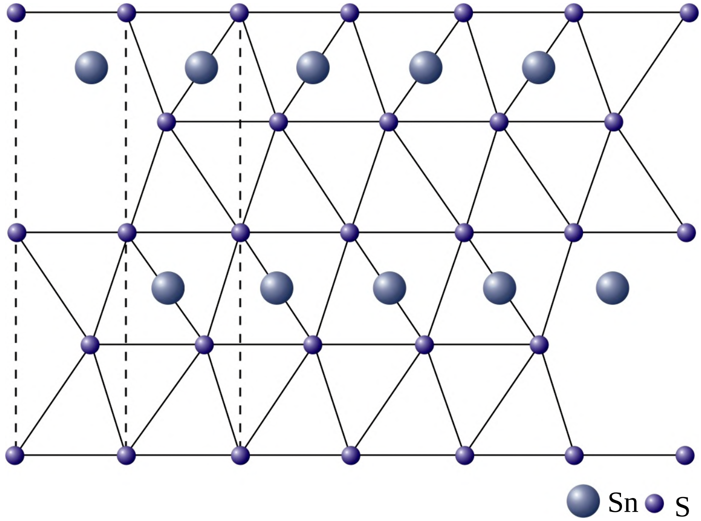


Рис. 2.16. Проекция структуры 4*H*-SnS_2 на плоскость (11$\bar{2}$0). Выделены октаэдры [SnS_6]. Пунктиром показана одна элементарная ячейка. Последовательность слоев атомов серы ... *ABCB* ... [169].

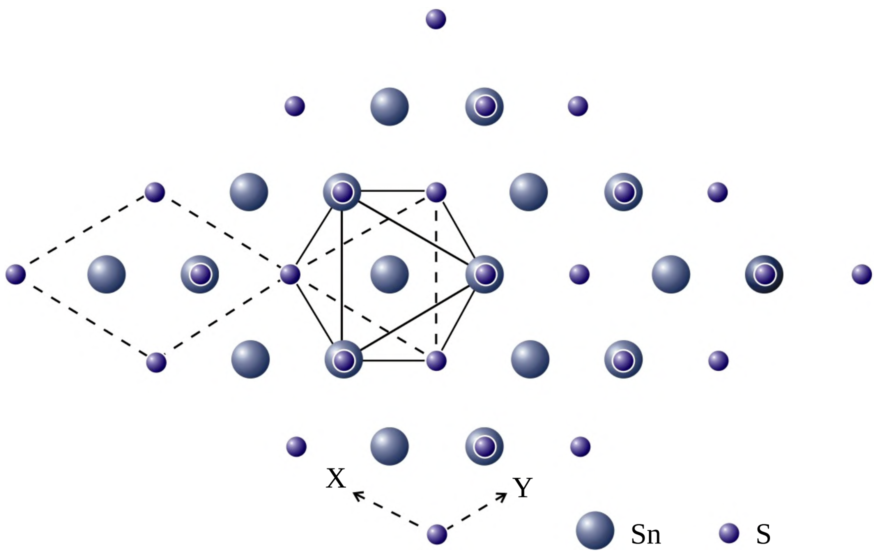


Рис. 2.17. Проекция структуры 4*H*-SnS_2 на плоскость XY. Выделен координационный октаэдр атома олова [SnS_6] [169].

$(A\gamma B)(C\alpha B)$ и принадлежит к пространственной группе $P3m1$ (6*Ha*), вторая – $(A\gamma B)(C\beta A)(C\alpha B)$ и принадлежит к пространственной группе $P\bar{3}m1$ (6*Hb*). Девять атомов элементарной ячейки такого политипа занимают при этом следующие позиции:

6*Ha*	6*Hb*
2S (0, 0, Z_1), где Z_1=0; 4/12;	2S (0, 0, Z_1), где Z_1=0, 6/12;
3S (2/3, 1/3, Z_2), где Z_2=2/12, 6/12, 10/12;	2S (2/3, 1/3, Z_2), где Z_2=2/12, 10/12;
1S (1/3, 2/3, Z_3), где Z_3=8/12;	2S (1/3, 2/3, Z_3), где Z_3=4/12, 8/12;
1Sn (0, 0, Z_4), где Z_4=9/12;	1Sn (0, 0, Z_4), где Z_4=9/12;
2Sn (1/3, 2/3, Z_5), где Z_5=1/12, 5/12;	1Sn (2/3, 1/3, Z_5), где Z_5=5/12.
1Sn (1/3, 2/3, Z_6), где Z_6=1/12.	

В 18*R*-политипе дихалькогенидов олова имеется шесть различных типов «сэндвичевых» упаковок и шесть возможных форм. В настоящее время изучена структура лишь одной формы – $[1212]_3$ в символах Жданова, относящейся к пространственной группе $P\bar{3}m1$ и характеризующейся последовательностью слоевой упаковки $(A\gamma B)(A\beta C)(A\beta C)(B\alpha C)(B\gamma A)(B\gamma A)$ $(C\beta A)(C\alpha B)(C\alpha B)$ [159]. В табл. 2.5 представлены только наиболее распространенные политипы диселенида олова. Авторам [154] с помощью рентгеноструктурных исследований удалось выявить наличие также политипов 10*H*, 18*H*, 22*H*, 30*H*, 36*H*, 42*H* и 42*R* среди кристаллов $SnSe_2$, выращенных методом газотранспортных реакций с использованием транспортера I_2.

Причины политипизма (термодинамические и кинетические), а также механизм образования различных политипов SnS_2 и $SnSe_2$ – не выяснены. Однако, принято считать [155], что политипизм зависит т большого числа факторов, таких как: температура, тепловые колебания в процессе кристаллизации, наличие примесей, скорость кристаллизации, винтовые и краевые дислокации, возникающие в процессе роста и т. д. Определение химического состава кристаллов SnS_2 различных политипов, выращенных методом газотранспортных реакций, показало наличие отклонения от стехиометрии, что свойственно для подавляющего большинства других слоистых кристаллов [156]. Вместе с тем степень отклонения от стехиометрического состава SnS_2 зависит от типа политипа: 2*H*-политип имеет состав $SnS_{1,85}$, 4*H* – $SnS_{1,96}$ и 18*R* – $SnS_{2,04}$. Наиболее близким к стехиометрическому составу вырастают кристаллы 4*H* и 18*R*-политипов, тогда как у 2*H*-политипа наблюдается наибольшее отклонение от стехиометрии; причем в последнем случае слои Sn заполнены на 79, а S – на 72 %. Различия в заполнении позиций в слоях различных политипов SnS_2 не оказывает влияния на параметр *a* и выражается в изменении *c*. В связи с различием химического состава разных политипов необходимо учитывать не только температуру и давление для описания условий их образования, но и химизм среды. Таким образом, политипизм обусловлен влиянием геометрических, химических, термодинамических и случайных факторов.

Разработанные до сих пор теории (обширная библиография по этому вопросу приведена в монографии [147]) базируются обычно только на одном из перечисленных выше факторов и поэтому не в состоянии объяснить одновременно все экспериментальные данные. Единой последовательной теории в настоящее время не существует. Для объяснения тех или иных свойств политипизма наиболее часто пользуются выводами теории Франка [165], Ягодзинского [166], Шнира [167]. В случае дихалькогенидов олова формирование различных политипов не может быть объяснено только в рамках теории винтовых дислокаций, экспериментально наблюдавшихся авторами [168] на гранях кристаллов SnS_2, полученных сублимацией.

Дихалькогениды олова как один из наиболее ярких представителей политипных соединений являются в этой связи интересными и сложными объектами исследования.

2.4. ПОЛИМОРФИЗМ И МЕХАНИЗМ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА $A^{IV}B^{VI}$

Полупроводниковые соединения группы $A^{IV}B^{VI}$ (A = Ge, Sn, Pb B = S, Se, Te) кристаллизуются в четырех различных, но близко родственных структурных типах [170].

1. Ромбическая (пространственная группа (ПГ) $D_{2h}^{16} = Pbnm$) сверхструктура относится к типу черного фосфора (ПГ $D_{2h}^{18} = Bbcm$ [171]), в которой кристаллизуются материалы с малой молекулярной массой – низкотемпературные α-модификации GeS, GeSe, SnS, SnSe и γ-GeTe (табл. 2.6).

2. Ромбическая (тип TlI, ПГ $D_{2h}^{17} = Cmcm$), в которой кристаллизуются β-SnS(Se).

3. Ромбоэдрическая (ПГ $C_{3v}^{5} = R3m$), родственная кристаллической структуре элементов V группы (Bi, Sb, As), в которой кристаллизуются α-GeTe.

4. Кубическая (тип NaCl, ПГ $O_h^5 = Fm3m$), в которой кристаллизуются PbS, PbSe, PbTe, β-GeTe, β-SnTe и метастабильные фазы β-GeSe(S).

Таблица 2.6. Кристаллохимические параметры

Соединение	Условия: T, K	Условия: P, ГПа	Модификация	Сингония	Структурный тип	Пространственная группа
GeS	300		α β	Ромбическая Кубическая	SnS NaCl	D_{2h}^{16} – *Pbnm* O_h^5 – *Fm3m*
GeSe	300 929		α β	Ромбическая Кубическая	SnS NaCl	D_{2h}^{16} – *Pbnm* O_h^5 – *Fm3m*
$GeTe_{50,5\div50,3}$ $GeTe_{50,9\div51,2}$ $GeTe_{51,1}$ $GeTe_{50,6}$	300 300 873		α γ γ β	Ромбоэдрич. Ромбическая Ромбическая Кубическая	As SnS SnS NaCl	C_{3v}^5 – *R3m* D_{2h}^{16} – *Pbnm* D_{2h}^{16} – *Pbnm* O_h^5 – *Fm3m*
SnS	300 905 1000		α β β	Ромбическая Ромбическая Ромбическая	SnS TlI TlI	D_{2h}^{16} – *Pbnm* D_{2h}^{17} – *Cmcm* D_{2h}^{17} – *Cmcm*
SnSe	 825 829		α β β	Ромбическая Ромбическая Ромбическая	SnS TlI TlI	D_{2h}^{16} – *Pbnm* D_{2h}^{17} – *Cmcm* D_{2h}^{17} – *Cmcm*
SnTe	 300 300	20–25 1,7	α α′ β	Кубическая Ромбическая Кубическая	CsCl SnS NaCl	D_{2h}^{17} – *Cmcm* D_{2h}^{16} – *Pbnm* O_h^5 – *Fm3m*
PbS	 300	21,5 2,2	 β	Кубическая Ромбическая Кубическая	CsCl TlI NaCl	D_{2h}^{17} – *Cmcm* D_{2h}^{16} – *Pbnm* O_h^5 – *Fm3m*
PbSe	 300	16 4,5	 β	Кубическая Ромбическая Кубическая	CsCl TlI NaCl	D_{2h}^{17} – *Cmcm* D_{2h}^{16} – *Pbnm* O_h^5 – *Fm3m*
PbTe	 300	13–16 6	 β	Кубическая Ромбическая Кубическая	CsCl SnS NaCl	D_{2h}^{17} – *Cmcm* D_{2h}^{16} – *Pbnm* O_h^5 – *Fm3m*

соединений типа $A^{IV}B^{VI}$

Параметры ячейки, Å				Δ	Мол. мас.	d, $г·см^{-3}$	$T_{пл}$, K	Литература
a	*b*	*c*	$a^*_{«NaCl»}$					
4,299 5,535	10,481	3,646	5,477	0,84	104,7	4,238	931	[173] [181]
4,388 5,730	10,825	3,833	5,668	0,76	151,6	5,52	948	[173] [62]
5,986 4,36 4,31 6,018	11,76 12,11	4,15 4,17	5,979 5,970		200,2	6,193 6,020	998	[188, 189] [67, 76] [69] [65, 188]
4,334 4,148 4,136	11,200 11,480 11,488	3,987 4,177 4,172	5,784 5,834	0,67	150,8	5,08	1148	[173] [105] [87]
4,445 4,410 4,293	11,501 11,705 11,62	4,153 4,318 4,282	5,966 6,016	0,61	197,7	6,18	1153	[173] [105] [87]
4,48 6,308	11,59	4,37	6,099		246,3	6,45	1063	[199] [193, 194] [114, 115]
4,21 5,936	11,28	3,98	5,739		239,3	7,60	1384	[179, 195] [193] [2, 193]
4,39 6,124	11,61	4,00	5,886		286,2	8,15	1353	[179, 195] [193, 195] [2]
3,657 4,51 6,460	11,91	4,20	6,088		334,8	9,88 8,24	1196	[195, 198] [194, 195] [6, 195]

Ромбическая структура низкотемпературных α-модификаций соединений типа GeS описана в работах [171–178]. Это параметрические структуры пространственной группы D_{2h}^{16} ромбической сингонии, причем их структуру можно рассматривать как деформированную типа NaCl. Мерой такой деформации может служить величина Δ (табл. 2.6), представляющая разницу между средними величинами трех кратчайших и трех удлиненных межатомных расстояний. Для структуры типа NaCl, где все шесть связей Na–Cl равновелики, $\Delta = 0$.

Структура GeS (структурный тип α-SnS) является производной от структуры черного фосфора, в ромбической ячейке которого половина атомов заменена атомами германия, а другая половина – атомами серы. На рис. 2.18, *а*, *б*, *в*, показана структура черного фосфора в трех проекциях наряду с теми же тремя проекциями структуры GeS (рис. 2.18, *а'*, *б'*, *в'*), а на рис. 2.19 – их перспективные проекции. Двойные слои атомов черного фосфора, перпендикулярные направлению Y ячейки, размещаются таким образом, что атомы верхнего слоя «смотрят» в углубления между атомами нижнего слоя, тогда как в структуре GeS атомы германия и серы противоположных слоев размещаются один над другим (рис. 2.18, *а*, *а'*). В проекциях на плоскость YZ видно, что в структуре фосфора бесконечные цепи атомов формируют гладкие двойные слои, в то время как соответствующие слои цепей – Ge–S–Ge–S – существенно гофрированы (рис. 2.18, *б*, *б'*). Рис. 2.18, *в*, *в'* иллюстрирует проекции (на плоскость XZ) обеих структур, на которых хорошо просматривается геометрическая разница между их слоями.

Тройка кратчайших межатомных расстояний в одном слое структуры черного фосфора 2 × 2,224 Å и 2,244 Å, два более удаленные между атомами двух соседних цепей одного слоя, по 3,314 Å; шестое расстояние до ближайшего атома другого слоя 3,592 Å [180]. Валентные углы в цепи P–P–P 96°34' и 102°9'. Соответствующие межатомные расстояния в структуре GeS 2×2,438; 2,448; 2×3,278 и 3,280 Å. Валентные углы в цепях Ge–S–Ge 96,81° и 105,54°, а S–Ge–S 91,72° и 96,81° [173].

С точки зрения координации атомов германия в халькогенной упаковке допуск октаэдрического окружения германия серой (вследствие родственности с типом NaCl) указывает на слишком сильное геометрическое искажение соответствующих координационных октаэдров [GeS_6]. Учитывая стереохимически активную неподеленную электронную пару атома германия и значительную разницу в валентных углах 91,72° и 105,54°, намного менее искаженным выглядит Ψ-октаэдр [GeS_5E], где вместо шестого из халькогенидных лигандов соседнего слоя функционирует неподеленная электронная

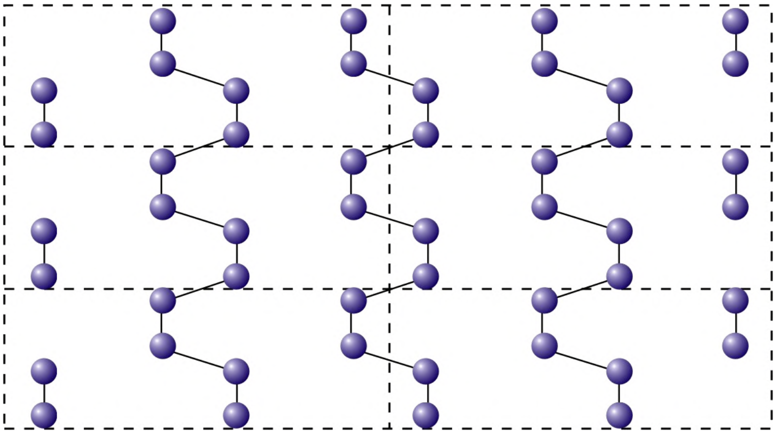


Рис. 2.18, *а*. Проекция структуры черного фосфора на плоскость XY [170].

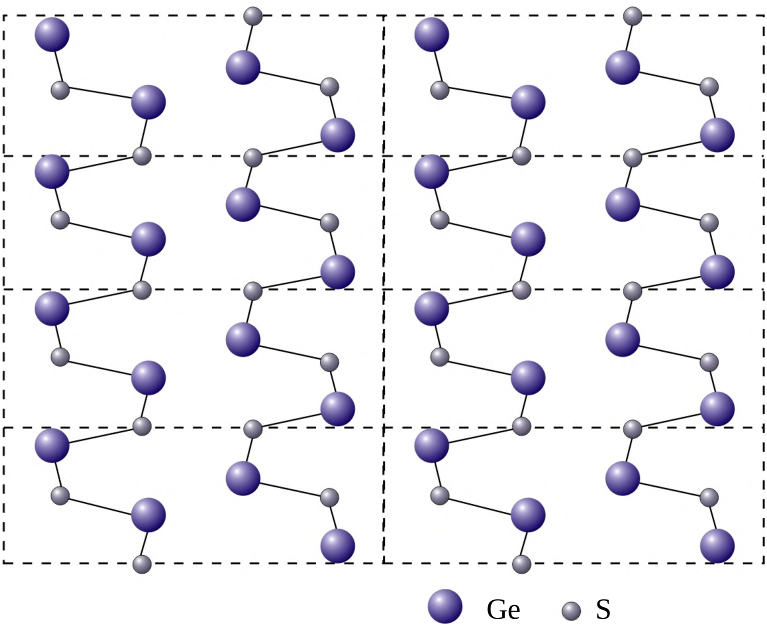


Рис. 2.18, *а*’. Проекция структуры GeS на плоскость XY [170].

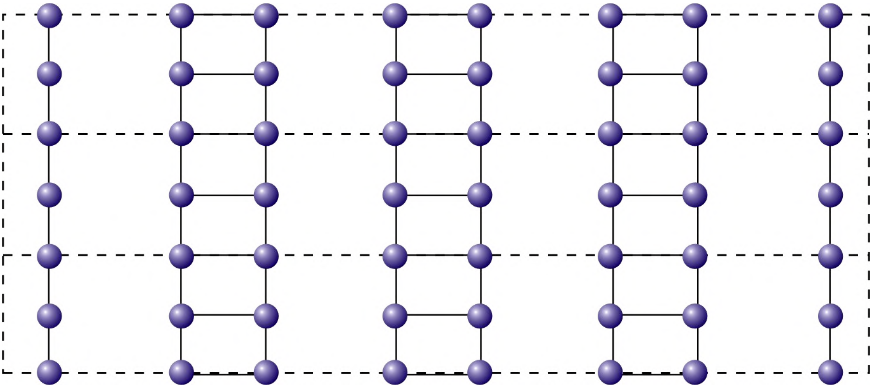


Рис. 2.18, *б*. Проекция структуры черного фосфора на плоскость YZ [170].

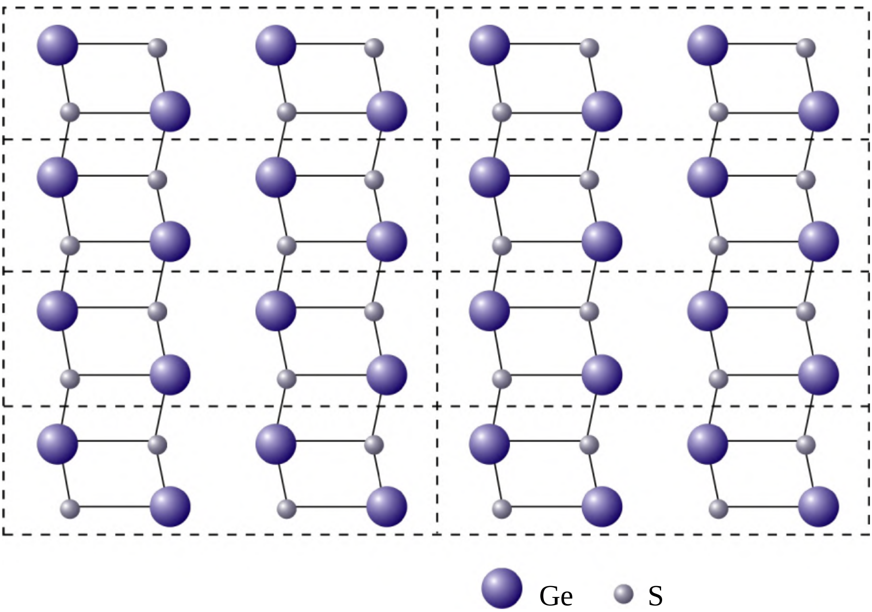


Рис. 2.18, *б’*. Проекция структуры GeS на плоскость YZ [170].

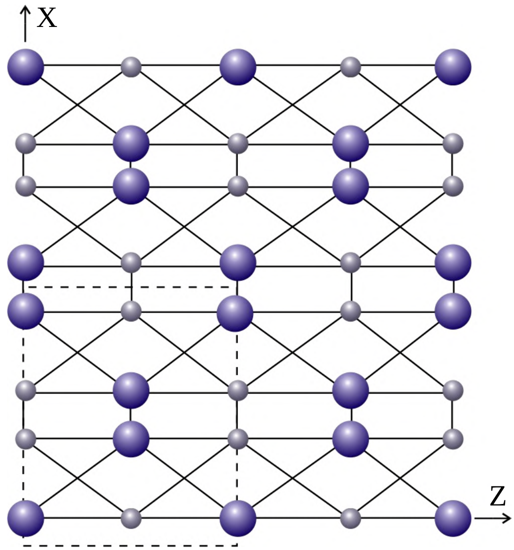


Рис. 2.18, *в*. Проекция структуры черного фосфора на плоскость XZ [170].

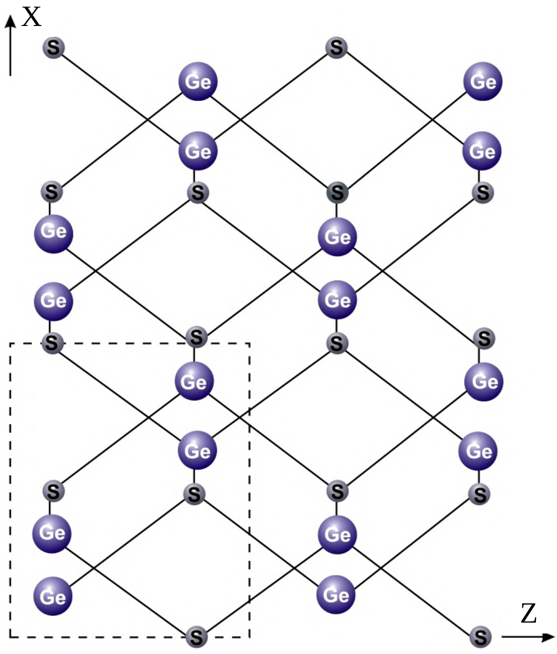


Рис. 2.18, *в’*. Проекция структуры GeS на плоскость XZ [170].

пара атома германия, размещенная в сторону границы слоя. Близлежащие границы двух соседних слоев оказываются сильно отрицательно перезаряженными (анионы серы отталкивают Ψ-электронные пары), что приводит к наличию весьма совершенной спайности кристаллов по (010). Рисунок 2.18, *г* иллюстрирует укладку координационных Ψ-октаэдров атомов германия, сочлененных между собой ребрами в описанные выше двойные слои.

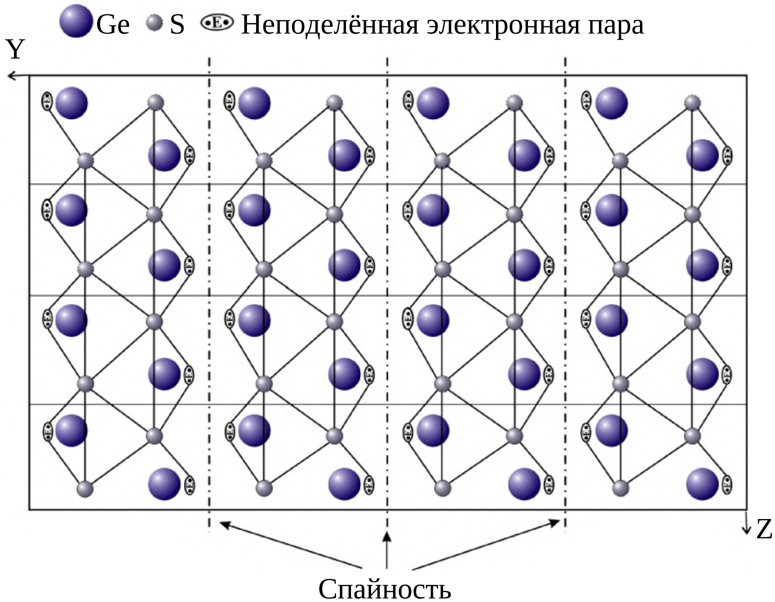


Рис. 2.18, *г*. Укладка ψ-октаэдров атомов Ge в кристаллической структуре GeS [170].

Представляет интерес проследить изменение вышеуказанной величины Δ (табл. 2.6) в последовательности α-модификаций GeS→GeSe→SnS→SnSe, показанной Дутта и Джефри [176] как 0,39→0,77→0,65→0,59. Алогичная первая величина не вписывается в ряд изоструктурных соединений типа черного фосфора (Δ=1,69). По уточненным данным исследования этих структур [172, 173] (табл. 2.6), Δ для GeS существенно выше (0,84) и хорошо укладывается в последовательность этих величин для монохалькогенидов германия и олова. При этом оказывается, что максимально искаженной производной от типа NaCl из них является структура GeS с наибольшим координатным параметром X для атома A^{IV} (табл. 2.7).

Для трансформации структуры в вырожденную типа NaCl (в частности при полиморфизме) атом A^{IV} должен сместиться на эту величину – X_A^{IV} вдоль периода «*a*» ячейки до занятия им безпарамет-

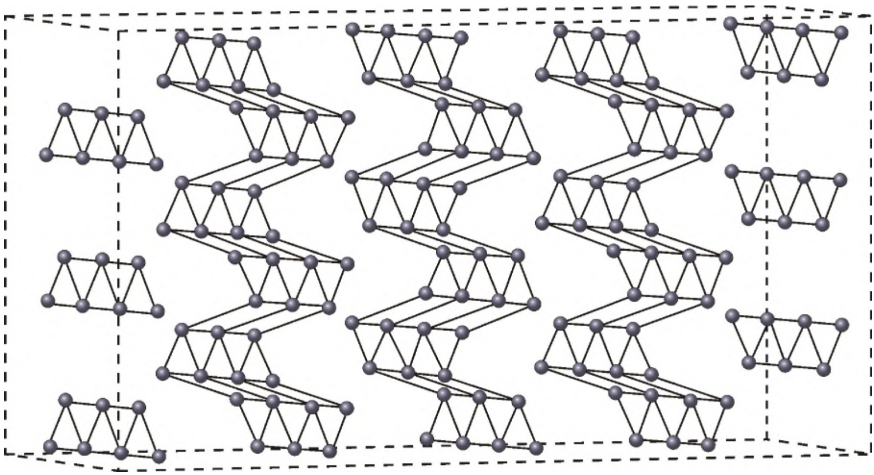


Рис. 2.19, *а*. Кристаллическая структура черного фосфора [170].

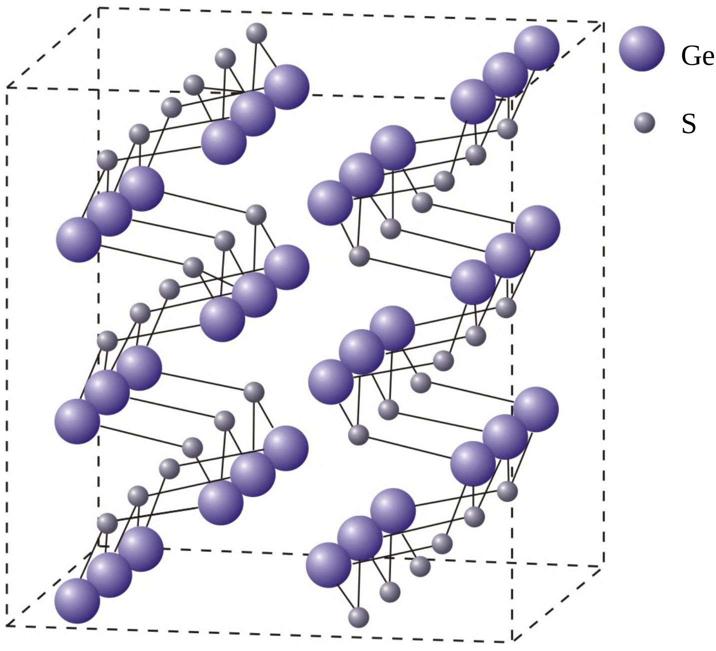


Рис. 2.19, *б*. Кристаллическая структура GeS [170].

Таблица 2.7. Кристаллоструктурные характеристики соединений типа SnS [173]

Характеристика	GeS	GeSe	SnS	SnSe
a, Å	4,299	4,388	4,334	4,445
b, Å	10,481	10,825	11,200	11,501
c, Å	3,646	3,833	3,987	4,153
$X(A^{IV})$	0,128	0,112	0,120	0,104
$X(B^{VI})$	0,502	0,502	0,479	0,482
a/c	1,179	4,111	4,161	4,299
$(\overline{a,c})$, Å	3,973	3,827	3,960	4,066
$\frac{b}{\sqrt{8}}$	3,710	3,827	3,960	4,066
$\Delta' = c - \frac{b}{\sqrt{8}}$	-0,064	0,006	0,027	0,087
$\Delta'' = \left(\overline{a,c}\right) - \frac{b}{\sqrt{8}}$	0,263	0,284	0,201	0,233
$\frac{b}{\left(\overline{a,c}\right)\sqrt{8}}$	0,933	0,931	0,952	0,946
$\frac{b}{a\sqrt{8}}$	0,863	0,872	0,914	0,915
$\frac{b}{c\sqrt{8}}$	1,018	0,998	0,993	0,979
$\overline{V}_{ат.\%}$, Å^3	20,54	22,76(23,52)	24,19(24,86)	26,54(27,23)

рического положения. Тогда атом B^{VI} сместится в том же направлении до занятия им такого же положения на величину – $X_B{}^{VI}$. В этот момент структура переживает состояние структурного типа TlI (рис. 2.20, *б*), стабильное для β-модификаций SnS(Se), но не стабильное для β-GeS(Se). После этого в GeS(Se) реализуется сдвиг соседних слоев относительно друг друга на величину *a*/2 со стабилизацией структуры типа NaCl (рис. 2.20, *а*, фрагмент). Отметим, что направления $\vec{a}$, $\vec{b}$ и $\vec{c}$ ромбических структур $A^{IV}B^{VI}$ соответствуют направлениям [001], [110] и [1$\bar{1}$0] структуры NaCl. Аналогично соответствие периодов решетки черного фосфора (ромбическая) с

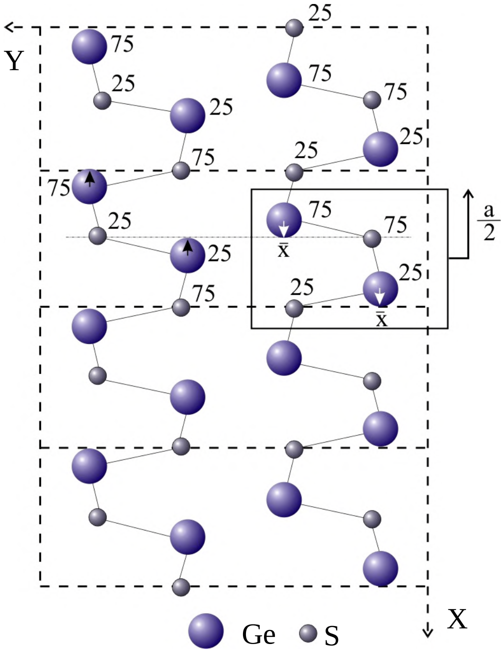


Рис. 2.20, *а*. Механизм трансформации структуры GeS в типы TlI и NaCl [170].

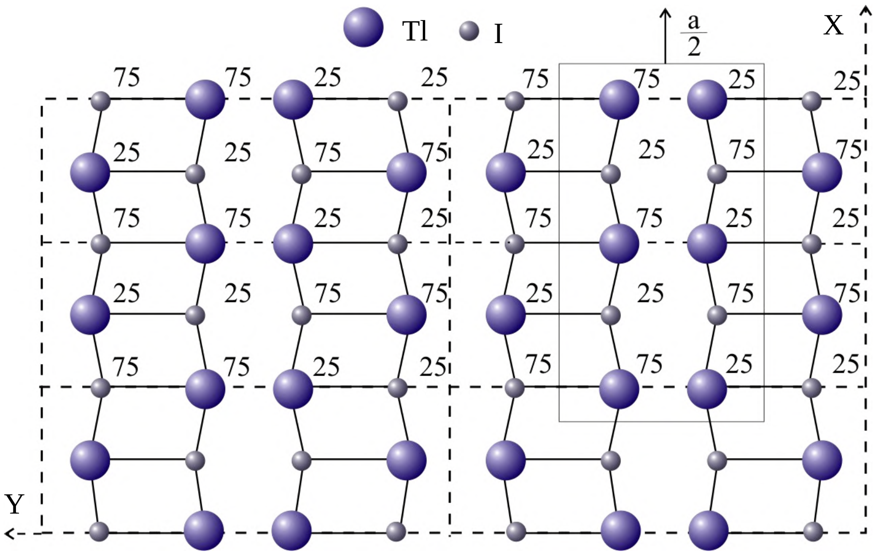


Рис. 2.20, *б*. Проекция структуры TlI на плоскость XY [170].

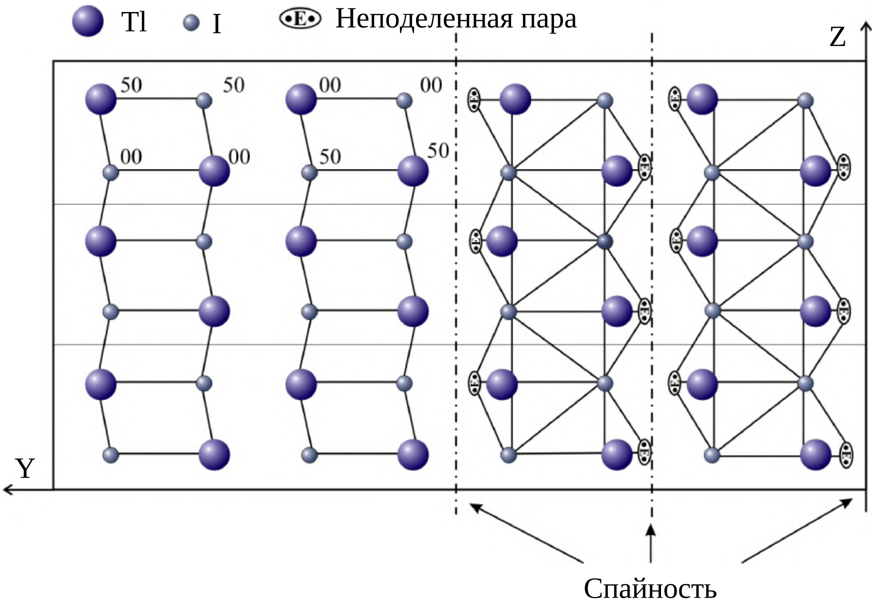


Рис. 2.20, *в*. Укладка ψ-октаэдров атомов Tl в кристаллической структуры TlI [170].

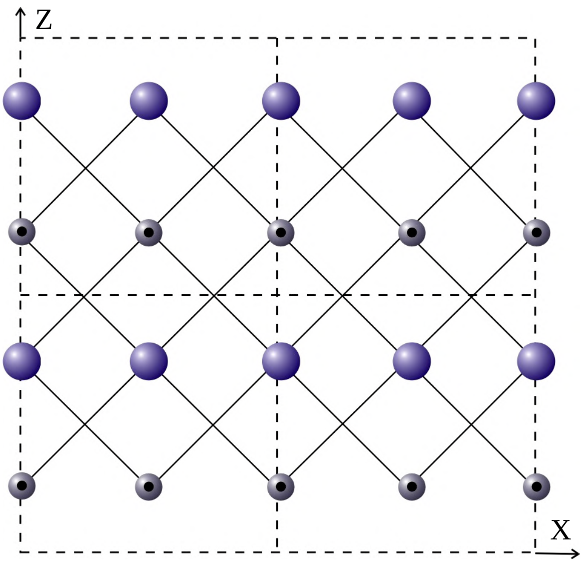


Рис. 2.20, *г*. Проекция структуры TlI на плоскость XZ [170].

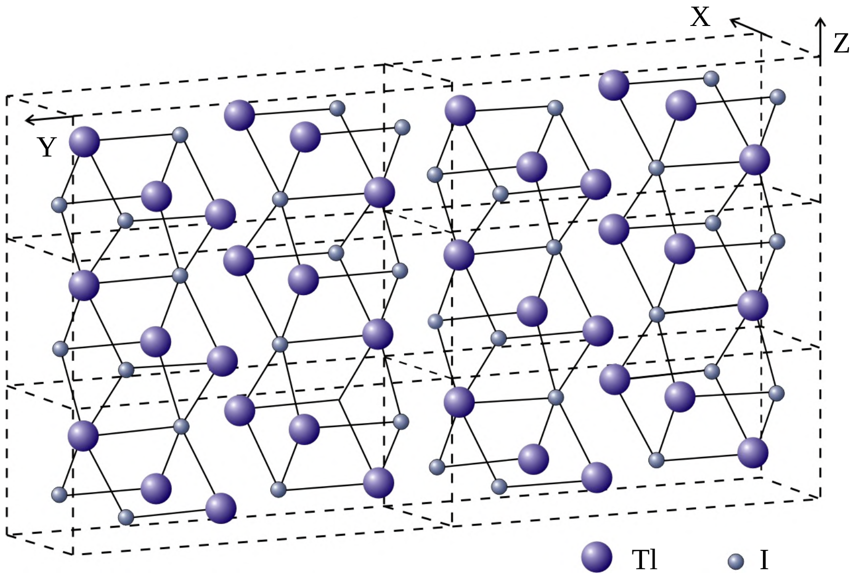


Рис. 2.20, *д*. Структура TlI [170].

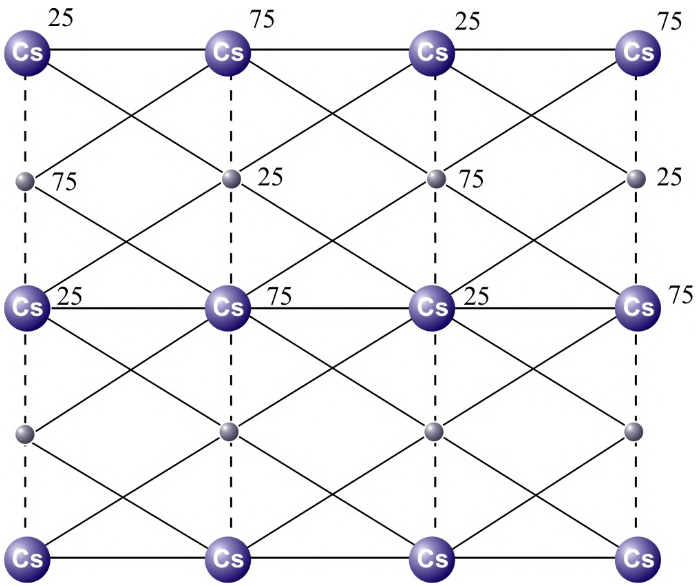


Рис. 2.21. Проекция структуры CsCl вдоль [170].

теми же направлениями в ячейке α-Po (кубическая). При этом $a_{ромб} \cong c_{ромб} \cong a_{куб}$, тогда как $b_{ромб} \cong 2a_{куб}\sqrt{2}$, т.е. $a_{куб} \cong b_{ромб}/\sqrt{8}$. На рис. 2.20, *б–д* представлена структура TlI в проекциях на плоскостях XY, YZ, XZ и в перспективной проекции. В этой структуре имеются двойные слои, аналогичные GeS, но значительно менее гофрированные, из спаренных сеток атомов типа NaCl. Эти слои, параллельные плоскостям (010), смещены относительно друг друга на величину *a*/2 (рис. 2.20, *б*). Атомы таллия оказываются размещенными в Ψ-октаэдрах [TlI_5E], сочлененных ребрами в упомянутые слои, перпендикулярные оси Y (рис. 2.20, *в*). Из рис. 2.20, *д* видно, что эти октаэдры весьма слабо искажены, за исключением укороченного расстояния Tl – •E•, где •E• – неподеленная электронная пара таллия, расположенная на одной из двух его *sp*-орбитали, вытянутой в сторону вакантной вершины октаэдра. Другая *sp*-орбиталь направлена в противоположную сторону к ближайшему атому йода. Здесь существенно отметить одну особенность структуры типа TlI, подчеркивающую ее родственность не только с типом NaCl, но и с типом CsCl. Если сместить две близлежащие цепи –Tl–I–Tl–I– соседних слоев на *a*/2, то получим структуру типа CsCl. На рис. 2.20, *б* показана проекция на плоскость XY структуры TlI, трансформируемой таким сдвигом в тип CsCl (проекция вдоль [110], рис. 2.21). То есть тип TlI является промежуточным состоянием при взаимных фазовых превращениях типов NaCl и CsCl. Обратим внимание на то, что одной из полиморфных модификаций при повышенных давлениях «тяжелых» монохалькогенидов олова и свинца (молекулярная масса больше 200) является фаза структурного типа CsCl (табл. 2.6).

Сравнение между собой структур α- и β-модификаций моносульфидов и моноселенидов германия и олова вызывает вопрос: почему α-модификации GeS и GeSe при фазовом α→β переходе трансформируются в структуру типа NaCl, а SnS и SnSe – в ромбическую, но базоцентрированную типа TlI. Механизм трансформации структур при этих фазовых переходах показан выше. Уже отмечалось, что GeS и GeSe при фазовом α→β переходе как бы проходят промежуточную стадию реализации состояния в типе TlI, которое для β-SnS и β-SnSe является окончательным, «замораживается». Как отмечали многие исследователи [62, 105, 181–185], дальнейшая их трансформация в тип NaCl проходит при температурах, приближающихся к плавлению. Можно заключить, что для β-GeS и β-GeSe при температурах α→β перехода энергетически выгоднее оказывается состояние типа NaCl, а для β-SnS и β-SnSe – типа TlI. Определяющее значение здесь играют типы химической связи между атомами компонентов соединений (ионная, ковалентная и металлическая), которые противоборствуют друг с другом. В табл. 2.8 приведены рассчитанные по Филипсу ионности f_i [183] и средние главные квантовые числа ($\overline{n}$) атомов компонентов соединений, являющиеся, как известно, показателями степени делокализации связывающих электронов с увеличением металлической составляющей связи.

Таблица 2.8. Ионности по Филипсу (f_i), средние главные квантовые числа $\overline{n}$ и ковалентные радиусы атомов соединений с ВЭК=5 [183].

Соединение	f_i	$\overline{n}$	Элемент				Ковалентные радиусы, Å
GeS	0,65	3,5			P	S	1,32
GeSe	0,59	4		Ge	As	Se	1,416
GeTe	0,46	4,5		Sn	Sb	Te	1,578
SnS	0,76	4	Tl	Pb	Bi	Po	1,648
SnSe	0,72	4,5					
SnTe	0,64	5					
PbS	0,79	4,5					
PbSe	0,76	5					
PbTe	0,65	5,5					

По степени уменьшения ковалентности, т.е. роста ионности, соединения выстраиваются в ряд: GeTe, GeSe, SnTe, GeS, PbTe, SnSe, SnS, PbSe, PbS, а по степени возрастания металличности: GeS, GeSe, SnS, GeTe, SnSe, PbS, SnTe, PbSe, PbTe. Таким образом, из рассматриваемых сульфидов и селенидов германия и олова ионность и металличность возрастают в рядах: GeSe (0,59)*, GeS (0,65), SnSe (0,72), SnS (0,76) и GeS (3,5)**, GeSe (4) = SnS (4), SnSe (4,5). Учитывая приблизительно равную степень металличности GeSe и SnS, но различные механизмы их $\alpha \rightarrow \beta$ фазовых переходов, напрашивается вывод о том, что решающим фактором при этом является степень ионности – ковалентности соединений. Очевидно, что большая ионность соединений SnS и SnSe препятствует сдвигу соседних слоев в структуре при фазовом $\alpha \rightarrow \beta$ превращении до состояния типа NaCl.

В структурном аспекте примечательными являются несколько особенностей. Если считать структурные типы α-SnS и β-SnS (типа TlI) искаженными производными типа NaCl, то для α-модификаций $a/c>1$, тогда как для β-модификаций a/c<1! Учитывая, что степень отклонения от структуры NaCl может оцениваться разницей $\Delta' = c - \frac{b}{\sqrt{8}}$, $\Delta'' = \left(\overline{a,c}\right) - \frac{\mathrm{b}}{\sqrt{8}}$ или соотношениями $\frac{b}{c\sqrt{8}}$, или $\frac{\mathrm{b}}{\left(\overline{a,c}\right)\sqrt{8}}$, очевидно (табл. 2.7), что вдоль Z наименее искаженными производными от NaCl являются GeSe и SnS (Δ' минимальна), вдоль X – SnS и SnSe (Δ'' минимальна). Но, сравнив между собой координатные параметры X_A^{IV} и X_B^{VI}, обращает на себя внимание тот факт, что при фазовых превращениях атомы германия и олова сдвигаются на 0,1–0,12 величины периода «*a*» ячейки, тогда как атомы серы или селена в GeS и GeSe почти неподвижны (сдвиг = 0,002), а в SnS и SnSe они двигаются ***во встречном направлении*** и существенно сильнее (на ≈ 0,02). Заняв положение атомов типа TlI, структура SnS и SnSe при этом «замораживается» стабильной, в то время как в GeS и GeSe силы электростатического притяжения еще недостаточны для удержания структуры в этом структурном типе, и в более энергетически выгодное состояние структура переходит со сдвигом одного из двух слоев на половину периода решетки вдоль направления X. На рис. 2.22 показаны кривые температурных зависимостей структурных характеристик GeSe. По особенностям на кривых $\frac{b}{(\overline{a,c})\sqrt{8}} = f(T)$, $(\overline{a,c}) = f(T)$ или $V_г = f(T)$ очевиден промежуточный при 400 ÷ 420 К процесс сдвига атомов германия на величину *x*, вызывающий соответствующие изменения в геометрических размерах ячейки.

На рис. 2.23 показаны зависимости удельных объемов ($\overline{V}_{ат}$) атомов структур от сумм их ковалентных радиусов (табл. 2.7). Видно, что эти зависимости прямолинейны как для α-, так и для β-модификаций и не указывают на разницу в их структурных типах.

На основании этих данных представлялось возможным рассчитать период решетки кубической модификации GeS типа NaCl как $\sqrt[3]{8\overline{V}^3}$ (*a* = 5,535 Å), до настоящего времени экспериментально не установленный. Как видно из табл. 2.6, одной из наиболее редких полиморфных модификаций соединений $A^{IV}B^{VI}$ является α-GeTe (рис. 2.24, *а*).

При нормальных условиях GeTe находится в α-фазе с ромбоэдрической структурой (*ПГ R*3*m*, бинарный аналог структуры *A*7 серого As). Его структура, представленная в проекции на плоскость $(11\bar{2}0)$ (рис. 2.24, *б*), в гексагональном аспекте состоит из бесконечных гофрированных сеток атомов, обладающих координацией 3(2,51 Å) + 3(3,15 Å) с упорядоченной увязкой атомов в одном слое и удлиненными межатомными расстояниями атомов в разных слоях.

Валентный угол в тригональной пирамиде As–As–As 96,5° [180]. В ряду изотипных структур P (83 Кбар) – As – Sb – Bi этот угол уменьшается: 104,5 – 96,5 – 95,6 – 95,5°, указывая на приближение структур к типу α-Po с простой кубической одноатомной ячейкой. С тремя ближайшими соседями в слое атом мышьяка связан тремя гибридными *sp*^{3}-орбиталями, имеющими преимущественно

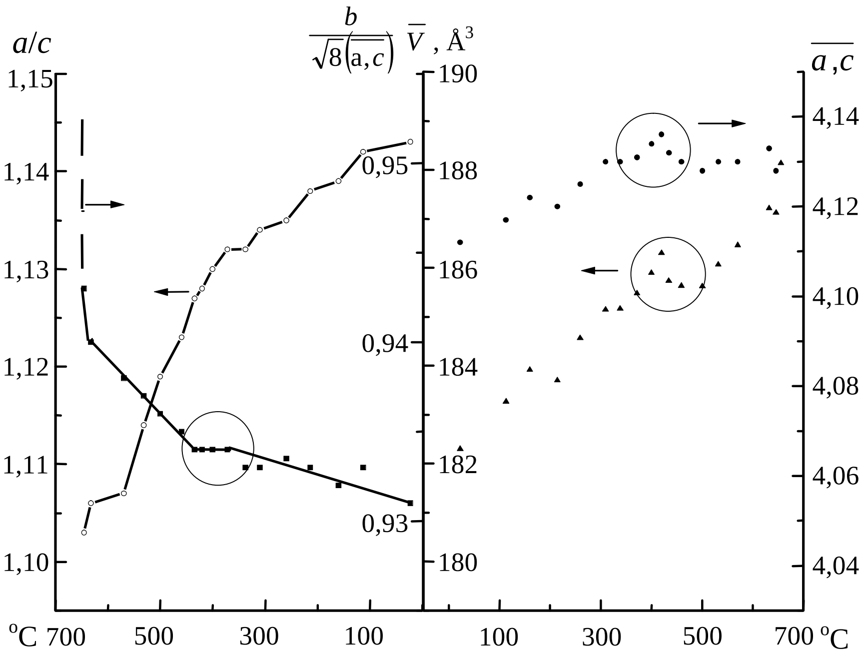


Рис. 2.22. Температурные зависимости структурных характеристик GeSe [62, 170].

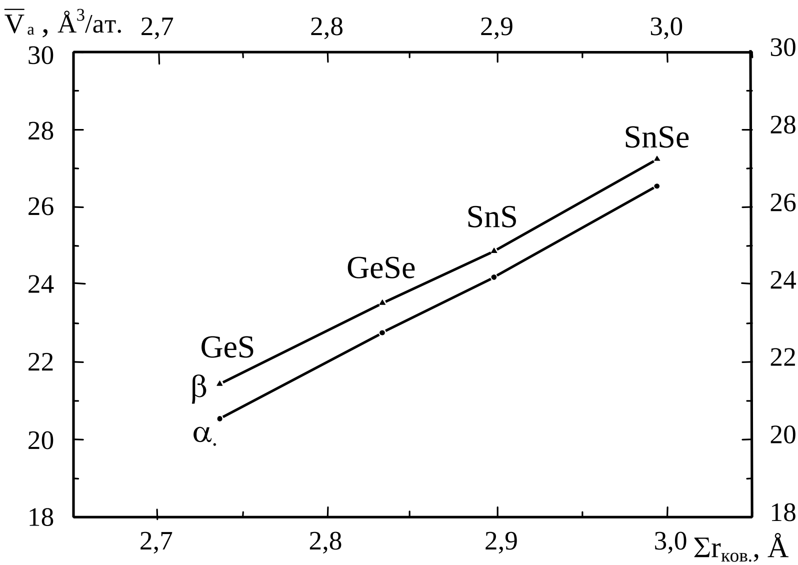


Рис. 2.23. Зависимость удельных объемов ($\overline{V}_{ат}$) атомов структур от суммы их ковалентных радиусов [170].

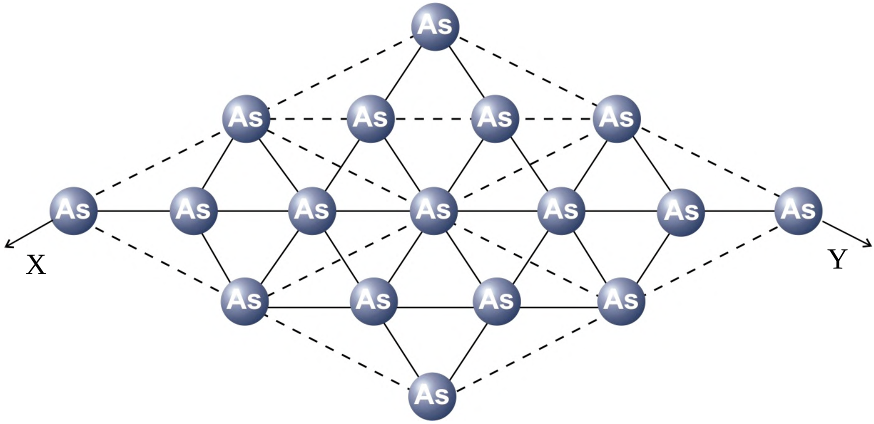


Рис. 2.24, *а*. Проекция структуры серого мышьяка на плоскость XY [170].

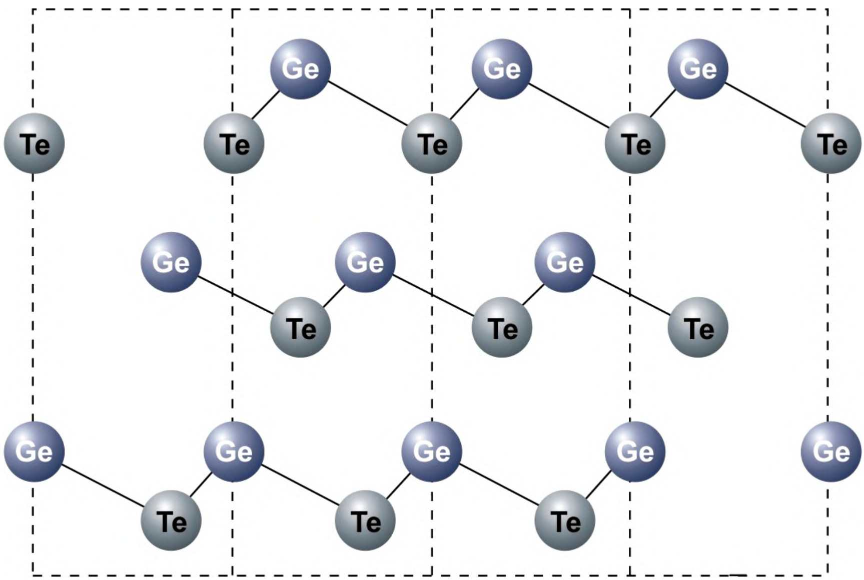


Рис. 2.24, *б*. Проекция структуры α-GeTe на плоскость $(11\bar{2}0)$ [170].

p-характер. Два электрона остающейся орбитали, представляя неподеленную пару, «смотрят» в сторону границы слоя.

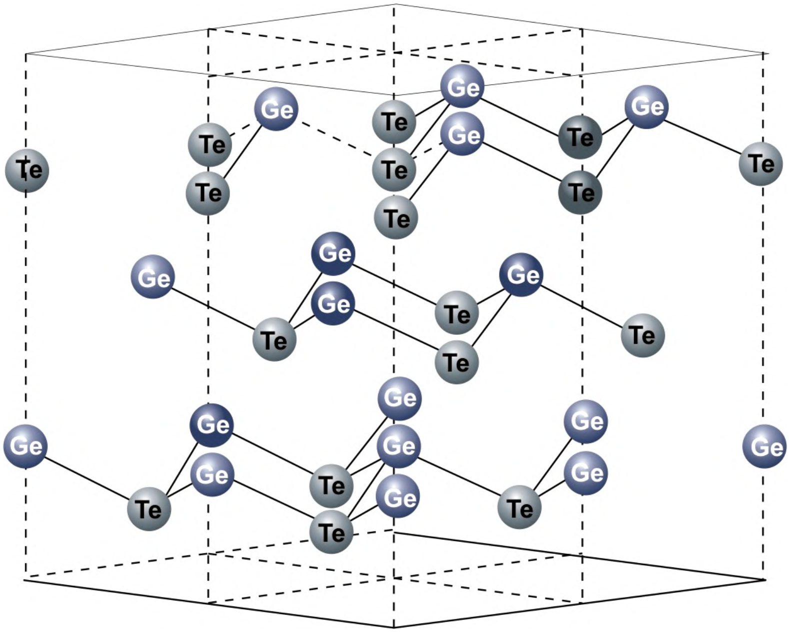


Рис. 2.24, *в*. Структура α-GeTe [170].

В структуре α-GeTe половина атомов ячейки мышьяка упорядоченно занята германием, а другая половина – теллуром. Причем, в двойном слое, представленном гофрированной сеткой, атомы германия занимают плоскость (0001), а теллура ($000\bar{1}$) (рис. 2.24, *в*). Такая структура является производной от типа NaCl растяжением ячейки вдоль телесной диагонали по направлению [111] с уменьшением координатного угла элементарного куба до угла ромбоэдра = = 88,35°. При этом угол элементарного двухатомного ромбоэдра уменьшается от 60° до 58,25°. Атомы катионов и анионов, размещенные в параллельных плоскостях (0001), формируют двойные слои, где расстояния в слое Ge–3Te = 2,79 Å, а между слоями – 3,22 Å.

Рентгенографические исследования фазового превращения α-GeTe ⇔ β-GeTe выполнены авторами [188]. Ими определены температурные зависимости параметров решетки, угла ромбоэдричности и объема ячейки в области 293÷773 K. Установлено, что превращение α-GeTe ⇔ β-GeTe происходит при 669 K и является фазовым переходом I рода со скачком объема 1,4 %. Найдено, что в точке перехода параметры решетки α-GeTe a = 6,039, $\alpha = 89^{o}44^{/}$. Дальнейшие исследования фазовых превращений GeTe методом нейтронной дифракции в диапазоне температур 295÷716 К [196] показали, что по мере нагрева происходит непрерывный переход α-GeTe в кубическую β-фазу с решеткой типа NaCl (*ПГ Fm*3*m*). Это превращение завершается полностью при критической температуре $T_к$ = = 705 К. α→β-переход в GeTe является превращением типа смещения. Относительный сдвиг Ge- и Te-подрешеток происходит вдоль направления [111].

Итак, подобно ряду производных родственных структур P←α–Po→As, где α-Po имеет октаэдрическую координацию (к.ч. = = 6), черный фосфор и серый мышьяк в качестве одного из лигандов используют неподеленную электронную пару. Монохалькогениды германия, олова и свинца во всех своих модификациях, отличных от наиболее симметричной структуры типа NaCl, также используют неподеленную пару электронов металлов, что и мотивирует их структурную организацию. Это ряд типов:

$$\begin{array}{ccccc} \mathrm{SnS} & \leftarrow \mathrm{TlI} & \leftarrow & \mathrm{NaCl}, & \\ & \uparrow & & \downarrow & \\ & \mathrm{CsCl} & & \alpha\text{-}\mathrm{GeTe}, & \end{array}$$

в которыхм октаэдрическая координация атомов обоих сортов в типах NaCl сменяются Ψ-октаэдрической в типах TlI и SnS или Ψ-тетраэдрической в α-GeTe. Процессы полиморфных переходов и механизм фазовых превращений при этом многопараметричны, реализуясь в зависимости от физико-химических условий и противоборства ковалентности-ионности химической связи соединений, их общей металличности, зависящей от среднего главного квантового числа и молекулярной массы. Для каждого соединения набор фазовых превращений вплоть до плавления должен рассматриваться с учетом электронной конфигурации и размерными данными атомов взаимодействующих компонентов, того или иного вклада в химическую связь, молекулярной массы, плотности, энергии активации и структурных характеристик.

Зависимость критической температуры структурных переходов в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ от концентрации носителей [197] указывает на то, что они обусловлены неустойчивостью в электронной подсистеме. На каждый атом в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ так же, как и в элементах V группы, приходится 2*s* и 3*p*-валентных электрона. Определяющий вклад в энергию связи дают *p*-электроны, что и обусловливает (в силу кубической симметрии *p*-орбиталей) тенденцию к образованию кубических решеток.

Теллурид олова в высокотемпературной фазе имеет кристаллическую структуру типа NaCl (O_h), переходящую ниже точки сегнетоэлектрического фазового перехода II рода в ромбоэдрическую

(C_{3v}) [122, 123]. Критическая температура сегнетоэлектрического фазового перехода сильно зависит от степени отклонения от стехиометрии [124–126]. В теллуриде олова с небольшим отклонением от стехиометрии, характеризуемом концентрацией дырок $p \sim 1{,}2 \cdot 10^{20}$ $см^{-3}$, фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ происходит при 97,5 К [125], но с ростом концентрации дырок $T_К$ резко снижается и при концентрациях дырок свыше $8 \cdot 10^{20}$ $см^{-3}$ β–фаза остается устойчивой вплоть до 0 К. Этим и объясняется факт различия значений $T_к$, приводимых разными авторами. Так, прецизионные измерения теплоемкости кристаллов SnTe с концентрацией носителей $1{,}8 \cdot 10^{20}$ $см^{-3}$ подтвердили наличие структурного фазового перехода при 90 К [144]. Исследование теплового расширения монокристалла SnTe с помощью кварцевого дилатомера в интервале температур 20÷270 К показало наличие фазового перехода при температуре 77 К [122]. Методами измерения электропроводности, термического расширения, ДТА и рентгеновского анализа [145] показано, что фазовое превращение в SnTe протекает в области температур 50÷25 К и также связано с переходом кубической решетки (a = 6,298 Å при 296 К) в ромбоэдрическую с незначительным искажением размера ячейки даже при 16 К (a = = 6,274, b = 6,288 и c = 6,303 Å).

Кроме низкотемпературного сегнетоэлектрического перехода в SnTe, с помощью мёссбауэровских и рентгеновских исследований установлен еще один фазовый переход при более высоких температурах 140÷160 К [88, 89, 123]. Доказательствами существования второго высокотемпературного фазового перехода являются: уширение спектральной линии в мёссбауэровском спектре при 140 и 90 К, резкое изменение наклона температурной зависимости вероятности эффекта Мёссбауэра и наличие скачка на зависимости квадрупольного расщепления.

Для выяснения природы фазового перехода при 140 К авторами [89] проведены рентгеноструктурные исследования SnTe в диапазоне температур 100÷297 К. Рентгеновские данные однозначно показали наличие фазового перехода в SnTe при 140 К, однако элементарная ячейка остается практически кубической, и, кроме перераспределения интенсивностей рефлексов ниже точки перехода, не происходит заметного изменения дифрактограмм. Искажение кубической решетки SnTe подтверждается появлением в мёссбауэровском спектре квадрупольного расщепления, приводящего к уширению спектральной линии. Предполагается, что высокотемпературный фазовый переход в SnTe является переходом первого рода.

У халькогенидов кубической и ромбической структур (свинца, олова (SnTe) и германия (GeTe)) под действием высокого давления наблюдаются фазовые превращения, сопровождающиеся резким изменением электросопротивления. Согласно [193, 194], первый фазовый переход из кубической гранецентрованной структуры типа NaCl в ромбическую типа SnS имеет место при комнатной температуре в PbS, начиная с 2,2 ÷ 2,5, в PbSe – с 4 ÷ 4,5, в PbTe – с 4,0 ÷ 5,2, в SnTe – с 1 ÷ 1,8 ГПа (табл. 2.6). При давлении 18,0 ГПа у сульфида свинца ширина запрещенной зоны обращается в нуль и его проводимость приобретает металлический характер [197]. У теллурида свинца при 16 ГПа наблюдается фазовый переход из ромбической структуры типа SnS в кубическую типа CsCl. При декомпрессии структура CsCl сохранялась до ~ 0,8 ГПа, т.е. имеет место сильный гистерезис. Изменение объема при 16 ГПа составляет ~4 %. Переход сопровождается резким уменьшением электросопротивления почти на порядок [198]. Рентгенографические исследования на синхротронном излучении структурных фазовых переходов при высоких давлениях в PbS, PbSe и PbTe [179] подтвердили, что при давлениях 2,2, 4,5 и 6 ГПа соответственно действительно имеет место структурный фазовый переход I рода из структуры типа NaCl в промежуточную ромбическую фазу. Однако анализ вычисленных и наблюдаемых в эксперименте пиков и их интенсивностей позволил авторам [195] сделать вывод, что ромбическая фаза высокого давления PbS и PbSe имеет структуру типа TlI, а не SnS и только PbTe имеет структуру типа SnS (B16). При дальнейшем повышении давления эти фазы PbS при 2,15 ГПа, PbSe при 16 ГПа и PbTe при 13 ГПа превращается в кубические фазы со структурой типа CsCl.

Для халькогенидов свинца характерна следующая закономерность [192]: с увеличением размеров атома халькогена или молекулярной массы соединения в случае первого фазового перехода в ромбическую модификацию типа SnS (TlI) наблюдается возрастание, а в случае второго фазового перехода в кубическую структуру типа CsCl – уменьшения давления, соответствующего началу перехода $p_{н1}$ и $p_{н2}$ (табл.2.6.). Согласно [195], на зависимостях межплоскостного расстояния и электросопротивления от давления для селенида и сульфида германия вплоть до 34 ГПа не зафиксировано фазовых переходов. В работе [200] при изучении зависимости электросопротивления от давления слоистых кристаллов селенида германия обнаружено резкое уменьшение электросопротивления при 6 ГПа на 4–5 порядков. Это, очевидно, обусловлено фазовым переходом I рода, так как при более высоких давлениях имеет место металлическая проводимость, которая сохраняется после снятия давления. У сульфида германия при 2,3 и 6,5 ГПа наблюдается два пика на кривой зависимости $R = f(p)$, но нет сведений о структурных изменениях при этих давлениях [200].

В заключение укажем, что варьируя состав, концентрацию и тип носителей тока, можно направленно изменять в довольно широких пределах электробарические характеристики фазовых превращений в кристаллах типа $A^{IV}B^{VI}$.

На XI Международной конференции МАРИВД (Международной ассоциации по развитию исследований в области высоких давлений) предложено ввести PbSe и PbTe в качестве реперных веществ в практическую шкалу высоких давлений [192].

Глава 3

ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДАМИ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

3.1. ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ $A^{IV}B^{VI}$ И $A^{IV}B_2^{VI}$

Согласно определению Н. С. Курнакова [202], твердыми растворами называются такие кристаллические фазы, в которых соотношения между компонентами могут изменяться без нарушения однородности.

Одним из возможных путей управления физическими свойствами полупроводниковых материалов является получение твердых растворов двух или нескольких полупроводниковых элементов или соединений. Для твердых растворов характерно закономерное изменение целого ряда свойств. Это позволяет обеспечивать, например, непрерывное изменение ширины запрещенной зоны и других характеристик такого рода материалов.

Рентгенографические исследования, проведенные параллельно с измерениями плотности, показали, что существует три структурных типа твердых растворов: 1) замещения, 2) внедрения, 3) вычитания. Независимо от типа все твердые растворы имеют атомарный характер: в их кристаллической решетке можно обнаружить лишь атомы, но не молекулы растворенных веществ.

До настоящего времени не удалось установить совокупности условий, которые были бы достаточными для осуществления неограниченной взаимной растворимости. На основании имеющегося экспериментального материала пока лишь сформулированы необходимые для этого процесса условия [203]:

1. Непрерывные ряды твердых растворов по типу замещения образуются между соединениями, имеющими однотипные кристаллические решетки. Если сплавляемые материалы полиморфны, то неограниченная взаимная растворимость может наблюдаться лишь между их изоморфными модификациями.

2. Атомные радиусы и период кристаллических решеток сплавляемых веществ не должны отличаться более чем на 10–15 %. При достаточно большой разности атомных радиусов происходит разрыв сплошной области однофазных твердых растворов на диаграмме состояния.

3. Должна иметь место близость характера химической связи взаимодействующих материалов.

Кроме отмеченных трех основных условий образования твердых растворов, рядом авторов выдвигается целый ряд дополнительных. Например, предполагается [203], что в образовании твердых растворов определенная роль принадлежит поляризуемости валентных связей. Критерием образования твердых растворов соединений $A^{III}B^{V}$ считается также [204] среднее квантовое число, которое является энергетической характеристикой химической связи. Наконец, предполагается, что непрерывные твердые растворы образуются в случае, если полупроводниковые соединения могут сформировать обобщенные электронные облака.

Интерес к твердым растворам замещения, проявляющийся во многих современных исследованиях, существенно связан с их промежуточным положением между идеальными кристаллами и неупорядоченными конденсированными системами (стекла, жидкости). При сохранении регулярного расположения узлов кристаллической решетки заполнение их атомами компонентов твердого раствора происходит неупорядоченно.

Ниже представлены обобщенные литературные данные по растворимости компонентов в твердом состоянии для систем типа $A^{IV}B^{VI} – A^{IV}B^{VI}$, $A^{IV}B_2^{VI} – A^{IV}B_2^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI} – A^{IV}B_2^{VI}$. Эти системы характеризуются как диаграммами состояния эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, так и диаграммами состояния с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях.

3.1.1. Система GeSJGeSe. Диаграмма состояния системы GeS–GeSe изучена в работах [47, 48, 205–207]. По совокупности результатов физико-химического анализа было установлено образование в этой системе непрерывного ряда твердых растворов. Линии ликвидуса и солидуса имеют вид кривых с общим минимумом при составе 33 мол. % GeS (рис.3.1, *а*). Аналогично солидус и ликвидус имеют общую точку на диаграмме состояния системы PbS–PbSe [1, 2], которая также приходится на упомянутый выше интервал концентрации по PbS. Со стороны селенида германия линии ликвидуса и солидуса различаются по температуре всего на несколько градусов, поэтому линия солидуса дана пунктиром.

Рентгеноструктурные исследования [206, 207] показали, что непрерывные твердые растворы изоструктурны образующим их бинарным соединениям, имеющим ромбическую решетку. Параметры решетки твердых растворов линейно возрастают с увеличением содержания Se в соответствии с законом Вегарда (рис. 3.1, *в*). По изменению плотности и числа формульных единиц установлено, что здесь образуются твердые растворы замещения, в котором атомы серы статистически замещают селен. Для всех тернарных составов системы GeS–GeSe наблюдаются $\alpha \rightarrow \beta$ фазовые переходы, характерные для крайних бинарных членов системы. Кристаллы твердых растворов GeS_xSe_{1-x} имеют слоистую структуру, обладают *p*-типом проводимости, а их удельное сопротивление уменьшается с увеличением содержания Se [208].

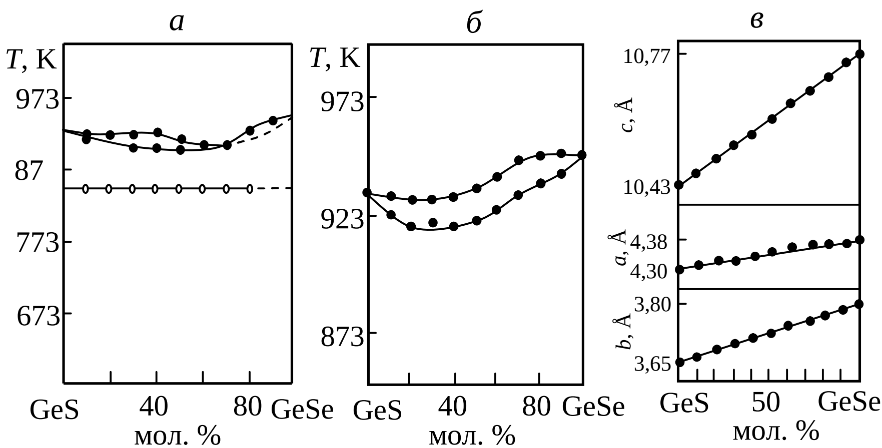


Рис. 3.1. Диаграмма состояния системы GeS–GeSe: *а* – [205], *б* – [206], *в* – зависимость параметров кристаллической решетки твердых растворов GeS_xSe_{1-x} [206].

3.1.2. Система GeSJGeTe. Методами ДТА, металлографии и порошковой рентгенографии авторами [46] изучен разрез GeS–GeTe тройной системы Ge–S–Te. В системе GeS–GeTe существуют две инвариантные точки: при 67,5 мол. % GeS и 871 K и при 70,5 мол. % GeS и 857 K. Влияние замещения атомов теллура серой в сплавах GeS_xTe_{1-x} на структурное состояние, тепловое расширение, температуру фазовых превращений, электро- и теплофизические свойства изучено в [209]. По данным микроструктурного и рентгеноструктурного анализов, при 620 ÷ 770 K растворимость серы по разрезу GeTe–GeS составляет менее 2 мол. % GeS. В сплавах GeS_xTe_{1-x} с содержанием $x > 0{,}02$, наряду с включениями германия, наблюдаются выделения новой фазы, количество которой растет с увеличением содержания серы.

Растворение GeS в GeTe уменьшает параметры элементарной ячейки, температуру $\alpha \rightarrow \beta$ перехода и величину скачка объема при фазовом превращении сплавов теллурида германия. Увеличение содержания S в теллуриде германия сопровождается падением холловской концентрации носителей тока, подвижности, теплопроводности, ростом удельного электросопротивления и коэффициента термо-э.д.с. [209].

3.1.3. Система GeSeJGeTe. Впервые диаграмма состояния системы $Ge_{0,98}Te$–GeSe построена в работе [210], где показано существование непрерывного ряда твердых растворов между высокотемпературными модификациями GeSe и GeTe. Теллурид германия брали с отклонением от стехиометрии, чтобы избежать осложнения диаграммы состояния за счет фазовых равновесий с участием германия. Вместе с тем, отклонение от стехиометрии в моноселениде германия при построении диаграммы состояния системы $Ge_{0,98}Te$–GeSe в [210] не учтено.

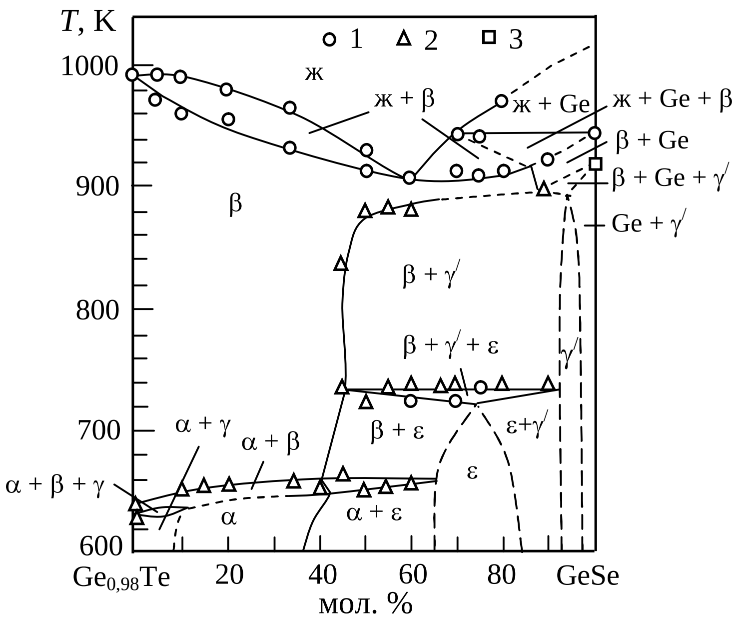


Рис. 3.2. Политермический разрез $Ge_{0,98}Te$–GeSe [214]
(1 – ДТА; 2 – данные дилатометрического анализа; 3 – данные [62]).

Политермический разрез $Ge_{0,98}Te$–GeSe тройной системы Ge–Te–Se представлен на рис. 3.2. Разрез не является квазибинарным из-за образования GeSe по перитектической реакции. Его можно рассматривать как квазибинарный при температурах ниже солидуса, где существует непрерывный ряд твердых растворов между высокотемпературными β-модификациями GeTe и GeSe, имеющим кристаллическую структуру типа NaCl. В системе $Ge_{0,98}Te$–GeSe наблюдается ряд сложных превращений, связанных с распадом твердого раствора $GeTe_{1-x}Se_x$, полиморфизмом в GeTe и GeSe и образованием тернарного соединения $GeSe_{0,75}Te_{0,25}$ [209–213]. Это обстоятельство побудило авторов [213, 214] провести изучение влияния отклонения от стехиометрии в моноселениде германия на характер фазовых равновесий в системе $Ge_{0,98}Te$–GeSe и образования примеси нестехиометрической γ-модификации теллурида германия в сплавах со стороны $Ge_{0,98}Te$. Согласно микроструктурному и рентгеновскому анализам, область твердых растворов на основе α-GeTe простирается при 570 К до состава x = 0,3 [214]. Низкотемпературная ромбоэдрическая α-модификация теллурида германия образуется при 652 ÷ 660 К по перитектоидной реакции $\beta + \varepsilon \Leftrightarrow \alpha$. Двухфазные области ($\alpha + \gamma$) и ($\alpha + \beta$) разделяются вблизи $Ge_{0,98}Te$ трехфазной областью ($\alpha + \gamma + \beta$). На основе сходства низкотемпературных структур γ-GeTe и GeSe можно было ожидать расширения области существования γ-фазы при замещении атомов теллура атомами селена. Однако из данных [215] следует, что замещение атомов теллура атомами селена способствует выклиниванию ромбической γ-модификации и расширению области существования ромбоэдрической α-фазы. В связи с этим протяженность области ($\alpha + \gamma$) вблизи теллурида германия невелика и уже при x = 0,1 γ-фаза полностью исчезает.

На рис. 3.3 приведены параметры α-фазы для составов стехиометрического разреза GeTe–GeSe. С увеличением степени замещения атомов теллура атомами селена угол ромбоэдричности, объем элементарной ячейки и температура $\alpha \to \beta$-перехода уменьшаются [215, 217]. Излом на зависимостях параметров элементарной ячейки от состава связан с границей области твердого раствора на основе GeTe. На этом же рисунке дана зависимость от x межатомных расстояний теллур–теллур в слое, лежащем в плоскости (111), и между слоями. Замещение атомов теллура атомами селена существенно уменьшает $d_{Te\text{-}Te}$ в слое. В то же время расстояние $d_{Te–Te}$ между слоями изменяется с ростом x в меньшей степени. Изменение межатомных расстояний теллур–теллур в слое и между слоями в твердом растворе с анионным замещением существенно отличается от рассмотренных в работе [212] случаев катионного замещения. При изовалентном катионном замещении, когда атомы германия замещаются атомами большого размера, расстояние $d_{Te–Te}$ в слое увеличивается, а характер изменения $d_{Te–Te}$ между слоями определяется природой замещающих атомов. При замещении атомов германия атомами элементов-аналогов (оловом или свинцом) это расстояние увеличивается, а при замещении атомами переходного металла – марганца резко уменьшается. Во всех этих системах расстояния в слое и между слоями стремятся друг к другу по мере увеличения степени катионного замещения, а степень ромбоэдрического искажения решетки α-фазы уменьшается. Замещение атомов теллура меньшими по размеру атомами селена существенно уменьшает расстояние $d_{Te–Te}$ в слое, но в меньшей степени влияет на расстояние теллур–теллур между слоями, так как природа катиона не меняется. При этом, в отличие от твердых растворов, с катионным замещением степень ромбоэдрического искажения увеличивается [215].

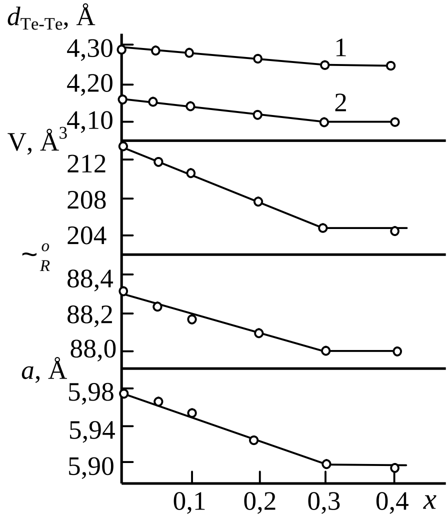


Рис. 3.3. Зависимости параметра элементарной ячейки, угла ромбоэдричности, объема элементарной ячейки и межатомных расстояний теллур–теллур от состава твердого раствора $Ge(Te_{1-x}Se_x)$ (1 – между слоями, 2 – в слое) [215].

В сплавах, богатых GeSe, β-твердый раствор образуется по перитектической реакции ж + Ge ⇔ β [214]. Кристаллизация сплавов вблизи GeSe заканчивается образованием смеси (β+Ge). Граница фазовых областей β и (β + Ge) соответствует составам, которые отвечают пересечению разрезом $Ge_{0,98}Te$–GeSe границы области гомогенности β-твердого раствора, насыщенной германием. К моноселениду германия примыкает область (Ge + γ'), связанная с отклонением от стехиометрии в GeSe. Протяженность этой области уменьшается с понижением температуры, так как граница области гомогенности на основе GeSe со стороны германия сдвигается при этом в сторону стехиометрического состава [213].

Как уже отмечалось выше, в тройной системе $Ge_{0,98}Te$–GeSe существует тернарное соединение $GeSe_{0,75}Te_{0,25}$, образующееся по перитектоидной реакции и кристаллизующееся в гексагональной сингонии. Параметры элементарной гексагональной ячейки ε-фазы существенно изменяются в пределах области гомогенности на основе тернарного соединения: *a* и *c* уменьшаются с ростом содержания GeSe от *a* = 3,841; *c* = 47,12 Å при составе $GeSe_{0,65}Te_{0,35}$ до значений *a* = 3,782; *c* = 46,65 Å при составе $GeSe_{0,84}Te_{0,16}$ [211, 213]. Рассмотрение фазовых равновесий в системах $A^{IV}B^{VI}$ –$A^{IV}B^{VI}$ показывает, что соединение $GeSe_{0,75}Te_{0,25}$ является единственным тернарным соединением в такого рода системах. На основании анализа свойств этого соединения авторы [210] делают заключение, что оно является родственным по своей природе теллуриду германия. Монокристаллы $GeSe_{0,75}Te_{0,25}$ могут быть получены из газовой фазы в области температур 513 ÷ 673 К [213].

3.1.4. Система GeS_2J$GeSe_2$. Как указывалось в разд. 2.2, дихалькогениды германия могут существовать в нескольких стабильных полиморфных модификациях. Образование непрерывного ряда твердых растворов в этой системе установлено только для высокотемпературной моноклинной модификации [136, 218].

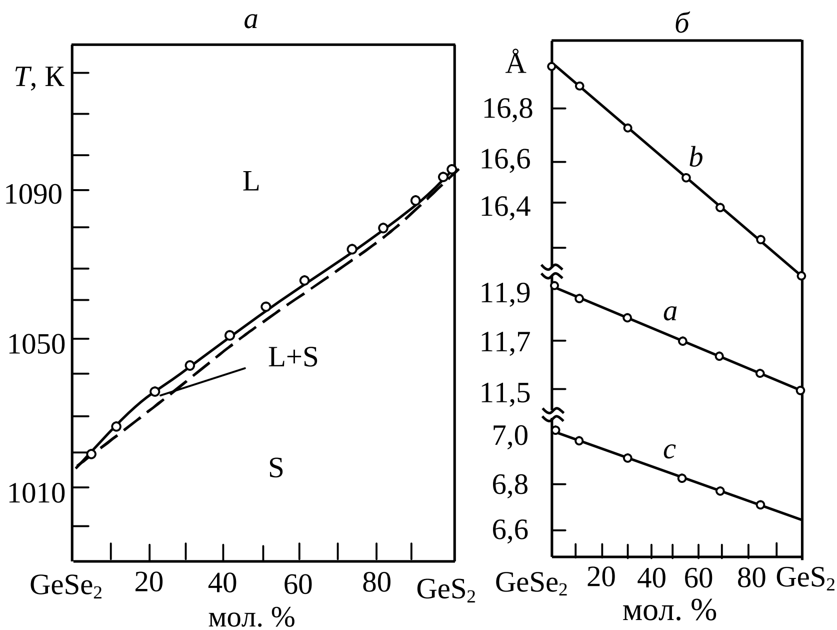


Рис. 3.4. Диаграмма состояний системы $GeSe_2$–GeS_2 (*а*) и изменение параметров кристаллической решетки (*б*) твердых растворов GeS_xSe_{2-x} [136].

T–*x*-проекция диаграммы состояния системы GeS_2–$GeSe_2$, построенная по данным термического и рентгенофазового анализов [136], приведена на рис. 3.4. Линии солидуса и ликвидуса лежат очень близко друг к другу. Высокотемпературные моноклинные дисульфид и диселенид германия образуют неограниченный ряд твердых растворов по первому типу Розебома без экстремумов. Сплавы $GeS_{2x}Se_{2-2x}$ ($0 \le x \le 1$) имеют ту же структуру, что и исходные бинарные компоненты, никаких сверхструктурных линий, свидетельствующих об упорядоченном расположении атомов S и Se обнаружено не было [136]. Все три параметра кристаллической решетки подчиняются правилу Вегарда – линейно уменьшаются при переходе от $GeSe_2$ к GeS_2 (рис. 3.4, *б*).

Монокристаллы твердых растворов $GeS_{2x}Se_{2-2x}$ легко получаются из газовой фазы методом статистической сублимации [218].

Известно также, что дихалькогениды германия могут быть получены в стеклообразном состоянии. Существование твердых растворов $GeS_{2x}Se_{2-2x}$ в стеклообразном состоянии с ближним порядком моноклинной решетки доказано методами колебательной спектроскопии [218].

3.1.5. Система $GeSe_2$ J$SnSe_2$. *T*–*x*-диаграмма состояния системы $GeSe_2$–$SnSe_2$, построенная по данным рентгенофазового и термического анализов, проведенных на равновесных сплавах [219, 287], представлена на рис. 3.5. Разрез $GeSe_2$–$SnSe_2$ квазибинарный, эвтектического типа с ограниченными областями твердых растворов, максимальная растворимость компонентов в твердом состоянии не превышает 5 мол. %. Эвтектика содержит 50 мол. % $GeSe_2$ и плавится при 823 К [219], (842 К [287]).

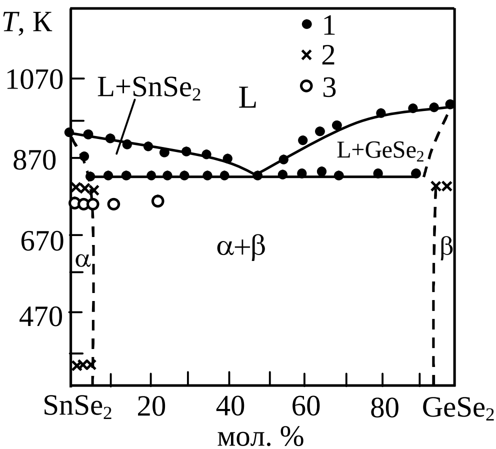


Рис. 3.5. *T*J*x*-диаграмма состояния системы $GeSe_2$–$SnSe_2$ [219].

1 – ДТА; 2 – РФА; 3 – измерение электропроводности.

Рентгенофазовый анализ показал [219], что твердые растворы на основе $SnSe_2$, начиная с 5 мол. % $GeSe_2$, образованы политипной формой $SnSe_2$, отличной от той, которую имел исходный $SnSe_2$. До 5 мол. % $GeSe_2$ α-твердые растворы кристаллизуются в политипной форме 16*H*, как и исходный $SnSe_2$. Начиная же с 5 мол. % $GeSe_2$, α-твердый раствор имеет 2*H*-политипную форму.

3.1.6. Система SnSJSnSe. Фазовая диаграмма состояния системы SnS–SnSe (рис. 3.6) построена методами термического и рентгеноструктурного анализов, приводится в работах [220, 221]. В системе существует непрерывный ряд твердых растворов с минимумом на кривой ликвидуса при составе $SnS_{0,5}Se_{0,5}$ и температуре 1126 K.

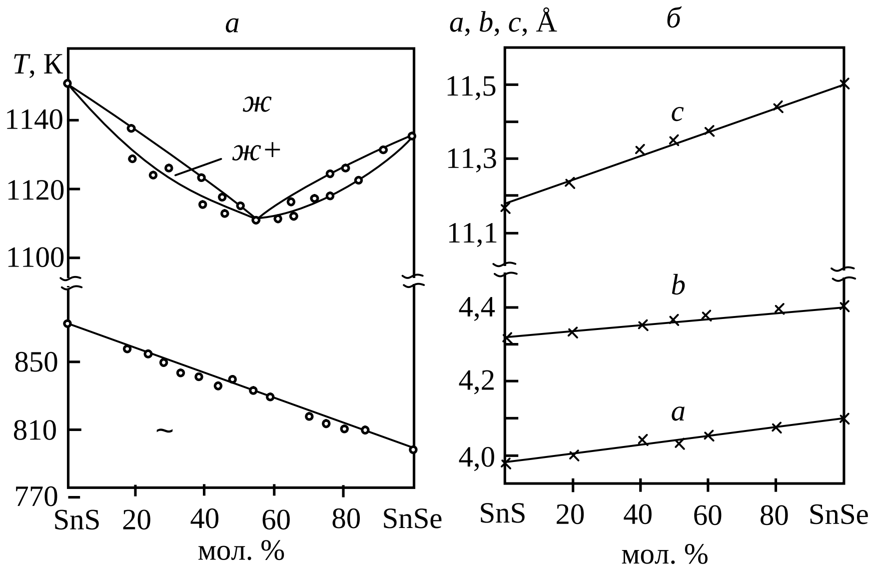


Рис.3.6. *а* – Диаграмма состояния системы SnS–SnSe [220],
б – зависимость параметров решетки от состава сплавов SnS–SnSe [221].

Рентгеноструктурные исследования показали, что сплавы SnS_xSe_{1-x} имеют ту же кристаллическую структуру, что и исходные бинарные компоненты. Параметры решетки этих сплавов линейно возрастают с увеличением содержания SnSe (рис. 3.6, *б*). Для всех составов твердых растворов SnS_xSe_{1-x} наблюдаются $\alpha \to \beta$ фазовые переходы, характерные для крайних бинарных соединений.

Методом химических транспортных реакций выращены монокристаллы твердых растворов SnS_xSe_{1-x} ($0 \le x \le 1$). На основании расчетных данных, а также рентгеновского и химического анализов показано, что состав переносимого твердого раствора обогащен селенидом олова по сравнению с составом источника [220].

В работе [222] исследованы твердые растворы SnS_xSe_{1-x} методом ядерного гамма-резонанса (ЯГР) на ядрах ^{119}Sn с целью получения информации об изменении кристаллического окружения атомов Sn при изменении состава на основании изменений параметров спектров ЯГР (изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление и коэффициент Мёссбауэра). Спектры ЯГР твердых растворов SnS_xSe_{1-x} представляют собой квадрупольные дублеты. Величина изомерного сдвига для них не зависит от состава и близка к изомерному сдвигу SnS и SnSe, что согласно [222] свидетельствует об одинаковом электронном взаимодействии атомов S и Se с атомами Sn в исходных соединениях SnS и SnSe, а также в твердых растворах на их основе. В то же время квадрупольное расщепление этих соединений линейно изменяется в зависимости от состава твердых растворов, что свидетельствует о статистическом характере взаимного замещения атомов S на Se и независимо подтверждается данными [221].

Величины коэффициентов Мёссбауэра, отражающие динамику решетки вблизи атомов Sn, почти не зависят от состава твердого раствора SnS_xSe_{1-x}, что указывает на незначительную деформацию кристаллической решетки вследствие близости структур SnS и SnSe при замене атомов S на Se, и, следовательно, – на отсутствие серьезных нарушений динамики решетки в твердых растворах.

3.1.7. Система SnSJSnTe. Эта система (рис. 3.7) эвтектического типа с ограниченной растворимостью одного компонента в другом. Эвтектическая точка отвечает составу $SnTe_{0,55}Se_{0,45}$. Температура плавления эвтектики 963 °С. При температуре эвтектики область твердых растворов со стороны SnS лежит в интервале 60–100 мол. % SnS.

По данным термического анализа, проведенного авторами [224] в системе SnTe–SnS, твердые растворы существуют со стороны SnTe до 10 мол. %, а со стороны SnS до 60 мол. %. Увеличение содержания SnS в твердых растворах SnS_xTe_{1-x} в области $x = 0 \div 0,1$ сопровождается резким уменьшением электропроводности, а в области $x = 0,6 \div 1,0$ электропроводность слабо зависит от состава.

Изучение локальной структуры сплавов системы SnS–SnTe выполнено авторами [228] с помощью эффекта Мёссбауэра. Спектры ЯГР твердых растворов на основе SnS представляют собой квадрупольные дублеты, причем величина квадрупольного расщепления монотонно уменьшается по мере увеличения концентрации SnTe. Известно, что квадрупольное расщепление мёссбауэровских спектров определяется симметрией локального окружения исследуемого атома. Структура SnS – ромбически искаженная решетка типа NaCl. Этим искажением и обусловлено появление в спектре ЯГР квадрупольного расщепления, тогда как величина изомерного сдвига увеличивается. При введении в структуру SnS теллурида олова степень искажения уменьшается, что приводит к уменьшению квадрупольного расщепления. Исходя из линейной зависимости изомерного сдвига спектров ЯГР и квадрупольного расщепления от состава твердых растворов в системе SnS–SnTe, авторами [228] сделан вывод о статистическом характере взаимного замещения атомов S и Te.

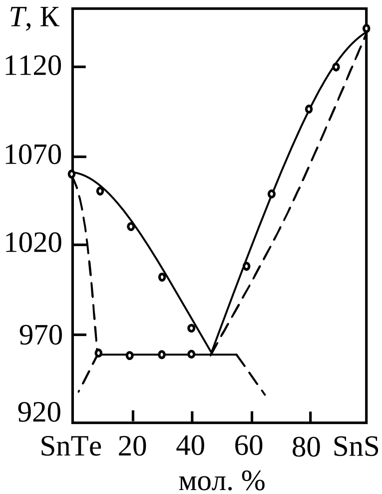


Рис. 3.7. Диаграмма состояния системы SnS–SnTe [224].

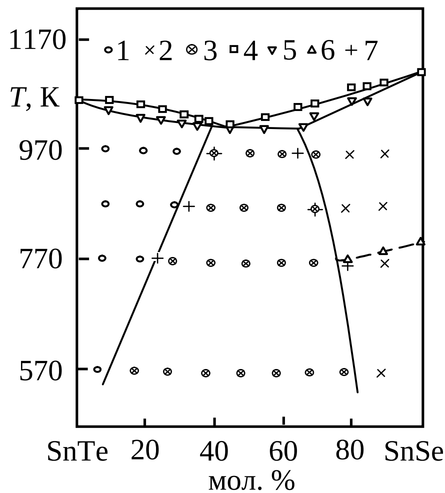


Рис. 3.8. Диаграмма состояния системы SnTe–SnSe [225]. 1 – твердый раствор на основе SnTe; 2 – твердый раствор на основе SnSe; 3 – двухфазные сплавы; 4 – температуры ликвидуса (данные ДТА); 5 – температуры солидуса (данные ДТА); 6 – фазовый переход в SnSe; 7 – пределы растворимости, определенные из рентгеновских данных.

3.1.8. Система SnSeJSnTe. Диаграмма состояния SnSe–SnTe изучалась методом ДТА и рентгенофазовым анализом [225]. Система эвтектического типа (рис. 3.8). Эвтектическая точка отвечает составу $SnSe_{0,45}Te_{0,55}$. Температура плавления эвтектики равна 1028 K. При эвтектической температуре наблюдались широкие области твердых растворов на основе компонентов, простирающиеся со стороны теллурида олова до 40 мол. % SnSe. Растворимость теллурида олова в SnSe составила 35 мол. %. Границы областей твердых растворов определены с помощью рентгеновского анализа закаленных с температур 973, 873 и 773 K сплавов, отожженных в течение 100 *ч*. При 573 K сплавы перед закалкой отжигались 150 *ч*. Растворимость компонентов одного в другом уменьшалась с понижением температуры и при 573 K была ограничена 12 мол. % SnSe в SnTe и 18 мол. % SnTe в SnSe [225].

По данным рентгенофазового анализа твердые растворы на основе SnSe имеют ромбическую решетку, параметры которой линейно возрастают с увеличением молярной доли SnTe. Со стороны теллурида олова твердые растворы имеют кубическую решетку, параметр *a* которой линейно уменьшается по мере роста концентрации SnSe [226, 227].

Методом ДТА зафиксирован фазовый переход в SnSe (813 K) и в сплавах на его основе, температура которого понижается с ростом содержания теллурида олова. Высокотемпературным рентгеновским анализом авторы [227] не обнаружили структурных изменений в SnSe выше температуры фазового перехода.

3.1.9. Система SnS_2J$SnSe_2$. Диаграмма состояния системы SnS_2–$SnSe_2$ нам не известна. Вместе с тем, имеется большое число работ, в которых исследуются кристаллы твердых растворов $SnS_{2x}Se_{2-2x}$. Так, авторами [229, 230] методом химических транспортных реакций с использованием йода в качестве переносчика выращены пластинчатые монокристаллы $SnS_{2x}Se_{2-2x}$ с $0 \le x \le 1$ размерами до $10\times10\times10^{-2}$ мм и исследовано изменение параметров решетки и сопротивление кристаллов с составом. Окраска кристаллов изменялась от желтой (для чистого SnS_2) через красную до металлической черной ($SnSe_2$). Зависимость постоянной решетки «*a*» от *x* вдоль оси $\vec{a}$ носит линейный характер и подчиняется закону Вегарда, а постоянная решетки «*c*» имеет положительное отклонение. Из измерения сопротивления следует, что с увеличением содержания Se в кристаллах твердых растворов $SnS_{2x}Se_{2-2x}$ проводимость увеличивается, а энергия активации при этом уменьшается.

Еще одним независимым подтверждением образования непрерывного ряда твердых растворов в системе SnS_2–$SnSe_2$ являются результаты исследования ЯГР [222]. Мёссбауэровские спектры твердых растворов $SnS_{2x}Se_{2-2x}$ обнаруживают одиночную линию, изомерный сдвиг которой закономерно меняется при переходе от SnS_2 к $SnSe_2$, что в терминах электронной плотности в области ядер Sn свидетельствует о постепенном увеличении ее при переходе от окружения из атомов S к окружению, состоящему только из атомов Se.

3.1.10. Система GeSJSnS. Выше нами рассматривались двойные системы растворов, в которых одинаковыми являлись катионы A^{IV}, а взаимное замещение в решетке протекало между различными атомами B^{VI}. По аналогии с солевыми системами эти твердые растворы могут быть условно названы системами с анионным замещением.

На рис. 3.9 приведена диаграмма состояния системы GeS–SnS, т.е. система с катионным замещением [49]. Температурные эффекты ликвидуса и солидуса здесь фиксировались на кривых нагревания и охлаждения образцов, гомогенизированных в расплаве на протяжении 20–30 часов [49, 223]. По диаграмме плавкости система

GeS–SnS может быть отнесена к первому типу твердых растворов по классификации Розебома (без экстремумов) [49].

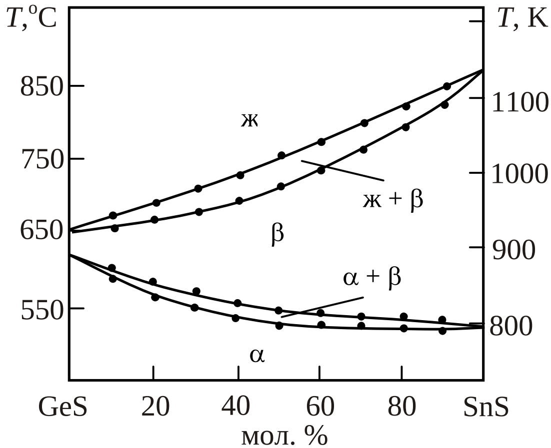


Рис. 3.9. Диаграмма состояния системы GeS–SnS [49].

Как видно из рис. 3.9, сплавы GeS и SnS образуют неограниченный ряд твердых растворов, а кривые ликвидуса и солидуса слегка вогнуты к оси составов. В низкотемпературной области непрерывный ряд твердых растворов обладает ромбической решеткой, а выше – существует непрерывный ряд твердых растворов на основе кубической модификации.

3.1.11. Система GeSeJSnSe. Моноселениды германия и олова образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. В работах [49, 226] сплавы готовили непосредственно синтезом из элементов. Затем сплавы отжигались в течение 80 ÷ 100 *ч* при температуре на 30 ÷ 40 К ниже температуры фазового превращения. Гомогенность твердых растворов подтверждалась микроструктурным, рентгеноструктурным и термическим анализом. Параметры решетки меняются с составом линейно в соответствии с законом Вегарда (рис. 3.10, *б*).

Диаграмма состояния системы GeSe–SnSe приведена на рис. 3.10,*а* и очень сходна с диаграммой состояния системы GeS–SnS. В системе GeSe–SnSe также установлен эффект полиморфного превращения, имеющий место в бинарных соединениях. Непрерывный ряд твердых растворов в системе GeSe–SnSe образуется как на основе низкотемпературной ромбической, так и на основе высокотемпературной кубической модификаций.

3.1.12. Система GeTeJSnTe. Система GeTe–SnTe впервые исследована в [232, 233], где показано существование в ней непрерывного ряда твердых растворов и определены температуры фазовых

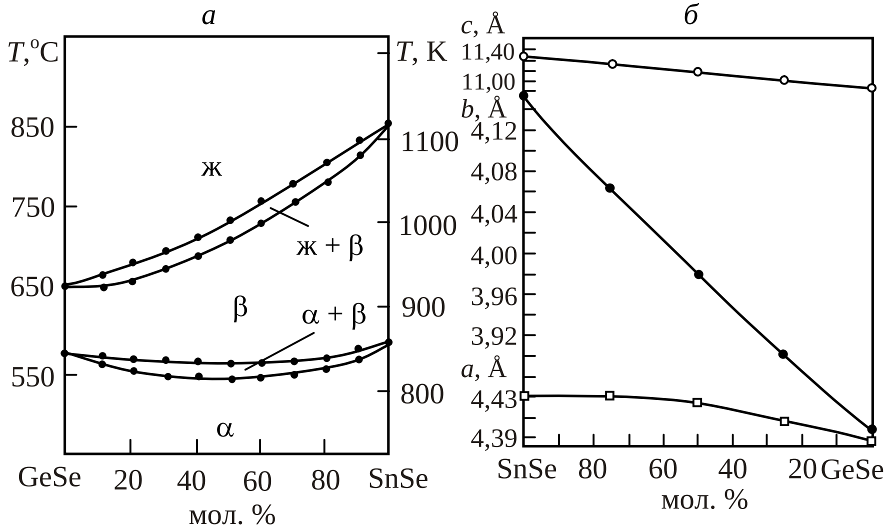


Рис. 3.10. *а* – Диаграмма состояния системы GeSe–SnSe [49], б – зависимость параметров решетки от состава твердого раствора GeSe–SnSe [226].

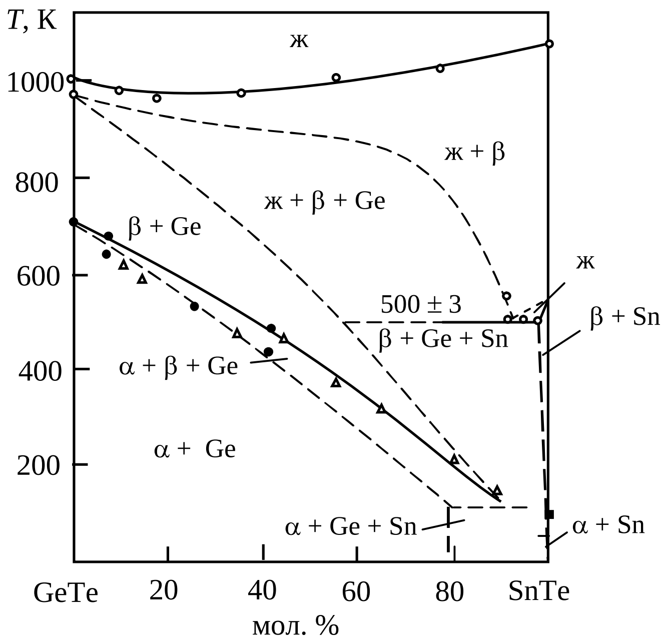


Рис. 3.11. Политермический разрез GeTe–SnTe системы Ge–Sn–Te [231].

переходов из ромбоэдрической структуры в кубическую типа NaCl ($\alpha \to \beta$) в зависимости от состава твердых растворов. Согласно данным рентгенографического исследования [233], при увеличении содержания SnTe в системе наблюдается непрерывный переход из ромбоэдрической структуры в кубическую типа NaCl вблизи состава $x \approx 0{,}68$ (300 K). Влияние различного катионного замещения на структурное состояние и температуру фазовых переходов в сплавах $(Ge_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$ изучено в [235, 236]. Как уже отмечалось в разд. 2.1, соединения типа $A^{IV}B^{VI}$, наряду со склонностью к полиморфизму, характеризуются еще и отклонением от стехиометрии, что существенно сказывается на диаграммах состояния систем, образованных этими соединениями [231]. Следует отметить, что большинством авторов [227, 232–234] эти системы рассматриваются как квазибинарные, а факт отклонения от стехиометрии при построении диаграмм состояния не учитывался. Вместе с тем, с учетом анализа отклонения от стехиометрии в теллуридах германия и олова следует [231], что стехиометрический разрез GeTe–SnTe только в первом приближении можно считать квазибинарным, как это было принято в [232], при построении диаграммы состояния. В пользу такого заключения свидетельствуют результаты микроструктурного анализа [231] сплавов $Ge_{1-x}Sn_xTe$, согласно которым все сплавы не были однофазными и в зависимости от состава содержали во второй фазе выделения либо германия ($0 \le x \le 0{,}8$), либо смеси германия и олова ($0{,}92 \le x \le$ $\le 0{,}97$). Наличие во второй фазе германия и олова в сплавах стехиометрического состава свидетельствует о неквазибинарности разреза GeTe–SnTe, а также об отсутствии стабильной диагонали в частной системе Ge–GeTe–SnTe–Sn [231]. На рис. 3.11 представлен политермический разрез GeTe–SnTe, построенный на основе данных [231–233]. Разрез пересекает одно поле первичной кристаллизации β-твердого раствора $(Ge_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$. Температура моновариантной реакции ж $\Leftrightarrow$ β + Ge понижается по мере увеличения содержания олова в твердом растворе. Кристаллизация сплавов, богатых GeTe, заканчивается образованием смеси β + Ge. Кристаллизация сплавов со стороны SnTe, где протекает нонвариантная реакция ж $\Leftrightarrow$ β + Ge + Sn, заканчивается вблизи 500 K образованием смеси (β + Ge + Sn) [231].

Температура фазового перехода ($T_к$) из ромбоэдрической решетки в кубическую типа NaCl ($\alpha \to \beta$) понижается с ростом содержания SnTe в твердом растворе $Ge_{1-x}Sn_xTe$. При комнатной температуре сплавы, лежащие на стехиометрическом разрезе GeTe–SnTe, при содержании SnTe менее 68 мол.% имеют ромбоэдрическую, а сплавы с большим содержанием SnTe – кубическую решетку [233, 234]. В стехиометрических сплавах $Ge_{1-x}Sn_xTe$ фазовый переход $\alpha \to \beta$ протекает в присутствии германия и в большинстве случаев через трехфазную область ($\alpha + \beta + Ge$) [231]. С понижением температуры протяженность областей ($\beta + Ge$) и ($\beta + Ge + Sn$) уменьшается и при температуре ниже 100 К β-фаза исчезает полностью, а основными фазовыми полями становятся области ($\alpha + Ge$) и ($\alpha + Ge + Sn$) [231]. В работе [233] выделений германия не наблюдали, а фазовый переход $\alpha \to \beta$ рассматривали как непрерывный, происходящий с постепенным раскрытием угла ромбоэдричности от $88{,}25^{o}$ при комнатной температуре до 90^{o} при $T_к$. Такое различие данных, авторы [231] связывают с тем, что сплавы, исследованные в [233], содержали избыток теллура, так как были получены методом Бриджмена. В пользу такого предположения свидетельствуют результаты работ [235, 237, 238], в которых показано, что увеличение содержания теллура существенно влияет на характер фазового перехода $\alpha \to \beta$. Прямое указание на изменение состава образцов $(Ge_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$ в сторону избытка теллура при росте монокристаллов методом Бриджмена дано в [240], где с помощью рентгеновского анализа также проведено подробное исследование фазовых переходов в сплавах, богатых теллуридом олова. Авторы отмечают, что образцы имели высокую концентрацию дырок ($p \sim 1{,}5 \cdot 10^{21}$ см^{3}), что свидетельствует об отклонении от стехиометрии в сторону теллура.

Температуры фазовых переходов в твердых растворах на основе теллурида германия зависят не только от степени катионного или анионного замещения, но и от степени отклонения от стехиометрии [238], что необходимо учитывать при их исследовании и интерпретации результатов.

Непосредственное изучение влияния отклонения от стехиометрии по теллуру при различной степени замещения атомов германия атомами олова на структурное состояние низкотемпературной фазы и природу фазовых превращений в твердых растворах системы GeTe–SnTe выполнено авторами [236, 238]. Установлено, что в твердых растворах с небольшой степенью катионного замещения ($x = 0{,}06$) при увеличении содержания теллура образуется γ-модификация с ромбической структурой типа SnS, известная для теллурида германия с повышенным содержанием теллура [67]. Отклонение от стехиометрии в твердых растворах $(Ge_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$ существенно влияет на устойчивость полиморфных модификаций α, γ и β. Увеличение содержания олова приводит к уменьшению степени ромбического искажения γ-фазы и снижению температуры $\gamma \to \beta$-фазового перехода. Протяженность области существования γ-фазы уменьшается с ростом содержания олова и при $x > 0{,}25$ α-фаза становится единственной низкотемпературной модификацией в пределах всей области гомогенности [238].

Диаграмма состояния системы GeTe–SnTe при комнатной температуре и высоком давлении приведена в [194].

3.1.13. Система GeSeJPbSe. Сведения о сплавах этой системы [210, 226, 244] весьма ограничены и противоречивы. Так, в работе [226], по данным рентгеноструктурного анализа, растворимость GeSe в PbSe составляет 12 мол. %, однако однородными являются сплавы, содержащие до 9 мол. % GeSe. Область твердых растворов авторы [226] определяли по изменению параметра элементарной ячейки в зависимости от состава после отжига образцов в течение 80 *ч* при 753 K. По данным измерений ширины запрещенной зоны E_g и параметров элементарной ячейки *a*, в селениде свинца растворяется ~ 40 мол. % GeSe [244].

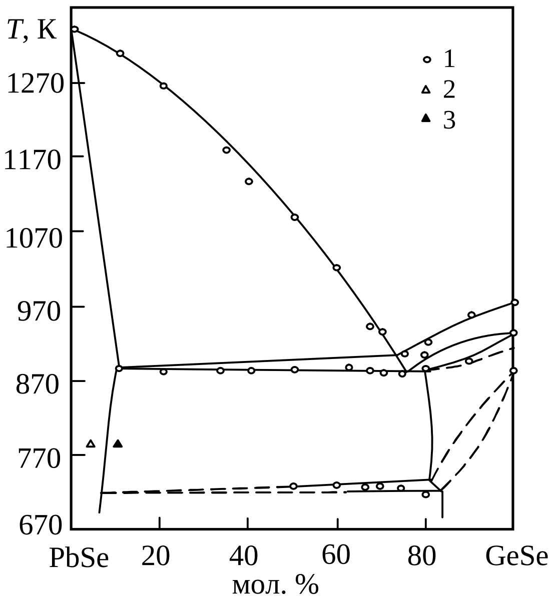


Рис. 3.12. Политермический разрез PbSe–GeSe [210]: 1 – данные термического анализа, 2 – однофазные сплавы; 3 – двухфазные сплавы.

Система GeSe–PbSe не является квазибинарным разрезом тройной системы Ge–Pb–Se. На рис. 3.12 приведен политермический разрез диаграммы состояния системы GeSe–PbSe, построенный авторами [210] по данным термического, рентгенографического и микроструктурного анализов, из которого следует, что область растворимости GeSe в PbSe составляет ~ 10 мол. % при 793 K. Растворимости римость PbSe в высокотемпературной β-модификации GeSe достигает 20 мол. %. Температура полиморфного превращения GeSe понижается по мере увеличения содержания PbSe.

Анализ параметров решетки твердого раствора на основе GeSe показывает, что при растворении PbSe в GeSe параметры *a* и *b*, характеризующие расстояние между атомами внутри одного слоя, изменяются незначительно. Параметр же *c*, который характеризует расстояние между слоями, значительно увеличивается. Эту закономерность авторы [210] связывают с ярковыраженной слоистостью сплавов, которая наблюдается вплоть для сплава состава 66,67 мол. % GeSe. Согласно [245], концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки твердых растворов на основе PbSe, имеющих элементарную ячейку типа NaCl, в области составов до 17 мол. % GeSe лежит выше зависимости, рассчитанной по правилу Вегарда, и может быть представлена формулой $a_0 = a_{PbSe} - (0{,}35–0{,}36)\cdot x$, (Å), (*x* – мольная доля GeSe).

3.1.14. Система GeTeJPbTe. Литературные данные о фазовой диаграмме в этой системе носят противоречивый характер. По данным [234, 250], в системе GeTe–PbTe наблюдается ограниченная взаимная растворимость компонентов в твердой фазе. Диаграмма состояния – эвтектического типа с ограниченной растворимостью до температуры эвтектики 968 K. В [234] сообщали об отсутствии растворимости со стороны GeTe при комнатной температуре. С другой стороны, в [248] установлено, что выше 840 K система представляет собой непрерывный ряд твердых растворов: в системе имеется купол распада с максимальной температурой 843 K при 60 мол. % GeTe; при 573 K купол распада простирается от ~5 до 96 мол. % GeTe; диаграмма плавкости системы с минимумом (968 K) вблизи состава $Ge_{0,8}Pb_{0,2}Te$. Изучение параметров решетки в гомогенных образцах, отожженных при 873 K в продолжение четырех недель, показало непрерывный переход от кубической к ромбоэдрической форме [248]. Этими же авторами в зависимости от состава определены величины параметра решетки «*a*», угла ромбоэдричности α, концентрации положительных вакансий *p*, подвижности « и ширины запрещенной зоны.

Со стороны GeTe граница области твердых растворов $Ge_{1-x}Pb_xTe$ при 770 K проходит при $x \approx 0{,}08$ [247]. В работе [231] показано, что сплавы стехиометрического разреза $Ge_{1-x}Pb_xTe$ не являются однофазными: во всех сплавах, за исключением состава с $x = 0{,}9$, наблюдаются выделения германия. Количество второй фазы уменьшается при увеличении содержания PbTe, что свидетельствует о приближении границы области гомогенности, насыщенной металлом, к стехиометрическому разрезу GeTe–PbTe. Наличие широкой области гомогенности и сложной дефектной структуры теллурида германия приводит к появлению зависимости между величиной растворимости легирующих компонентов и отклонением его от стехиометрического состава [252]. На основании микроструктурного и рентгенофазового анализов сплава $Ge_{1-x}Pb_xTe_{1+y}$ (y = 0; 0,015; 0,025 и x = 0 ÷ 0,1) показано, что растворимость теллурида свинца в теллуриде германия зависит от содержания теллура и возрастает с увеличением степени отклонения GeTe от стехиометрии. Для уточнения границ растворимости PbTe в теллуриде германия различного стехиометрического состава авторы [252] построили концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки для сплавов $Ge_{1-x}Pb_xTe_{1+y}$ (рис. 3.13). На концентрационных кривых, отвечающих сплавам разрезов GeTe–PbTe и $GeTe_{1,015}$–PbTe, можно выделить по два излома, имеющих место при разном содержании в сплавах теллурида свинца. Так, первый излом на кривой 1 наблюдается при 0,8 мол. % PbTe, а для кривой 2 – при 1 мол. % PbTe. По разрезу $GeTe_{1,025}$–PbTe (кривая 3) наблюдается один излом при содержании 1,2 мол. % PbTe. Согласно данным микроструктурного и рентгенофазового анализов, эти изломы на концентрационных кривых соответствуют пределу растворимости теллурида свинца в теллуриде германия. Следовательно, растворимость теллурида свинца зависит от содержания теллурида германия и возрастает с увеличением степени отклонения GeTe от стехиометрии. Из рис. 3.13 видно, что параметры элементарной ячейки сплавов, относящихся к разрезам GeTe–PbTe и $GeTe_{1,015}$–PbTe, продолжают изменяться и в двухфазной области сплавов. Согласно [255], изменение параметра элементарной ячейки в двухфазной области свидетельствует об отклонении от коноды в тройной системе и является, следовательно, признаком неквазибинарности разреза. Таким образом, разрезы GeTe–PbTe и $GeTe_{1,015}$–PbTe в тройной системе Ge–Te–Pb неквазибинарные. Следует также отметить, что сложный характер изменения параметра ячейки явился, по-видимому, причиной завышения предела растворимости теллурида свинца в GeTe по разрезу GeTe–PbTe в [234, 251]. Согласно [234, 251], растворимость PbTe в теллуриде германия стехиометрического состава составляет 3 мол. % при 570 K, что соответствует на рис. 3.13 второму излому, появляющемуся в результате физико-химического взаимодействия компонентов сплавов в двухфазной области разреза.

Для изучения влияния отклонения от стехиометрии по теллуру на структурное состояние низкотемпературной модификации в работе [251] выбран лежащий в области твердых растворов на основе GeTe разрез $Ge_{0,99}Pb_{0,01}$–Te, где содержание теллурида изменялось от 50,0 до 51,4 ат. %. В результате рентгенофазового анализа этих сплавов показано, что ромбоэдрическая α-фаза сохраняется до содержания

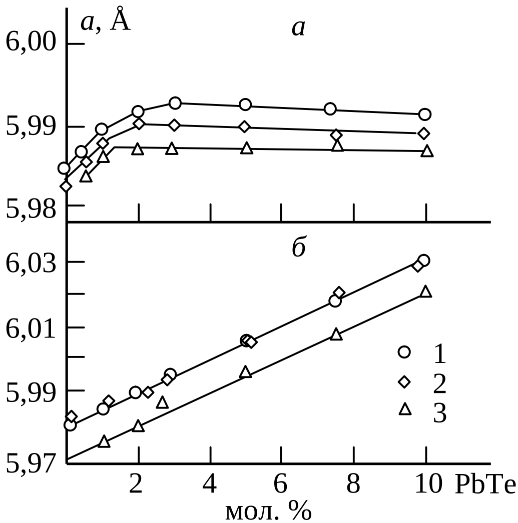


Рис. 3.13. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек сплавов $Ge_{1-x}Pb_xTe_{1+y}$, закаленных от 570 (*а*) и 820 К (*б*).
1 – *y* = 0; 2 – 0,015; 3 – 0,025) [252].

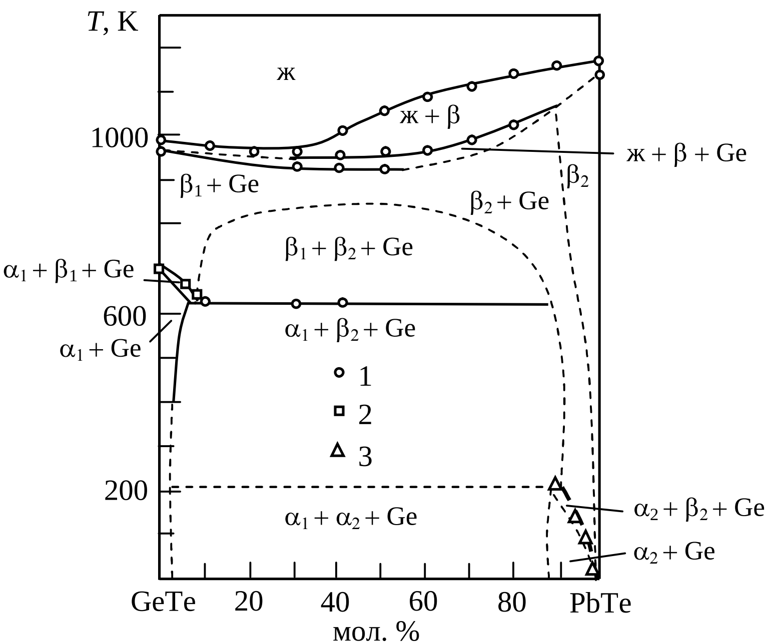


Рис. 3.14. Политермический разрез GeTe–PbTe системы Ge–Pb–Te [231]. 1 – ДТА [231]; 2 – [251]; 3 – [253].

теллура 50,4 ат. %. При дальнейшем увеличении отклонения от стехиометрии происходит переход к состоянию (α + γ). Структурное состояние сплавов с содержанием теллура свыше 50,8 ат. % соответствует γ-фазе с ромбической решеткой.

На рис. 3.14 представлен политермический разрез GeTe–PbTe. Разрез находится в области первичной кристаллизации β-твердого раствора $(Ge_{1-x}Pb_x)_{1-y}Te_y$ [231]. Температура моновариантной реакции ж ⇔ Ge +β повышается с увеличением содержания PbTe в сплавах. Для большей части образцов кристаллизация заканчивается образованием смеси (β + Ge), а вблизи PbTe – образованием β-твердого раствора. Переход от фазовой области (β + Ge) к β-фазе соответствует составам, при которых граница области гомогенности твердого раствора $(Ge_{1-x}Pb_x)_{1-y}Te_y$, насыщенная металлом, пересекает стехиометрический разрез GeTe–PbTe. С понижением температуры происходит распад твердого раствора и образование трехфазной области ($\beta_1 + \beta_2$ + Ge) [231, 247]. При ~ 640 K в сплавах протекает нонвариантная эвтектоидная реакция, связанная с полиморфным превращением в теллуриде германия: β_1 + Ge ⇔ $\alpha_1 + \beta_2$. Температура фазового перехода α → β в сплавах $Ge_{1-x}Pb_xTe$ уменьшается от 700 K для стехиометрического GeTe до 675 ± 3 K для состава с $x = 0,04$, после чего остается практически постоянной [251]. В чистом теллуриде свинца фазовый переход не обнаружен, но достаточно незначительных добавок GeTe (порядка 0,5 %), чтобы его можно было наблюдать при температурах, резко возрастающих с увеличением содержания GeTe.

3.1.15. Система SnSJPbS. Систему SnS–PbS изучали многие исследователи [226, 259–262]. Методом термического анализа в данной системе установлено существование непрерывного ряда твердых растворов $Sn_xPb_{1-x}S$ с минимумом на кривой ликвидуса при составе 17 мол. % PbS и 1111 K [259]. Однако непрерывный ряд твердых растворов в системе PbS–SnS закалить не удалось. При рентгенографическом исследовании сплавов системы PbS–SnS [226] в образцах, закаленных от 990 K со стороны PbS и от 910 K со стороны SnS, обнаружена широкая область твердых растворов на основе сульфида олова до 55 мол. % PbS и узкая область твердых растворов на основе сульфида свинца до 10 мол. % SnS.

В системе SnS–PbS образуется тернарное соединение $PbSnS_2$, которое существует в природе в виде минерала таллита [264]. Соединение $PbSnS_2$ изоструктурное сульфиду олова с параметрами элементарной ячейки a = 4,289, b = 11,353, c = 4,048 Å (*ПГ* D_{2h}^{16} = = *Pbnm*).

Противоречивость литературных данных о фазовом составе и структуре фаз в системе SnS–PbS побудило авторов [261] вновь провести комплексные исследования сплавов методами физико-химического анализа. Политермическое сечение SnS–PbS тройной системы Sn–Pb–S, построенное по данным дифференциально-термического, рентгенофазового, микроструктурного анализов и измерения микротвердости, представлено на рис. 3.15. Это сечение является квазибинарным, а диаграмма состояния системы SnS–PbS относится к типу диаграмм с ограниченными твердыми растворами и перитектикой. В системе имеются две области твердых растворов: на основе SnS и на основе PbS. Твердые растворы на основе SnS образуются в широкой области концентраций (от 0 до 45 мол. % PbS).

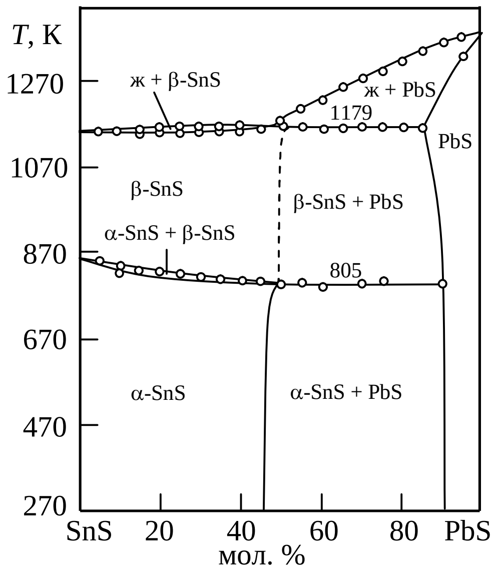


Рис. 3.15. Диаграмма состояния системы SnS–PbS [261].

Интервал кристаллизации твердых растворов на основе SnS очень мал (~ 10 K), поэтому линии солидуса и ликвидуса почти сливаются. Первичные кристаллы твердых растворов (SnS) претерпевают полиморфное превращение β-SnS $\rightarrow$ α-SnS в интервале 805 $\div$ 863 K из-за наличия полиморфного превращения у чистого SnS (863 K). Следовательно, поле твердых растворов (SnS) состоит из двух частей, соответствующих двум полиморфным модификациям. Растворимость SnS в PbS при 293 K составляет 10 мол. %, а при повышении температуры до 973 K увеличивается до 15 мол. %. Все изученные сплавы обладают положительным знаком термо-э.д.с.

3.1.16. Система SnSeJPbSe. Методами рентгенофазового анализа и ДТА, изучения удельной электропроводности, коэффициента Зеебека и удельной теплопроводности система SnSe–PbSe исследована в работах [267–270, 369]. Диаграмма состояния системы SnSe–PbSe (рис. 3.16) является квазибинарным сечением тройной системы Pb–Sn–Se.

В связи с близостью температуры плавления селенида олова к температуре нонвариантного равновесия в системе SnSe–PbSe в ряде работ [267, 268] приводится диаграмма состояния перитектического типа. Перитектическая точка отвечает составу $Pb_{0,3}Sn_{0,7}Se$ и температуре 1153 K [268]. Однако результаты работ [269, 270] показывают, что диаграмма состояния системы SnSe–PnSe скорее эвтектического типа, чем перитектического.

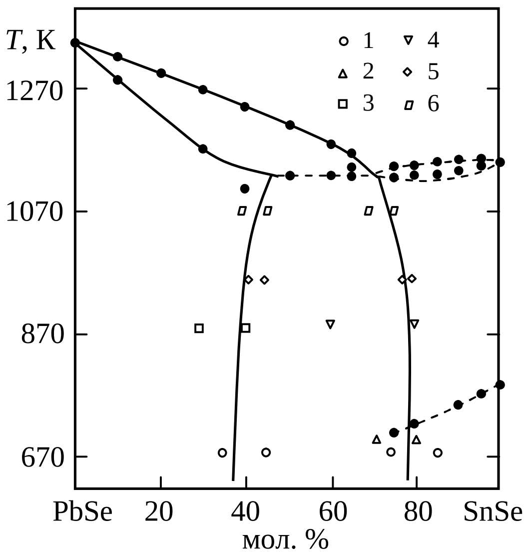


Рис. 3.16. Диаграмма состояния системы SnSe–PbSe [269, 270]. Отжиг образцов: 1 – 500, 2 – 420, 3 – 650, 4 – 320, 5 – 600, 6 – 340 *ч*.

В системе существует эвтектика с координатами 1143 K и 75 мол. % SnSe согласно [267] и 1131 K и 70 мол. %, по данным [270]. Линия солидуса со стороны PbSe определена с помощью ДТА сплавов, отожженных при 1070 K в течение двух недель, а также рентгеновским микроанализом первых закристаллизовавшихся участков слитков, полученных направленной кристаллизацией. Со стороны SnSe линии ликвидуса и солидуса близки, так как температура эвтектики была всего на 2 K ниже точки плавления SnSe. Растворимость PbSe в SnSe при эвтектической температуре составляла 28 мол. %. Со стороны PbSe имеется широкая область твердых растворов, простирающаяся при эвтектической температуре до 44 ÷ 46 мол. % SnSe [270].

По данным рентгеноструктурного анализа сплавы $Sn_xPb_{1-x}Se$ с $0 \le x < 0,43$ кристаллизуются в кубической решетке типа NaCl, а с $0,75 \le x \le 1$ – в ромбической типа SnS. В диапазоне составов $0,43 < x < 0,75$ при комнатной температуре была обнаружена двухфазная область, кристаллические свойства которой близки к свойствам ромбической структуры [227, 267].

3.1.17. Система SnTeJPbTe. Теллуриды свинца и олова при сплавлении образуют непрерывный ряд твердых растворов [272–274]. Диаграмма состояния системы SnTe–PbTe приведена на рис. 3.17, *а*, из которого следует, что линии ликвидуса и солидуса в системе довольно близки. Это обстоятельство благоприятствует росту довольно однородных монокристаллов $Sn_xPb_{1-x}Te$ как из расплава методами Бриджмена и Чохральского, так и из газовой фазы.

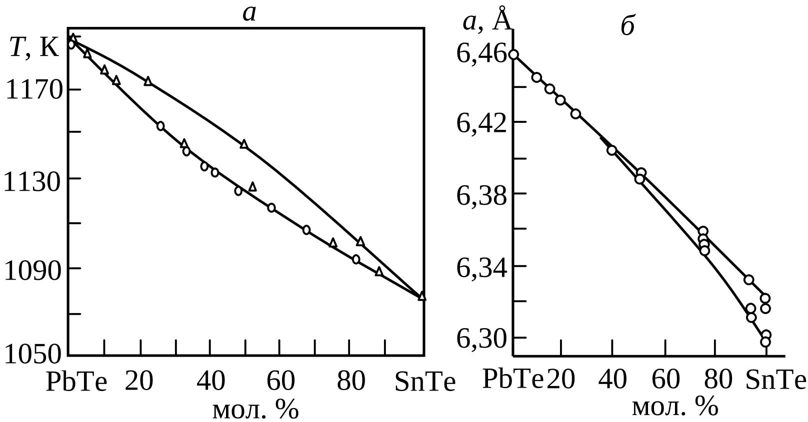


Рис. 3.17. *а* – Диаграмма состояния системы PbTe–SnTe [273], *б* – зависимость периода идентичности твердых растворов от состава без учета содержания теллура [249].

Согласно представленной на рис. 3.17, *а* диаграммы состояния, система SnTe–PbTe рассматривается как псевдобинарная, в которой растворение идет по типу структур замещения $Sn_xPb_{1-x}Te$. Однако соединения SnTe и PbTe являются фазами переменного состава, поэтому следовало ожидать, что и твердые растворы должны обладать заметной областью гомогенности по теллуру. Эти предположения были подтверждены авторами [249], которые установили существование дополнительной широкой области гомогенности в тройной системе Pb–Sn–Te, расположенной вблизи гипотетического псевдобинарного разреза PbTe–SnTe. Протяженность области гомогенности по теллуру падает с увеличением содержания Pb.

Система SnTe–PbTe образована изоструктурными соединениями с решеткой типа NaCl. Несмотря на то, что периоды решетки крайних бинарных соединений этой системы отличаются всего на 2 %, в ряде работ [249, 273, 274] указывается о заметных отклонениях от закона Вегарда. На рис. 3.17, *б* представлена зависимость периода идентичности твердых растворов для случая рассмотрения этой системы как псевдобинарной. Оказывается, что при таком подходе для одного и того же состава период идентичности может быть различным, если не указывать содержания Te. Отсюда становится понятным, почему в разных авторов могли получаться различного вида зависимости периода идентичности от состава [249, 272–274, 277]. Предполагая, по аналогии с SnTe, что при изменении состава твердой фазы в пределах области гомогенности по Te образуются вакансии в подрешетке металла, то кристаллохимическую формулу фазы авторы [249] предлагают записывать следующим образом: $\left[\mathrm{Sn}_{1-x}\mathrm{Pb}_x\right]^{p+}_{1-z}\left[\ \right]^{p+}_{z}\left[\mathrm{Te}\right]^{p-}$. Такую структуру можно охарактеризовать как совокупность структур замещения и вычитания. Поэтому при применении закона Вегарда для определения состава сплавов, кроме периода решетки, необходимо знать степень отклонения от стехиометрии, о которой можно судить по концентрации носителей тока.

Состав и давление насыщенного пара в системе PbTe–SnTe, знания которых так необходимы при выращивании монокристаллов твердых растворов, приведены в работах [276, 277]. Качественное масс-спектрометрическое исследование состава пара сплава $Sn_{0,48}Pb_{0,52}Te$ при 1033 К показало, что основными компонентами в паре являются молекулы PbTe и SnTe. Содержание в паре молекул Te, Te_2, $SnTe_2$, Sn_2Te_2, $PbSnTe_2$, возникающих в результате побочных процессов, сопровождающих испарение компонентов системы, весьма незначительно [276].

3.2. ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ МОНО- И ДИХАЛЬКОГЕНИДАМИ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Выше описаны твердые растворы на основе изоструктурных соединений моно- либо дихалькогенидов германия, свинца и олова. Не менее интересным является исследование тройных систем, между моно- и дихалькогенидами элементов IVA подгруппы. Этот интерес обусловлен прежде всего образованием в таких системах тернарных соединений, в которых Sn и Pb проявляют валентность два.

Изучение характера взаимодействия между моно- и дихалькогенидами кремния, германия, олова и свинца, выявление новых тернарных соединений, областей твердых растворов и исследование их свойств имеют как научное, так и практическое значение. Однако исследованию тройных систем $A^{IV}B^{VI} – A^{IV}B^{VI}_2$ посвящено ограниченное число работ. До настоящего времени в литературе известны лишь некоторые диаграммы состояния таких тройных систем и очень слабо изучены свойства тройных кристаллов.

3.2.1. Система SiS_2JPbS. Диаграмма состояния системы PbS–SiS_2, исследованная методами термического, микроструктурного и рентгенофазного анализов, представлена на рис. 3.18 [6]. В системе при соотношении PbS : SiS_2 = 3 : 2 образуется тернарное соединение $Pb_3Si_2S_7$, плавящееся конгруэнтно при температуре 1010 K. Следует отметить, что на диаграмме состояния, приведенной на рис. 3.18, не нашло отражение образования еще одного тернарного соединения Pb_2SiS_4, кристаллическая структура которого описана в [278, 279]. Ортотиосиликат свинца (Pb_2SiS_4) кристаллизуется в моноклинной решетке, которая описывается пространственной группой $P2_1/c$. Параметры элементарной ячейки приведены в табл. 3.1.

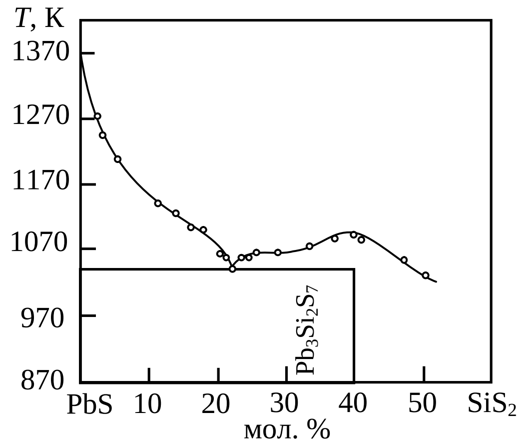


Рис. 3.18. Диаграмма состояния системы SiS_2–PbS [6].

3.2.2. Система $SiSe_2$–PbSe. Диаграмма состояния $SiSe_2$–PbSe не построена. Из работы [279] известно, что при сплавлении $SiSe_2$ и PbSe в соотношении 1:2 образуется тернарное соединение Pb_2SiSe_4. Рентгеноструктурные исследования показали, что соединение Pb_2SiSe_4 кристаллизуется в моноклинной решетке, симметрия которой описывается федоровской группой $P2_1/c$. Параметры элементарной ячейки: a = 8,5670; b = 7,0745; c = 13,6160 Å; β = 108,355.

3.2.3. Система GeS_2JPbS. Диаграмма состояния системы PbS–GeS_2 построена в работе [280] и представлена на рис. 3.19. В этой системе образуются два тернарных соединения: $PbGeS_3$ и Pb_2GeS_4. Синтез соединений $PbGeS_3$ и Pb_2GeS_4 осуществляют сплавлением эквимолярных количеств халькогенидов свинца и германия. Соединение Pb_2GeS_4 плавится с открытым максимумом при температуре 894 K, что указывает на его стабильность и возможность вы-

Таблица 3.1. Физико-химические параметры и структура тернарных соединений различных типов

Соеди-нение	$T_{пл}$, K	Периоды решетки, Å			Структурный тип решетки, *ПГ*	β, град.	Плотность, г/см^3		Литерату-ра
		a	*b*	*c*			Экспер.	Теор.	
Pb_2SiS_4		6,50 6,472	6,65 6,634	17,68 16,832	Моноклинная, $P2_1/c$, Z = 4	115,5 108,80	5,44	5,51	[278] [279]
Pb_2SiSe_4		8,567	7,074	13,616	Моноклинная, $P2_1/c$, Z = 4	108,35			[279]
$PbGeS_3$	866	7,224 7,27	10,442 10,50	6,825 6,88	Моноклинная, $P2_1/c$, Z = 4	105,7 105,0	5,05	5,04	[292] [266]
$SnGeS_3$	886	7,269	10,220	6,873	Моноклинная, $P2_1/c$, Z = 4	105,45	3,71	3,879	[266, 293]
$PbSnS_3$	1013	8,738 8,740	14,052 14,079	3,792 3,796	Ромбическая, *Pnam*, Z = 4		5,96	6,01	[283] [265]
Pb_2GeS_4	894	7,974	8,925	10,876	Моноклинная, $P2_1/c$, Z = 4	114,17		5,79	[295, 296]
$PbGa_2S_4$	1148	20,706	20,380	12,156	Ромбическая, $Fddd - D_{2h}^{24}$, Z=32		4,6	4,92	[300]
$PbGa_2Se_4$	1053 1054	21,37 21,28	21,47 21,54	12,73 12,72	Ромбическая, $Fddd - D_{2h}^{24}$, Z=32		5,97 5,73	6,03 6,04	[298] [290, 294]
$Pb_2Ga_2S_5$	1173	12,39	11,90	11,03	Ромбическая, *Pbca*, Z = 8		5,99	5,85	[289, 302]
$Sn_2Ga_2S_5$	935	12,44 12,41	6,233 6,22	10,88 10,88	Ромбическая, $Pna2_1$, Z = 4		4,30 4,30	4,23 4,25	[303] [306]
$SnGa_4Se_7$	988	6,59	12,37	7,60	Ромбическая, Z = 2		5,08		[307, 308]

ращивания кристаллов из расплава, например, методом Бриджмена-Стокбаргера [275]. Тиогерманат свинца ($PbGeS_3$) образуется по перитектической реакции при 866 К. Эвтектика между PbS и Pb_2GeS_4, состава 71 мол. % GeS_2, плавится при 858 К. Вторая эвтектика, между Pb_2GeS_4 и $PbGeS_3$, содержит 63,5 мол. % GeS_2 и плавится при температуре 853 К. Результаты термического анализа подтверждаются рентгенофазовым и микроструктурным анализом.

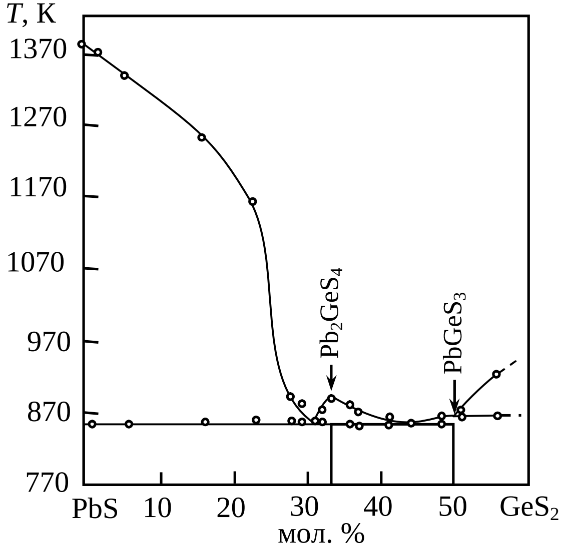


Рис. 3.19. Диаграмма состояния системы GeS_2–PbS [280].

3.2.4. Система $GeSe_2$JPbSe. Диаграмма состояния системы $GeSe_2$–PbSe, показанная на рис. 3.20, исследована методами термического и рентгенофазового анализов [281]. Образцы получали вакуумным синтезом из элементов высокой чистоты при температуре 1123 К, выдержка 8 *ч*. Закалка расплава в воду приводила к получению стекол для системы $(PbSe)_x(GeSe_2)_{1-x}$ в интервале концентраций 0,55 > x > 0,49. Охлаждение расплава в режиме выключенной печи приводило к получению кристаллических образцов, которые для приведения к равновесному состоянию подвергали отжигу при 573 К в течении 4 недель. Большинство образцов подвергали второй стадии отжига при 673 К в течении 3-х недель.

Как следует из диаграммы состояния, в системе PbSe–$GeSe_2$ существует только одно тернарное соединение Pb_2GeSe_4, изоструктурное Pb_2GeS_4, плавящееся инконгруэнтно при 863 К. Эвтектика содержит 54 % PbSe и кристаллизуется при 836 К. Соединение состава $PbGeSe_3$ (аналог $PbGeS_3$) в системе PbSe–$GeSe_2$ не обнаружено.

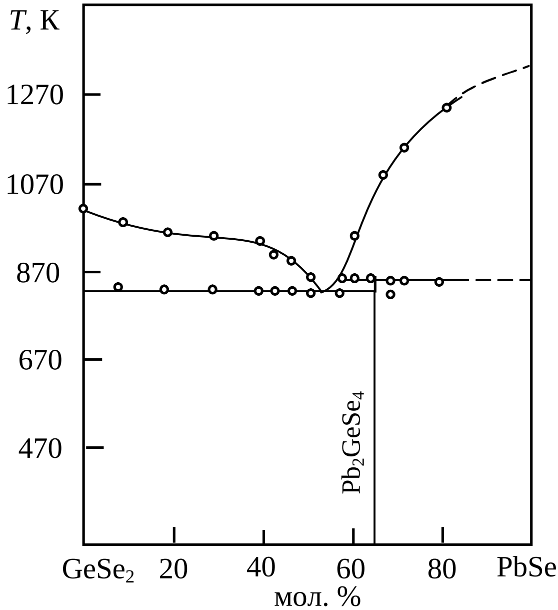


Рис. 3.20. Диаграмма состояния системы $GeSe_2$–PbSe [281].

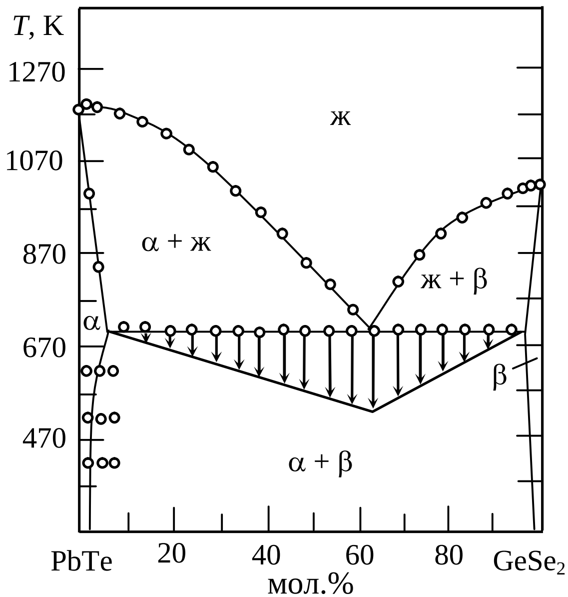


Рис. 3.21. Диаграмма состояния системы $GeSe_2$–PbTe [282].

3.2.5. Система $GeSe_2$JPbTe. Фазовое равновесие на разрезе PbTe–$GeSe_2$ системы Ge–Pb–Se–Te изучено в [282] методами ДТА, рентгенофазового, микроструктурного анализов и определением микротвердости. Разрез PbTe–$GeSe_2$ квазибинарный, диаграмма состояния его простого эвтектического типа с ограниченной областью твердых растворов на основе обоих исходных компонентов (рис. 3.21). Гомогенная область на основе PbTe при 300 K доходит до 2 мол. %, а со стороны $GeSe_2$ – до 1 мол. %. При температуре эвтектики область твердых растворов на основе PbTe имеет протяженность до ~ 6 мол. %. Температура двойной эвтектики соответствует 703 K, а ее состав 58 мол. % $GeSe_2$.

Добавки $GeSe_2$ в PbTe *p*-типа проводимости увеличивают коэффициенты термо-э.д.с., общей теплопроводности и уменьшают удельную теплопроводность исследованных сплавов.

3.2.6. Система GeS_2JSnS. Диаграмма состояния системы GeS_2–SnS, приведенная на рис. 3.22, построена по данным микроструктурного и термического анализов [286]. Исследования проводились на длительно отожженных равновесных сплавах. SnS образует с GeS_2 тернарное соединение $SnGeS_3$, которое плавится инконгруэнтно при 880 K. Перитектическая реакция приводит к образованию расплава, содержащего от 4 мол. % твердого GeS_2 до 52 мол. % SnS. Лишь при температуре на 100 K выше, чем температура перитектики, происходит полное растворение кристаллической доли β-GeS_2. $SnGeS_3$ кристаллизуется в моноклинной решетке с пространственной группой $P2_1/c$ изоструктурно $PbGeS_3$ (табл. 3.1) [266, 291, 293].

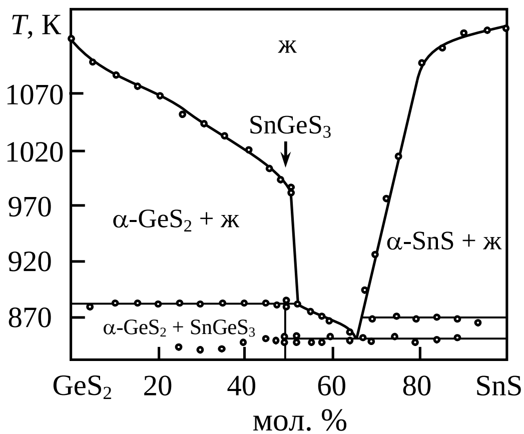


Рис. 3.22. Диаграмма состояния системы GeS_2–SnS [286].

3.2.7. Система $GeSe_2$JSnSe. Диаграмма состояния системы SnSe–$GeSe_2$ (рис. 3.23) эвтектического типа [287]. Эвтектика содержит 45,1 мол. % $GeSe_2$ и кристаллизуется при 853 K. Фазовый переход со стороны SnSe экспериментально не обнаружен. Система исследована методами ДТА и РФА.

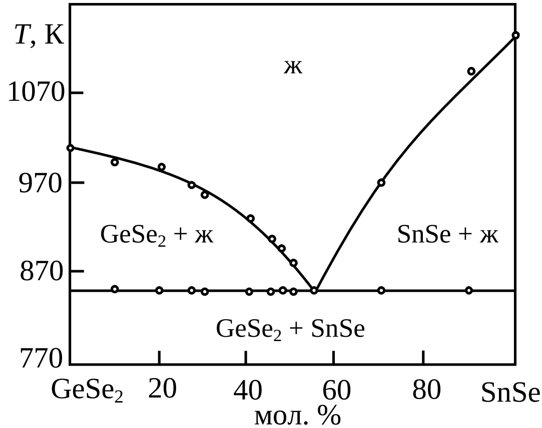


Рис. 3.23. Диаграмма состояния системы $GeSe_2$–SnSe [287].

3.2.8. Система SnS_2JPbS. Разрез PbS–SnS_2 тройной системы Pb–Sn–S исследован методами ДТА и рентгенографии [283]. В системе PbS–SnS_2 установлено существование единственной фазы, плавящейся инконгруэнтно при температуре 1013 ± 5 K, и отвечающей формуле $PbSnS_3$. Соединение $PbSnS_3$ кристаллизуется в структурном типе NH_4CdCl_3 (*ПГ Pnma*) с параметрами ромбической решетки a = 8,738, b = 3,792 и c = 14,052 Å [283]. Черные призматические монокристаллы этого соединения получены нагреванием при 973 K смеси PbS и SnS_2 эквимолярного состава. Соединение $PbSnS_3$ получали также путем взаимодействия исходных компонентов, взятых в стехиометрических соотношениях, при 770 ÷ 1070 K и давлении 2 ГПа [265]. В этом соединении вплоть до давления 6 ГПа и температуры 1170 K не обнаружено полиморфного превращения с образованием структуры перовскитового типа, столь распространенной для сложных сульфидов типа ABS_3 при высоких давлениях. Предполагается, что для подобного превращения требуются более высокие давления.

3.2.9. Система $SnSe_2$JPbSe. Взаимодействие в системе моноселенид свинца – диселенид олова изучено методами ДТА, рентгенофазового анализа, а также с помощью спектров ЯГР [284, 285]. В работе [284] разрез $SnSe_2$–PbSe тройной системы Pb–Sn–Se рассматривается как квазибинарный. Последующие исследования [285] не подтвердили этот вывод. Из результатов, представленных на рис. 3.24, следует неквазибинарный характер сечения $SnSe_2$–PbSe тройной системы свинец–олово–селен.

Диаграмма относится к диаграммам состояния эвтектического типа с эвтектикой при ~ 35 мол.% PbSe и 844 К. Растворимость $SnSe_2$ в PbSe при температуре 713 К составляет не более 5 мол. %, а PbSe в $SnSe_2$ при этой же температуре – менее 2 мол. %. Между этими областями находится небольшая область первичной кристаллизации твердых растворов на основе SnSe. Горизонтальная линия при 808 К соответствует перитектическому взаимодействию, а при 493 К – кристаллизации тройной эвтектики.

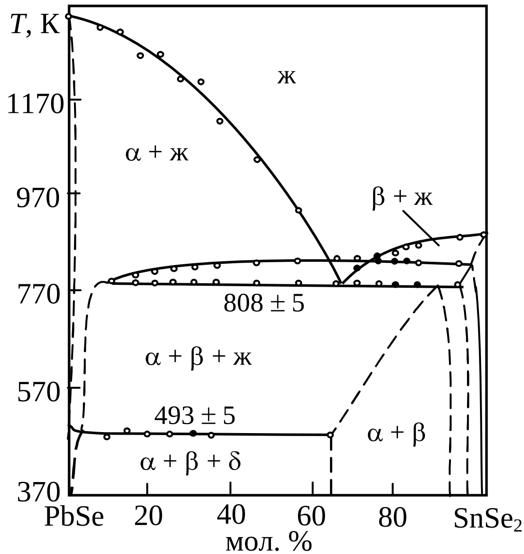


Рис. 3.24. Диаграмма состояния системы $PbSe–SnSe_2$ [285].

3.2.10. Система PbSJGa_2S_3. Диаграмма состояния системы $PbS–Ga_2S_3$ построена по данным микроструктурного и термического анализов, проведенных на равновесных сплавах [288, 289]. Разрез $PbS–Ga_2S_3$ квазибинарный, эвтектического типа с ограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге (рис. 3.25). Эвтектики содержат 41,5 и 69,5 мол. % PbS и плавятся при $T_{пл}^{1}$ = 1178 К и $T_{пл}^{2}$ = 1033 К соответственно. При молярном соотношении компонентов 1:1 в системе образуется тернарное соединение тиогаллат свинца ($PbGa_2S_4$), плавящееся конгруэнтно при $T_{пл}$ = 1148 ± 5 К. Конгруэнтный характер плавления тиогаллата свинца способствует получению качественных кристаллов при выращивании из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации [304]. Кристаллы $PbGa_2S_4$ желтого цвета, кристаллизуются в ромбической решетке с параметраим ячейки a = 20,70, b = 20,38 и c = 12,15 Å, раскалываются по плоскости спайности (100). Микротвердость на плоскости (100) равна 189 кг/мм^2. Согласно [288], область гомогенности соединения $PbGa_2S_4$ простирается от 49,4 до 50,9 мол. % PbS, а максимальная температура плавления соответствует стехиометрическому составу.

Масс-спектрометрическое исследование состава пара $PbGa_2S_4$ показало, что он содержит в основном молекулы PbS, Ga_2S и S_2, причем в начальных стадиях при низких температурах наблюдается предпочтительное испарение сульфида свинца [301].

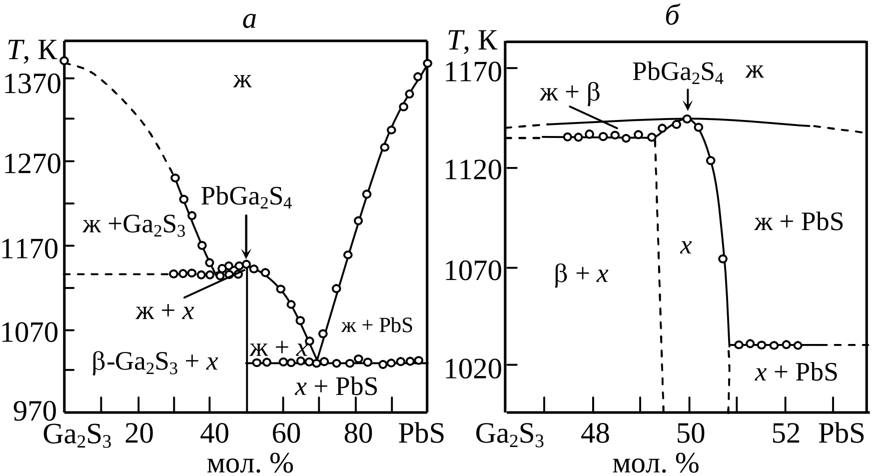


Рис. 3.25, *а* – Диаграмма состояния системы PbS–Ga_2S_3;
б – в области соединения $PbGa_2S_4$ [288].

На представленой на рис. 3.25, *а* диаграмме состояния системы PbS–Ga_2S_3 не нашло отражение образования еще одного тернарного соединения $Pb_2Ga_2S_5$, синтезированого взаимодействием Ga_2S_3 и PbS при *T* = 1146 К [289, 302]. Соединение $Pb_2Ga_2S_5$ кристаллизуется в ромбической решетке с параметрами: *a* = 12,39, *b* = 11,90, *c* = = 11,03 Å (*ПГ Pbca*). Основным структурным элементом $Pb_2Ga_2S_5$ являются тетраэдры [GaS_4] (Ga–S 2,23–2,30 Å), сочленяющиеся вершинами в 4-членные кольца, связанные далее в цепи состава $[Ga_4S_{10}]_n^{8n-}$, которые в свою очередь соединяются в параллельные (100) слои (Ga–Ga 3,52, 3,82 Å). В направлении оси *а* тетраэдрические слои связаны между собой атомами Pb, находящимися в 8-кратной координации из атомов S (Pb–S 2,79–3,60 Å). Многогранники вокруг Pb соединяются между собой вершинами и ребрами в слои $[PbS]_n$, также проходящие параллельно плоскости (100) и чередующихся со слоями [GaS_4]-тетраэдров.

3.2.11. Система $PbSeJGa_2Se_3$. В работах [290, 294] методами ДТА и рентгенофазового анализа исследованы разрезы $PbSe–Ga_2Se_3$ и GaSe–PbSe тройной системы Pb–Ga–Se и приведены их диаграммы (рис. 3.26). В системе $PbSe–Ga_2Se_3$ существует тернарное соединение – селеногаллат свинца ($PbGa_2Se_4$), разлагающееся по перитектической реакции при 1153 К. $PbGa_2Se_4$ образует эвтектику с PbSe с координатами: температура 1004 К и состав 33 мол. %. Соединение $PbGa_2Se_4$ имеет ромбическую структуру с параметрами решетки *a* = 21,37, *b* = 21,47 и *c* = 12,73 Å и плотность 5,73 г/см^3 [298]. Область растворимости PbSe в Ga_2Se_3 достигает 14,9 мол. %, растворы имеют деформированную структуру ZnS; при этом параметр кубической решетки типа цинковой обманки уменьшается с 5,427 до 5,403 Å.

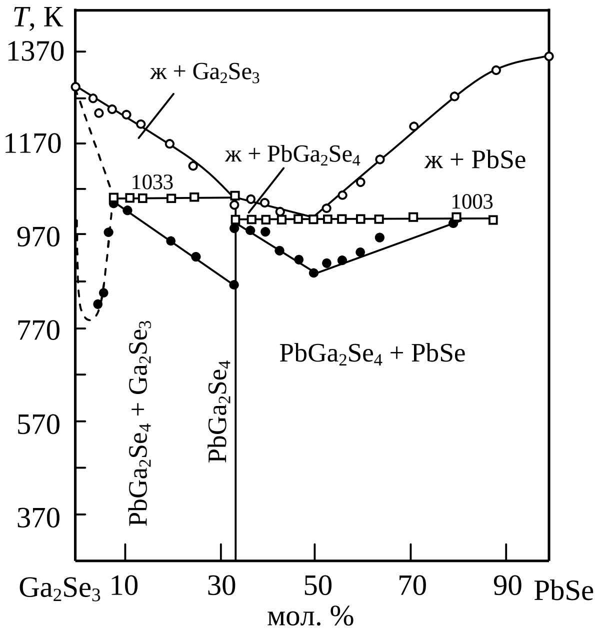


Рис. 3.26. Диаграмма состояния системы $PbSe–Ga_2Se_3$ [290].

В псевдобинарной системе PbSe–GaSe зафиксирована простая эвтектика при 973 К и 50 мол. % GaSe.

Исследование процесса термического испарения селеногаллата свинца с помощью масс-спектрометра [305] показало, что это соединение испаряется инконгруэнтно по схеме $2PbGa_2Se_4 \rightarrow PbGa_2 + Ga_2Se + Pb + 7/2Se_2$. Испарение $PbGa_2Se_4$ начинается при температуре испарителя 950 К, причем до 1070 К пар состоит в основном из молекул $PbGa_2$, дальнейшее увеличение температуры испарителя вызывает появление в паре также Ga_2Se, Se_2 и Pb. Исследование температурных зависимостей ионных токов для различных фрагментов пара позволило определить теплоты испарения и температурные зависимости парциальных давлений основных парогазовых компонент.

3.2.12. Система SnSJGa_2S_3. С помощью ДТА и рентгенофазового анализа изучены фазовые соотношения в системе SnS–Ga_2S_3 [303]. Образцы синтезировались из SnS и Ga_2S_3 при нагревании в запаянных кварцевых ампулах при температурах 873 ÷ 1073 К. На фазовой диаграмме системы установлено образование двух тернарных соединений $SnGa_6S_{10}$ и $Sn_2Ga_2S_5$, которые разлагаются по перитектическим реакциям при 1050 и 935 К. В системе образуется эвтектика при n = Sn/(Sn + Ga) = 0,66 с температурой плавления 932 К.

Соединение $Sn_2Ga_2S_5$ изоструктурно $Pb_2Ga_2S_5$, кристаллизуется в ромбической решетке с параметрами: a = 12,41, b = 6,22 и c = 10,88Å [306]. Атомы Ga в структуре находятся в тетраэдрической координации (Ga–S 2,55–2,304 Å). Тетраэдры соединены ребрами в пары и далее вершинами в слои, параллельные плоскости (100). Между тетраэдрическими слоями располагаются атомы Sn, находящиеся в асимметричном окружении из 5 и 6 атомов S (Sn–S 2,628–3,443 Å). Специфически неправильное окружение атомов Sn трактуется с точки зрения стереохимического эффекта свободной пары электронов Sn^{2+} $5s^2$. Многогранники вокруг атомов Sn соединяются гранями и ребрами (Sn–Sn 3,492 Å) в слои, также параллельные плоскости (100).

3.2.13. Система SnSeJGa_2Se_3. Тройная система Ga–Sn–Se изучена с помощью ДТА, дифрактометрии и металлографических исследований по разрезам SnSe–Ga_2Se_3, $SnSe_2$–Ga_2Se_3, SnSe–GaSe. Образцы готовили сплавлением элементарных веществ в рассчитанных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах при 1373 К в течении одного часа с последующей закалкой. В работах [307, 308] представлена фазовая диаграмма системы SnSe–Ga_2Se_3, в которой образуется соединение $SnGa_4Se_7$, кристаллизующееся в ромбической решетке с параметрами a = 6,59, b = 12,37 и c = 7,60 Å. В системе SnSe–Ga_2Se_3 имеется эвтектика при n = 0,55 (n = Sn/(Sn+Ga), ат. доли) и температуре плавления 953 К. Соединение $SnGa_4Se_7$ устойчиво только между 838 и 988 К. При 838 К это соединение претерпевает эвтектоидное превращение: $SnGa_4Se_7 \Leftrightarrow SnSe + Ga_2Se_3$, а при 988 К – перитектическое разложение: $SnGa_4Se_7 \Leftrightarrow$ SnSe + жидкая фаза.

В системе SnSe–GaSe образуется эвтектика с температурой плавления 969 К. В системе $SnSe_2$–Ga_2Se_3 установлена гомогенная область стеклообразования в интервале n = 0,60÷0,70 (n – мол. доля компонента). Стеклообразованию в системе Ga–Sn–Se сопутствует наличие тройной эвтектики с $T_{пл}$ = 943 K и составом $Ga_{0,24}Sn_{0,23}Se_{0,53}$, которая соответствует равновесию Ж $\rightarrow$ $SnGa_4Se_7$ $\Leftrightarrow$ GaSe + SnSe [307, 308].

3.3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $AB^{IV}C_3^{VI}$ И $A_2B^{IV}C_4^{VI}$

3.3.1. Структура Pb_2GeS_4. Рентгеноструктурные исследования соединения Pb_2GeS_4 показали [295, 296], что оно кристаллизуется в моноклинной решетке, симметрия которой описывается пространственной группой $P2_1/c$. Параметры решетки этого соединения приведены в табл. 3.1.

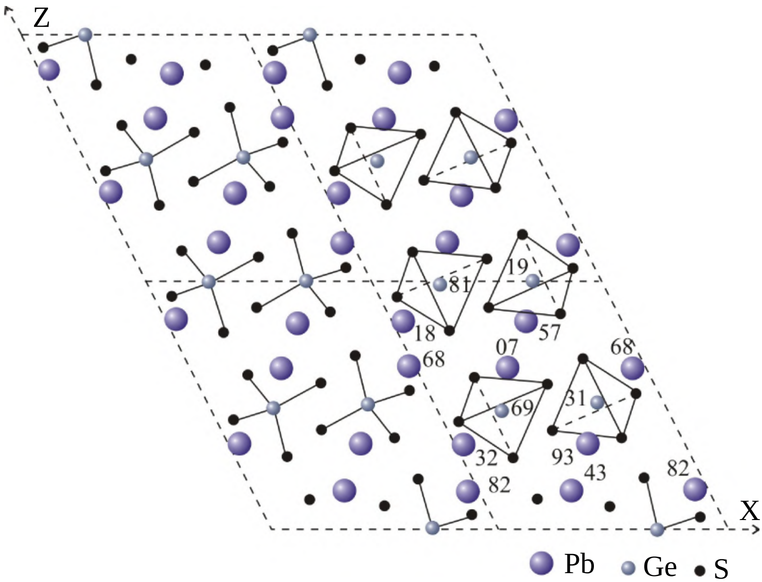
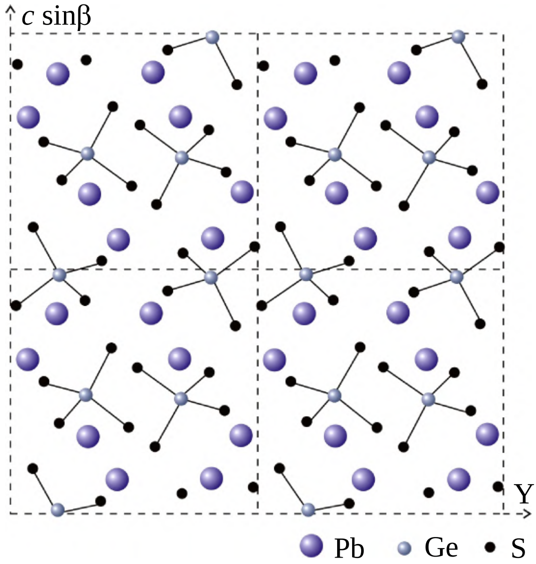
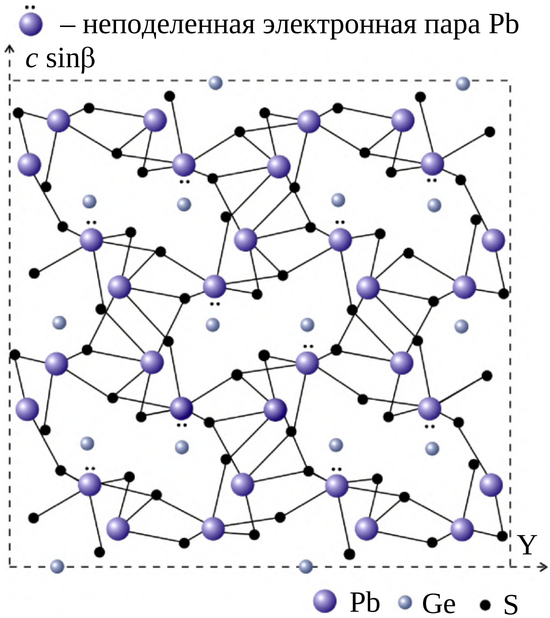


Рис.3.27. Проекция структуры Pb_2GeS_4 на плоскость XZ. Показано 4 ячейки с выделенными координационными тетраэдрами $[GeS_4]$ [295].

Основным фрагментом структуры Pb_2GeS_4 являются изолированные координационные тетраэдры атомов германия $[GeS_4]$ (4 на ячейку), размещенные в бесконечных началах вдоль оси X и образованные сочлененными между собой ребрами в ажурную трехмерную сеть ψ-октаэдрами атомов свинца [PbS_5E]. На рис. 3.27 показаны изолированные тетраэдры $[GeS_4]$ в проекции структуры на плоскость XZ. Рис. 3.28 иллюстрирует проекцию ячейки структуры на плоскость *bc*sinβ, где на рис. 3.28, *а* выделены отдельные сочленения тетраэдров $[GeS_4]$, а на рис. 3.28, *б* – сочленения [PbS_5], в



а



б

Рис. 3.28. Проекция структуры Pb_2GeS_4 на плоскость *bc*sinβ (4 ячейки): *а* – тетраэдры [GeS_4]; *б* – бесконечные каналы сочленены ребрами ψ-октаэдров [PbS_5E], содержащие изолированные друг от друга тетраэдры [GeS_4] [295] .

пустотах между восьмью из которых размещаются по два тетраэдра германия. Межатомные расстояния Ge–S составляют 2,18–2,22 Å, что соответствует сумме их ковалентных радиусов (1,22 + 1,04 = = 2,26 Å), а Pb–S – 2,81–3,25 Å. Это соответствует сумме ионных радиусов S^{2-} и Pb^{2+} (1,82 + 1,26 = 3,08 Å).

3.3.2. Тиогерманаты свинца и олова. Соединение $PbGeS_3$, содержащее двухвалентный свинец и четырехвалентный германий, кристаллизуется в моноклинной структуре, характер строения которой определяется составом соединения [291, 292]. В моноклинной ячейке федоровской группы $P2_1/c$ (где a = 7,224, b = 10,442, c = = 6,825 Å, β = 105,7°, Z = 4) атомы германия, будучи координированы четырьмя атомами серы, размещаются в тетраэдрах [GeS_4], которые совмещены вершинами в бесконечные цепочки, простирающиеся вдоль оси Z (рис. 3.29, *а*). Элементарная ячейка содержит две цепочки тетраэдров, сдвинутых одна по отношению к другой на 1/3 ячейки по X. Межатомные расстояния Ge–S в тетраэдрах 2,24–2,25 Å для мостиковых связей (вдоль цепи) и 2,17–2,18 – для боковых (поперек цепи).

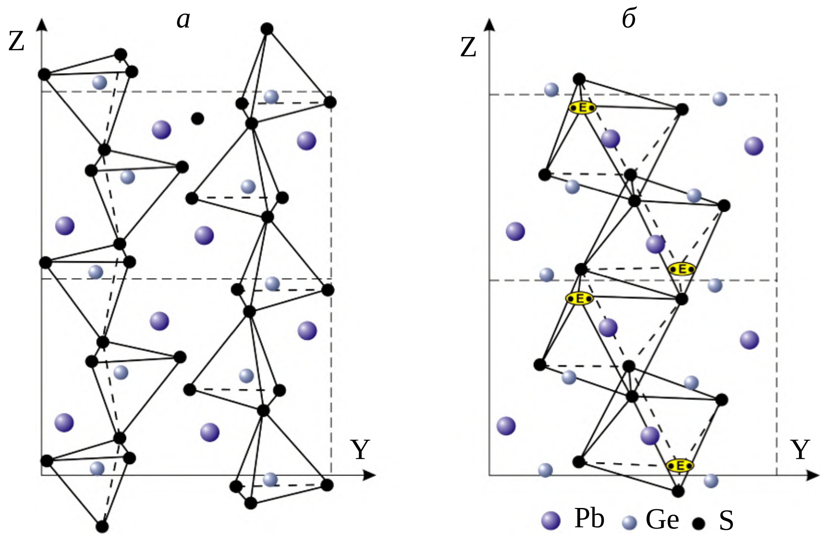


Рис. 3.29. Проекция кристаллической структуры $PbGeS_3$ на плоскость XY [291]: *а* – выделены цепочки координационных тетраэдров [GeS_4]; *б* – выделены цепочки координационных октаэдров [PbS_5E].

Указанные цепи тетраэдров [GeS_4] «сшиваются» цепями ψ-октаэдров, координирующих атомы свинца. На рис. 3.29, *б* указанные ψ-октаэдры, совмещенные между собой ребрами, выделены в отдельную цепь. Направление простирания этих цепей в структуре параллельно цепям тетраэдров [GeS_4]. Межатомные расстояния Pb–S в ψ-октаэдрах от 2,74 до 3,02 Å, где 2,74 Å ближайшая верши на к атому-хозяину, противолежащая в октаэдре неподеленной электронной паре •E•. Указанные ψ-октаэдры [PbS_5E], по причине отсутствия одного из лигандов, достаточно сильно искажены.

Явление влияния стереохимически активных неподеленных электронных пар хорошо известно в химии неполновалентных соединений [309] (с одновалентным таллием Tl_2O, Tl_3BO_3, двухвалентными германием или оловом GeS, $CsSnJ_3$, $SnCl_2$, трехвалентными пниктогенами As_2S_3 и т.п.). Эти представления лежат в основе теории Гиллеспи-Найхольма или модели отталкивания электронных пар валентной оболочки [309]. Саму конфигурацию неорганических соединений эти авторы начали рассматривать с учетом неподеленной пары, которая занимает положение пустой вершины координационного многогранника. Стереохимию с этих позиций рассматривают как химию пустовершинников, которые были названы ψ-тетраэдрами или ψ-октаэдрами. Известны соединения, где один и тот же элемент обладает различной координацией: в $Na_4Ge_9O_{20}$ и $K_3HGe_7O_{16}{\cdot}4H_2O$ германий координирован как тетраэдрически, так и октаэдрически. Соединение $PbGeS_3$ можно уподобить гипотетическому $Ge_2S_3 = Ge^{II}Ge^{IV}S_3$, где Ge^{II} играет роль свинца в $PbGeS_3$, будучи октаэдрически координированным, как в GeS [GeS_5E].

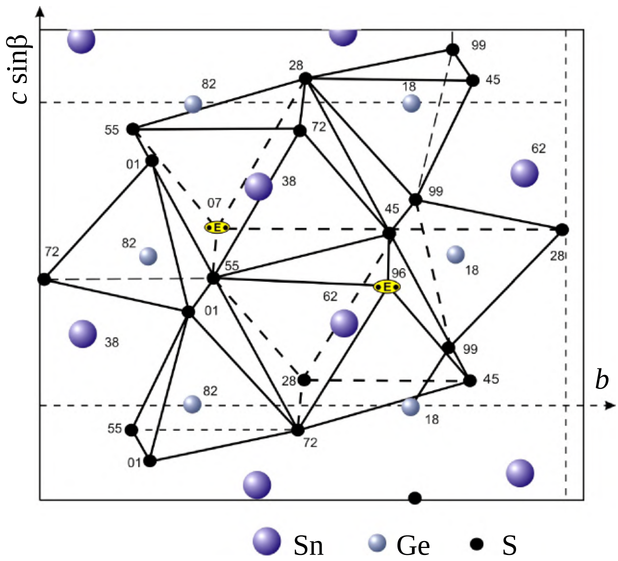


Рис. 3.30. Проекция элементарной ячейки структуры $SnGeS_3$ на плоскость *bc* sinβ. Выделены два координационных ψ-октаэдра олова [SnS_5E], сочлененных ребрами, и четыре координационных тетраэдра [GeS_4], попарно сочлененных вершинами [291].

Тиогерманат олова $SnGeS_3$ также кристаллизуется в моноклинной структуре с пространственной группой $P2_1/c$ и параметрами: a = = 7,269; b = 10,220; c = 6,873 А, β = 105,45° и Z = 4 [291, 293]. Проекция структуры $SnGeS_3$ на плоскость bc sinβ показана на рис. 3.30. Атомы Ge в структуре находятся в тетраэдрической (сера) координации. Тетраэдры [GeS_4] связаны между собой вершинами в цепочки. Атомы серы образуют вокруг атомов Sn тетрагонально пирамидальные координационные полиэдры, которые, будучи дополненными неподеленной электронной парой олова, трактуются как координационные ψ-октаэдры [SnS_5E], сочлененные ребрами как в $PbGeS_3$. Атом Sn находится почти в плоскости основания пирамиды. Расстояние между атомами Sn и S колеблется в пределах от 2,63 до 2,94 Å. Аналогично $PbGeS_3$, кристаллы $SnGeS_3$ также можно отнести к цепочечно-слоистым.

Сравнение кристаллических структур высокотемпературной фазы β-GeS_2, $PbGeS_3$ и Pb_2GeS_4 показывает, что, если в дисульфиде германия сочленение тетраэдров [GeS_4] происходит попеременно вершинами и ребрами с образованием двух бесконечных зигзагообразных уплощенных цепочек, формирующих двухслойную упаковку, то структура $PbGeS_3$ также формируется из тетраэдров [GeS_4], но сочленение их осуществляется вершинами с образованием бесконечных цепочек, в итоге формируется цепочно-слоистая структура. С увеличением содержания свинца в составе тройного соединения Pb_2GeS_4 тетраэдры [GeS_4] уже вообще не сочленяются между собой. Это в свою очередь отражается на физико-химических и физических свойствах соединений. Так, если GeS_2 и $PbGeS_3$ можно относительно легко получить в стеклообразном состоянии, то получение Pb_2GeS_4 в стеклообразном состоянии очень затруднено из-за отсутствия структурно-химической основы в виде сетки различными способами сочлененных тетраэдров [GeS_4] и замене ее сеткой ψ-октаэдров [PbS_5E].

3.3.3. Тиогаллат и селеногаллат свинца. Тернарные соединения $PbGa_2S_4$ и $PbGa_2Se_4$ являются изоструктурными. Согласно результатам рентгеноструктурных исследований, соединение $PbGa_2Se_4$ кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа $Fddd\!-\!D_{2h}^{24}$. Периоды решетки составляют: a = 21,37, b = 21,47, c = = 12,73 Å, Z = 32, [297, 298].

Структура кристаллов $PbGa_2Se_4$ принадлежит к структурному типу $SrIn_2Se_4$, производному от TlSe. По всем трем направлениям:

X, Y и Z – упаковка атомов халькогена четырехслойная (рис. 3.31 и 3.32). Между слоями халькогена размещаются слои атомов свинца и галлия. Причем, все атомы галлия размещаются в плоскостях YZ через 1/4 ячейки по оси X, а атомы свинца – в плоскостях XY через 1/4 по оси Z и YZ через 1/4 по оси X. Координация атомов свинца тетрагонально-антипризматическая, как у ионов Tl^{1+} в соединении TlSe.

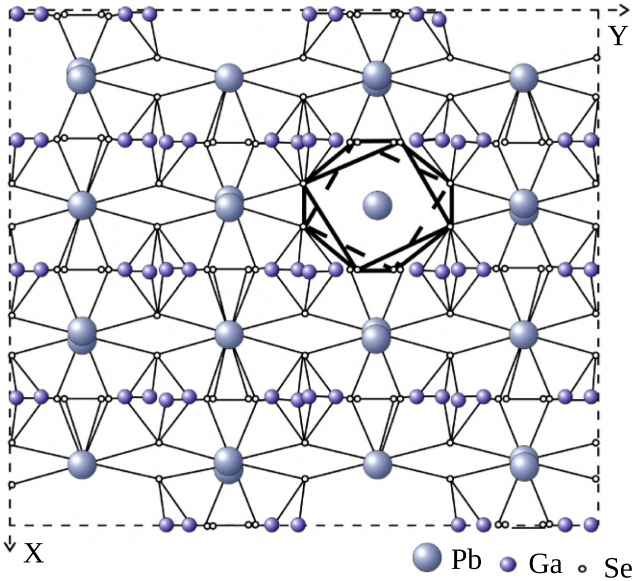


Рис. 3.31. Проекция элементарной ячейки кристаллической структуры $PbGa_2Se_4$ на плоскость XY (выделены координационные тетрагональные антипризмы [$PbSe_8$] с горизонтальными основаниями параллельными плоскости *a b*) [297].

Межатомные расстояния Pb–Se в тетрагональных антипризмах [$PbSe_8$] 3,06÷3,29 Å. Все антипризмы в определенной степени деформированы, так что половина атомов свинца (I и II сорта) обладают лишь двумя значениями межатомных расстояний с атомами селена 3,17 Å, и 3,28 Å, а другая полови на их атомов (III сорта) – четырьмя – 3,06 Å; 3,10 Å; 3,25 Å и 3,29 Å, что близко к сумме их ионных радиусов (1,26 + 1,93 = 3,19 Å).

В направлении X антипризмы [$PbSe_8$] сочленены в бесконечные цепи боковыми ребрами по 4 на ячейку. Промежутки между этими цепями заполнены координационными тетраэдрами галлия [$GaSe_4$], также соединенными между собой ребрами или вершинами. Меж-

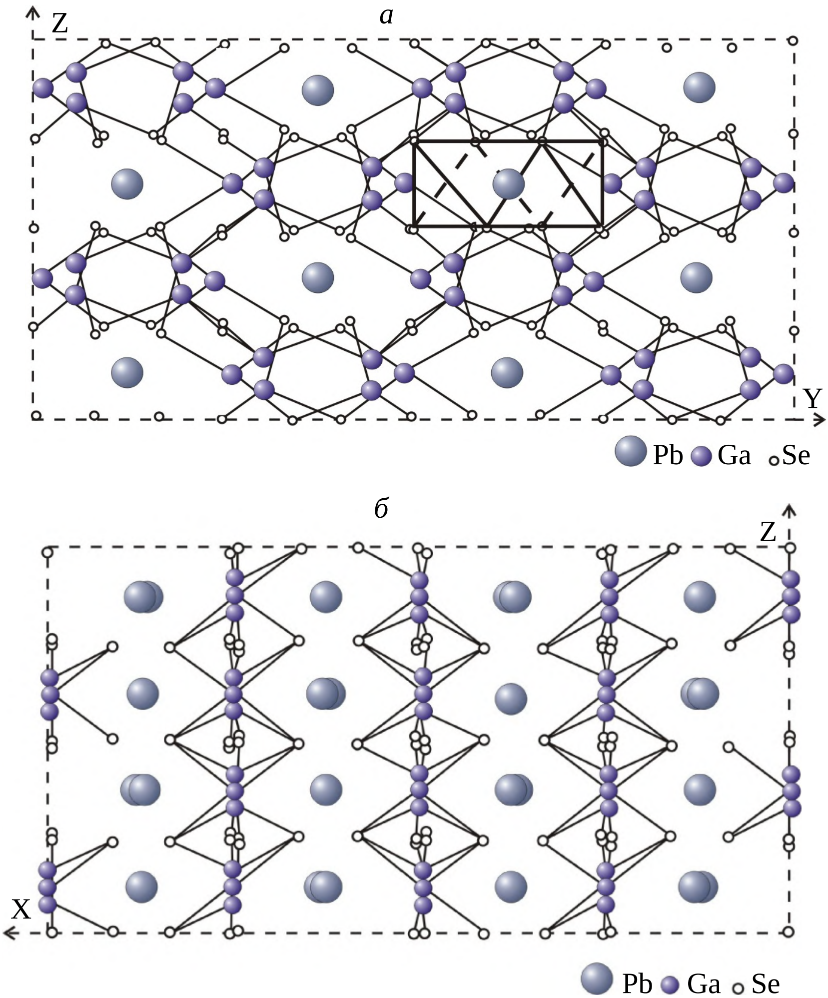


Рис. 3.32. Проекции элементарной ячейки кристаллической структуры $PbGa_2Se_4$ на плоскости [297]: *а* – ZY (выделена одна антипризма $[PbSe_8]$ среди сочлененных в цепи тетраэдров $[GaSe_4]$); *б* – XZ (выделены бесконечные цепочечные сочленения тетраэдров $[GaSe_4]$).

атомные расстояния Ga–Se 2,33÷2,53 Å, что соответствует сумме ковалентных радиусов (1,26 + 1,14 = 2,40 Å). Таким образом, структура соединения $PbGa_2Se_4$ цепочечно-слоистая с явно выраженным ионно-ковалентным характером связей, производная от структуры селенида галлия ($Tl_2^{1+}\ Tl_2^{3+}\ Se_4$), в котором ионы Tl^{3+} замещены атомами галлия, а ионы Tl^{1+} – ионами Pb^{2+} в соотношении 2:1.

Глава 4

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ: ПОЛУПРОВОДНИКОВОЕ СОЕДИНЕНИЕ $A^{IV}B^{VI}$ JПРИМЕСЬ

Легирование полупроводниковых соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ широко используется как метод направленного синтеза. При этом удается не только варьировать состав, в частности концентрацию свободных носителей заряда, но и создавать новые свойства у исходного материала. Выбор той или иной примеси и способа ее введения в полупроводник $A^{IV}B^{VI}$ определяется положением легирующего элемента в Периодической системе, растворимостью и коэффициентом распределения примеси, ее летучестью, характером химического взаимодействия примесных атомов с атомами полупроводника, а также характером взаимодействия примесных атомов с дефектами структуры. В качестве примесей используются металлы I (Na, Ag, Cu), II (Zn, Cd), III (Al, Ga, In, Tl) и V (Sb, Bi) групп периодической системы.

Проблема легирования полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$ является весьма сложной и многосторонней. Физико-химическое изучение этой проблемы позволяет научно подойти к решению таких важных вопросов, как контролируемое изменение свойств полупроводников, создание новых полупроводниковых материалов. Работы в этом направлении имеют чрезвычайно важное значение в связи с решением вопросов надежности и воспроизводимости свойств активных элементов приборов, в которых используются легированные полупро-водниковые материалы.

Решение вопросов легирования полупроводников неотделимо от изучения примесных уровней, возникающих в полупроводниках при легировании. Важное место занимают исследования коэффициентов распределения, равновесия между фазами и взаимодействия компонентов в системах полупроводник – легирующая добавка, а также изучение растворимости легирующих добавок в полупроводниках при различных условиях. Изучение растворимости и характера ее изменения в зависимости от температуры позволяет правильно выбрать возможный предел легирования той или иной примесью, понять те изменения в свойствах полупроводников, которые могут возникнуть при термообработке легированных полупроводников и в процессе их естественного старения.

Установление характера гетерогенных равновесий в системах полупроводник – примесь является основой легирования и для его правильного ведения, прежде всего, необходимы количественные данные о равновесии между фазами. Такие данные дает диаграмма состояния систем полупроводник – примесь. Принципиально нет никакого различия между диаграммами состояния «обычных» систем и систем полупроводник – примесь. Различие касается лишь форм их изображения [310].

Поскольку растворимость легирующих примесей в полупроводниках в твердом состоянии мала (обычно не превышает 1 ÷ 2 ат. %), то одновременное изображение на диаграмме состояния линий (поверхностей) ликвидуса и солидуса затруднено. В связи с этим при изображении солидуса используется не линейная, а логарифмическая шкала. В случае систем полупроводниковое бинарное соединение – примесь изображение фазовых равновесий требует построения тройных диаграмм состояния. При этом на диаграмме состояния технолога прежде всего должна интересовать область первичной кристаллизации полупроводника и поверхности ликвидуса и солидуса в этой области.

Построение кривых ликвидуса осуществляется обычно методом термического анализа. Построение же кривых солидуса и предельной растворимости для систем полупроводниковое соединение – примесь не может быть осуществлено методом термического анализа, так как области твердых растворов на основе полупроводникового соединения малы, что и обуславливает отсутствие соответствующих тепловых эффектов на термограммах. В связи с этим используются методы, основанные на закалке сплавов полупроводниковое соединение – примесь из жидкого состояния с последующим отжигом при выбранных температурах и с последующей закалкой от этих температур. После этого сплавы исследуют различными методами физико-химического анализа (микроструктурный и рентгеноструктурный анализы, измерение микротвердости, плотности и т.д.).

Кристаллизация легированных полупроводников приводит к образованию твердого раствора, состояние легирующей примеси в котором зависит от целого ряда причин. К их числу относятся: состояние кристаллизационной среды, условия кристаллизации и термообработки выращенного кристалла [311, 312]. Величина растворимости в общем случае определяется искажениями химической связи, вносимыми атомами примеси и зависящими от химической природы, размера, локализации и состояния последних. Определяющим фактором при растворении легирующей примеси является степень сходства энергетических характеристик валентных электронов атомов примеси и замещаемых ими атомов кристаллической решетки [311]. Чем в большей мере разнятся эти энергетические характеристики, тем труднее предсказать реакцию кристалла на его легирование, т.е. на размещение в нем примеси и, следовательно, на ее поведение.

При введении в кристаллическую решетку соединения $A^{IV}B^{VI}$ некоторого элемента C в виде бинарного соединения $C_xB^{VI}_y$ появляется возможность осуществить растворение по различным разрезам тройной системы A–B–C, проходящим через соединение $A^{IV}B^{VI}$ [312]. В этом случае, кроме элемента C (катионообразователь), в решетку входят дополнительно один из компонентов соединения B (халькоген) – анионообразователь. При $x = y$ в кристаллическую решетку соединения $A^{IV}B^{VI}$ одновременно вводятся атомы элементов C и B, т.е. образование твердого раствора сопровождается замещением $A \to C$. При этом число носителей, вносимых каждым атомом элемента C, равно разности валентности A и C. При благоприятных размерном и прочих кристаллохимических факторах твердые растворы замещения могут иметь значительные концентрационные интервалы существования. При $x > y$ растворимость связана с действием, по крайней мере, двух механизмов (например, замещения и вычитания), а при $x < y$ наиболее вероятно образование твердых растворов вычитания с вакансиями в катионной подрешетке. При отклонении состава соединения $A^{IV}B^{VI}$ – растворителя от стехиометрического соотношения компонентов, помимо перечисленных, возможны механизмы растворения, связанные с заполнением вакансий, имеющихся в исходном соединении.

Рассмотрим наиболее изученные диаграммы состояния для систем полупроводниковое соединение $A^{IV}B^{VI}$–примесь.

4.1. РАСТВОРИМОСТЬ ПРИМЕСЕЙ В GeTe

В халькогенидах свинца донорное или акцепторное действие примеси, как правило, определяется ее валентностью. Так, в теллуриде свинца элементы 1-й группы – Na, Ag, Cu – обычно являются акцепторами, элементы 5-й группы – Sb, Bi – донорами. Несмотря на то, что теллурид германия относится к тому же типу соединений, в нем, благодаря наличию вакансий германия, может осуществляться иной механизм образования носителей тока при введении указанных примесей. Примесные атомы должны преимущественно занимать вакантные места в катионной подрешетке, отдавая свои валентные электроны теллуру и уменьшая тем самым общую концентрацию дырок.

Растворимость примесей в вакансиях существенным образом зависит от концентрации вакансий в исходном материале. Это видно из сравнения действия примесей на концентрацию носителей тока при введении их в сплавы GeTe и $Ge_{0,97}Te$. С увеличением числа вакансий в GeTe растворимость в них примесей увеличивается: для меди от 2 до 3 ат. %, для висмута от 0,4 до 1,5 ат. % [313]. Растворимость в вакансиях зависит также и от размеров атомов примеси. В GeTe с одинаковой исходной концентрацией вакансий медь растворяется в гораздо больших пределах, чем висмут (ковалентные радиусы меди и висмута 1,39 и 1,50 Å соответственно). Вместе с тем растворимость примесей в вакансиях ограничена и всегда меньше концентрации вакансий. При наличии свободных вакансий возможно растворение примесей Cu, Sb, Bi в значительных количествах путем замещения германия в занятых узлах решетки, подобно механизму растворения примесей в халькогенидах свинца. В этом случае изменение концентрации носителей тока определяется соотношением валентности германия с валентностью сурьмы и висмута.

Соединение Cu_2Te и элементарная медь являются известными добавками донорного типа в теллуриде германия, применяющимися для снижения в нем концентрации дырок. Растворимость элементарной меди в теллуриде германия после гомогенизирующего отжига при 820 K в течение 600 *ч* составляет 1,5 ат. % [313]. Рентгенографические исследования сплавов системы GeTe–Cu показали, что все сплавы имеют ромбоэдрическую решетку α-фазы и наблюдается небольшое увеличение параметра и объема элементарной ячейки.

Изучение зависимости концентрации носителей заряда от концентрации введенных атомов элементарной меди показало, что уменьшение концентрации дырок связано с растворением меди в вакансиях в катионной подрешетке GeTe [314]. При этом установлено, что каждый атом меди уменьшает концентрацию дырок на две единицы, на основании чего сделан вывод, что медь в теллуриде германия находится в двухвалентном состоянии. Однако метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [313] не подтвердил этот вывод, а показал, что медь в GeTe находится в одновалентном состоянии. Растворяясь в вакансиях, каждый атом меди в этом случае снижает концентрацию дырок на единицу. Однако наблюдавшееся на опыте снижение концентрации дырок на $4{,}5 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ превосходит по величине концентрацию вакансий германия, которые заполнены атомами меди. Так как каждая нестехиометрическая вакансия дважды ионизирована, концентрацию занятых медью вакансий авторы [313] оценили как разность между концентрацией вакансий в исходном GeTe ($[V_{Ge}]_{исх} = 1/2 \cdot P_{исх} = 3{,}2 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$) и концентрацией вакансий, остающихся после легирования ($[V_{Ge}]_{кон} = 1/2 \cdot P_{кон} = 1{,}0 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$). Отсюда следует, что заполнение медью вакансий при одновалентном ее состоянии может объяснить снижение концентрации дырок только на $\sim 2{,}2 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$, т.е. примерно на половину от общего снижения концентрации дырок, наблюдающегося при легировании. Остальную часть снижения концентрации дырок авторы [313] связывают со встраиванием меди в междоузлии, так как при этом медь также проявляет донорное действие. Так как концентрация растворенных атомов меди при данном способе термической обработки составляет $N_{Cu} \approx 5{,}8 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$, то экспериментально наблюдающаяся зависимость концентрации дырок от содержания меди в GeTe хорошо объясняется в предположении, что ~ 40 % атомов меди заполняют вакансии в катионной подрешетке, столько же встраивается в междоузлия и ~ 20 % меди остается электронейтральной. С заполнением атомами меди нестехиометрических катионных вакансий авторы [313] также связывают наблюдавшееся увеличение холловской подвижности дырок.

Одновалентное состояние меди в твердых растворах GeTe–Cu следует также учитывать и при анализе причин проявления на кривых температурной зависимости электрофизических свойств резких аномалий в области фазового $\alpha \to \beta$ перехода, установленных в [315]. Объяснение происхождения этих аномалий дано исходя из предположения, что медь переходит из двухвалентного состояния в одновалентное при превращении в кубическую фазу, вследствие чего ослабляется ее донорное действие. Такое объяснение не согласуется с данными фотоэлектронной спектроскопии, согласно которым медь уже в низкотемпературной ромбоэдрической фазе находится в одновалентном состоянии. Возможной причиной увеличения концентрации дырок при фазовом переходе, считают авторы [313], является изменение характера встраивания атомов меди в решетку теллурида германия при превращении в кубическую фазу. Медь является легко диффундирующей примесью в теллуриде германия и, по-видимому, легче, чем другие элементы, может изменять свое положение в решетке GeTe с повышением температуры.

Диаграмма состояния системы $Ge_{0,975}Te$–Cu_2Te и влияние соединения Cu_2Te на концентрацию дырок в теллуриде германия с отклонением от стехиометрии изучены в [316], где показано, что граница растворимости Cu_2Te в теллуриде германия при 838 K лежит между 3 и 5 мол. %. Границы области растворимости изменяются в зависимости от температуры термической обработки (рис. 4.1). После отжига при 853 K область твердых растворов распространяется вглубь треугольника по разрезу $Ge_{0,97}Te$–Cu_2Te до 3 ат. % Cu и расширяется в пределах концентраций 51 ÷ 49,5 ат. % Te (рис. 4.1, *а*). Отжиг при 573 K сужает область твердых растворов. Предел растворимости меди в теллуриде германия при 573 K находится при ~ 2,5 ат. % (рис. 4.1, *б*).

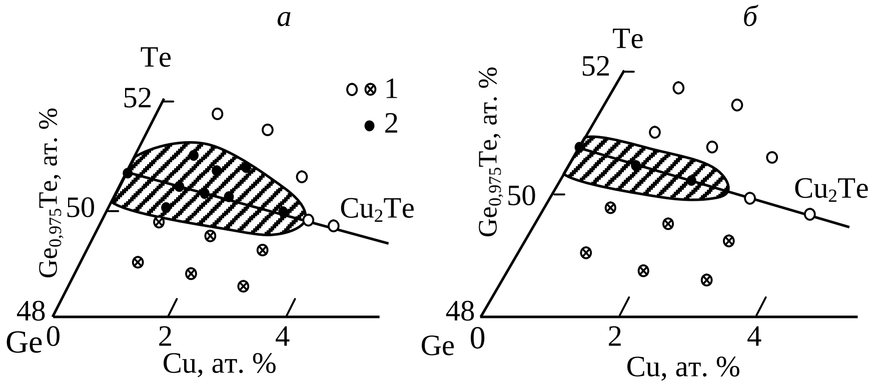


Рис. 4.1 . Область твердых растворов меди в $Ge_{0,97}Te$ [316]. После отжига при 853 (*а*) и 573 K (*б*). Сплавы: 1 – двухфазные, 2 – однофазные.

При легировании теллурида германия соединением Cu_2Te наблюдается меньшее снижение концентрации дырок, чем это имеет место в случае легирования GeTe элементарной медью. Cu_2Te проявляет в GeTe слабое донорное действие: введение десяти атомов меди снижает концентрацию дырок на две единицы. Авторы [313] считают, что молекулы Cu_2Te встраиваются в решетку GeTe в основном в виде электронейтральных комплексов с образованием одной анионной вакансии на каждую молекулу Cu_2Te. Эти выводы согласуются с результатами определения параметров элементарной ячейки, которые практически не меняются при растворении Cu_2Te в теллуриде германия.

Кроме встраивания в виде электронейтральных комплексов, некоторое количество меди, вводимой растворением Cu_2Te в GeTe, может заполнять нестехиометрические катионные вакансии, которые являются преобладающими дефектами в ромбоэдрической, низкотемпературной фазе в GeTe. В твердом растворе системы GeTe–Cu_2Te устанавливается равновесие между атомами меди, входящими в электронейтральные комплексы, и атомами меди, растворяющимися в нестехиометрических катионных вакансиях. При увеличении концентрации вакансий за счет отклонения от стехиометрии в сторону теллура равновесие смещается в сторону увеличения числа атомов меди, заполняющих вакансии и проявляющих донорное действие. Поэтому в [316], где теллурид германия состава $Ge_{0,975}Te$ легировали соединением Cu_2Te, наблюдали более существенное понижение концентрации дырок по сравнению с легированием стехиометрического GeTe.

Элементы III Б подгруппы Al, Ga и In в соединениях $A^{IV}B^{VI}$, несмотря на наличие меньшего количества валентных электронов, проявляют донорное действие. Это обусловлено тем, что при легировании элементами III Б подгруппы имеются два места локализации атома примеси в кристаллической решетке соединений $A^{IV}B^{VI}$. Часть легирующих атомов располагается в узлах решетки на местах Pb, Ge, Sn. В этом случае примесные атомы проявляют акцепторные свойства (из-за меньшего количества валентных электронов).

На основании микроструктурного и рентгеноструктурного анализов, а также измерений микротвердости и плотности в зависимости от состава авторами [317] определены пределы растворимости компонент в системах GeTe–GaTe и GeTe–Ga_2Te_3 до 7 и 5 мол. % второго компонента. Однако эти данные не нашли подтверждения в последующих исследованиях [318, 319] соответствующих диаграмм состояния. С учетом отклонения от стехиометрии в монотеллуриде германия авторами [318, 319] изучена диаграмма состояния по разрезу $Ge_{0,975}Te$–Ga_2Te_3. Исследуемое сечение тройной системы Ge–Ga–Te является псевдобинарным разрезом; диаграмма состояния системы $Ge_{0,975}Te$–Ga_2Te_3 эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. При 873 K область гомогенности на основе монотеллурида германия не превышает 0,5 мол. % согласно [318] и простирается до 2 мол. % Ga_2Te_3 по данным [319, 320] (рис. 4.2). С понижением температуры до 573 К область растворимости сужается. При содержании Ga_2Te_3 в $Ge_{0,975}Te$ выше 2 мол. % по границам зерен появляется вторая фаза – Ga_2Te_3, количество которой увеличивается с возрастанием содержания Ga_2Te_3.

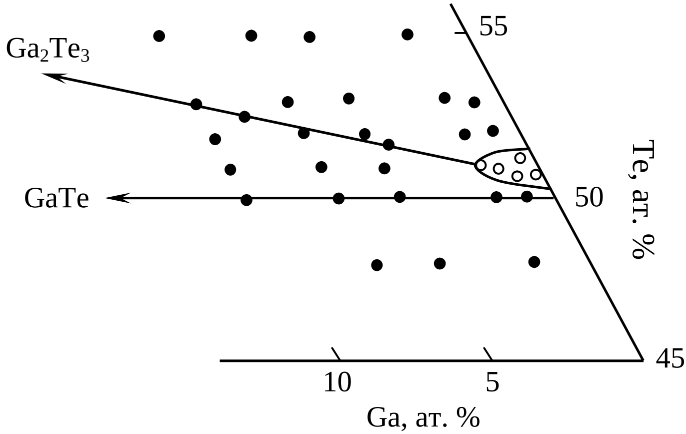


Рис. 4.2. Область твердых растворов галлия в GeTe при 873 К [320].

Рентгеноструктурный анализ сплавов в области твердых растворов показал, что замещение германия галлием не вызывает изменений кристаллической структуры теллурида германия, она остается ромбоэдрической. Незначительное уменьшение объема элементарной ячейки, наблюдаемое в твердом растворе $Ge_{0,975}Te$–Ga_2Te_3, согласно [320], свидетельствует о том, что при образовании твердого раствора сохраняется присущий GeTe вакансионный механизм растворения теллура. Увеличения теплопроводности решетки и подвижности в твердом растворе указывают на снижение числа вакансий в решетке $Ge_{0,975}Te$, которые являются центрами теплового рассеяния. А наблюдаемое резкое изменение концентрации носителей тока, увеличение подвижности и теплопроводности при легировании монотеллурида германия Ga_2Te_3, указывает на особый механизм растворения Ga_2Te_3 в решетке GeTe, который проявляется в более быстром заполнении вакансий в кристаллической решетке GeTe не только Ga, но и Te [320].

На рис. 4.3 приведены изотермы растворимости в системе Ge–In–Te при различных температурах. Из приведенных изотерм растворимости видно, что в концентрационном треугольнике существуют направления, вдоль которых растворимость оказывается существенно более высокой, чем это следует из правила аддитивности. Максимальные значения растворимости отвечают разрезам, проходящим через конгруэнтно плавящиеся соединения InTe либо In_2Te_3 и соответствующим образованию твердых растворов замещения (в случае разреза $GeTe–In_2Te_3$ одним из замещающих элементов являются стехиометрические вакансии) [321]. Сравнение радиуса катиона растворителя (Ge) и среднего катионного радиуса замещающего комплекса показывает, что для сплавов на основе GeTe размерный фактор наиболее благоприятен по разрезу $GeTe–In_2Te_3$ ($\Delta r/r \approx 5$ %). Ориентация области гомогенности GeTe в системе Ge–In–Te вдоль разреза $GeTe–In_2Te_3$ [321], т.е. смещение границ области гомогенности в сторону увеличения содержания Te согласуется с донорным действием In в указанной системе и указывает на увеличение предельного содержания катионных вакансий при введении In.

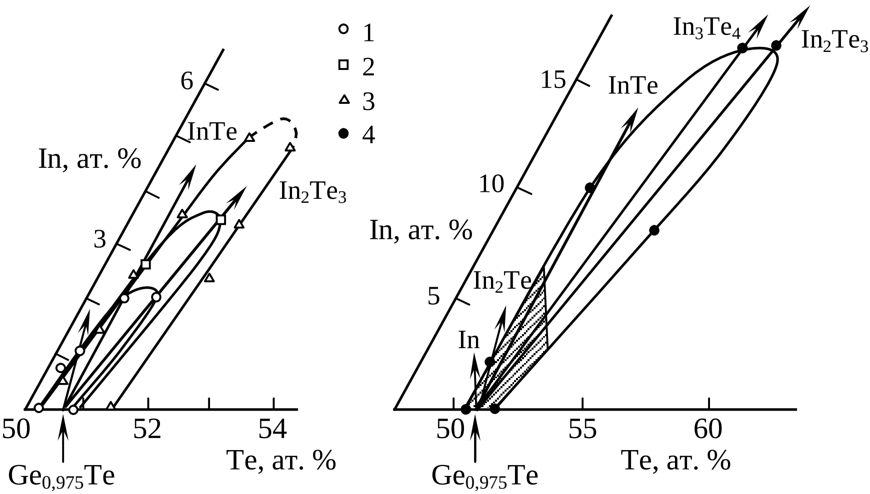


Рис. 4.3. Изотермы растворимости в системе Ge–In–Te [321].
1 – 473; 2 – 573; 3 – 673; 4, 5 – 823 K. Заштрихована область существования ромбоэдрической фазы.

Направление растворения определяет схему замещения, следовательно, и механизм образования твердых растворов. Например, по разрезу $Ge_{0,975}Te–InTe$ наиболее вероятно образование твердых растворов замещения (Ge $\rightarrow$ In), а по разрезу $Ge_{0,975}Te–In_2Te_3$ – твердых растворов замещения – вычитания (3Ge $\rightarrow$ 2In + □, где □ – нейтральная вакансия) [321]. Нейтральные вакансии изменяют плотность электронного заряда и являются источниками дополнительных градиентов электрического поля на ядрах Te, что проявляется в более высокой скорости изменения параметров мёссбауэровских спектров именно для сплавов $Ge_{0,975}Te–In_2Te_3$. По разрезу $Ge_{0,975}Te–In_2Te_3$ в кристаллическую решетку вводится избыточное число катионов (Ge–2In), наиболее вероятная локализация которых – заряженные вакансии, имеющиеся в решетке растворителя.

Основным механизмом образования твердых растворов по разрезу GeTe–In является заполнение атомами In вакансий Ge, причем каждый атом In уменьшает концентрацию дырок на три единицы, проявляя нормальную валентность [314]. По наклону прямой зависимости концентрации носителей тока от состава установлено [322], что при образовании твердых растворов по разрезу GeTe–InTe атом In, заместивший атом двухвалентного Ge, уменьшает концентрацию дырок на единицу. В сплавах $GeTe–In_2Te_3$ суммы валентностей замещающих элементов равны, так что концентрация носителей не должна изменяться с составом [312, 322].

Специфической особенностью сплавов GeTe–InTe и $GeTe–In_2Te_3$ является инверсия знака проводимости при введении в кристаллическую решетку более ~ 6 ат. % In. Проявляя донорные свойства, In уменьшает концентрацию носителей *p*-типа; в результате при указанном составе осуществляется переход к электронной проводимости. Вдоль разреза $GeTe–In_2Te_3$ проводимость остается дырочной, поскольку замещение 3 Ge $\rightarrow$ 2 In является равновалентным [312].

Система Ge–Sb–Te изучена в работах [323–325] по двум разрезам GeTe–SbTe и $GeTe–Sb_2Te_3$. Область твердых растворов по разрезу $GeTe–Sb_2Te_3$ простирается до $5 \div 7$ мол. %, в зависимости от температуры отжига. На рис. 4.4 показана область существования твердых растворов со стороны GeTe на основании микроструктурных данных. Наибольшая растворимость сурьмы (7,5 ат. % при 873 K) получается по разрезу $Ge_{0,975}Te–Sb_2Te_3$. С понижением температуры растворимость снижается и при 523 K составляет ~1 ат. % сурьмы. Добавление сурьмы к GeTe (так же, как и висмута) приводит к стабилизации кубической решетки теллурида германия при комнатной температуре [324]. Изменение плотности и числа атомов в элементарной ячейке твердого раствора Sb_2Te_3 в $Ge_{0,975}Te$ указывает на то, что имеет место не только процесс замещения германия сурьмой, но и заполнение вакансий в подрешетке германия. Авторы

[324] полагают, что в твердых растворах имеют место два процесса: а) диссоциация Sb_2Te_3 на Sb_2Te_2 и Te и заполнение нейтральными атомами Te вакансий в подрешетке GeTe; б) образование новых вакансий за счет дальнейшего растворения Sb_2Te_3 в GeTe.

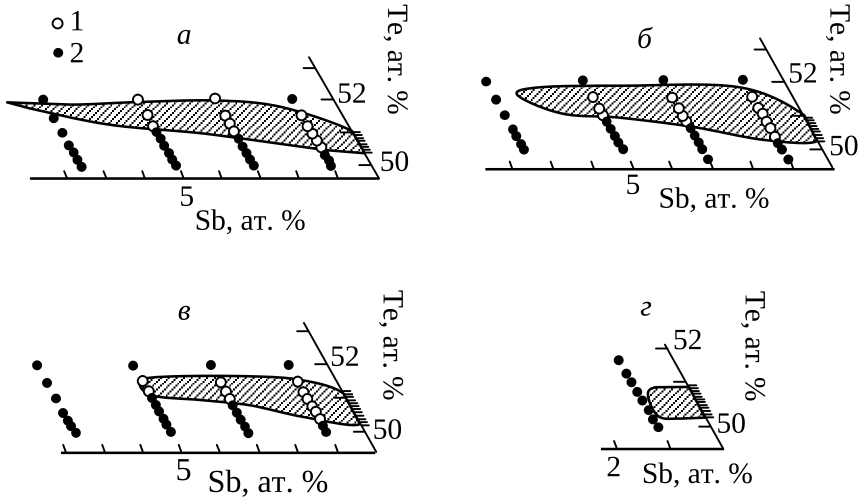


Рис. 4.4. Область твердых растворов сурьмы в GeTe [324].
а – при 873, *б* – при 773, *в* – при 673, *г* – при 523 К; 1 – однофазный, 2 – двухфазный образцы.

При легировании же сурьмой наблюдается превышение экспериментальной плотности над рентгеновской, и число атомов в элементарной ячейке превышает теоретическое число 8, что указывает на внедрение атомов в междоузлия. Это говорит о наличии антиструктурных дефектов; замещении теллуром атомов сурьмы в подрешетке германия и внедрении сурьмы в междоузлия [324].

Исследование пределов растворимости Te в твердых растворах системы GeTe–Sb_2Te_3 показало [322], что зависимости холловской концентрации носителей тока $p_X(x)$, соответствующие различным содержаниям второго компонента, совпадают с аналогичной зависимостью для GeTe, а граница области гомогенности по мере роста концентрации Sb_2Te_3 смещается в сторону уменьшения содержания Te в сплаве.

При легировании GeTe висмутом внедрение атомов в междоузлия не наблюдается из-за большого размера атомов висмута. Авторы [326–330] отмечают донорное действие Bi, BiTe и Bi_2Te_3 при их растворении в GeTe. Висмут может растворяться в GeTe двумя способами: при концентрации < 1 ат. % – преимущественно в вакансиях Ge, а при концентрации > 1 ат. % – преимущественно путем замещения Ge. На рис. 4.5 приведена изотерма растворимости в системе Ge–Bi–Te. Увеличение содержания Bi до 0,5 ат. % резко смещает границу области гомогенности GeTe со стороны Ge в сторону увеличения содержания Te (от ~ 50,3 в системе Ge–Te до 50,6 ат. % Te при 0,5 ат. % Bi), после чего это смещение менее значительно; граница области гомогенности со стороны теллура монотонно смещается в сторону увеличения содержания Te. При исследовании границ области гомогенности GeTe в системе Ge–Bi–Te при различных температурах установлено [326], что максимальная растворимость отвечает разрезу $Ge_{0,975}Te–Bi_2Te_3$ и составляет ~ 6,8 ат. % Bi при 820 K и 4,2 ат. % Bi при 770 K.

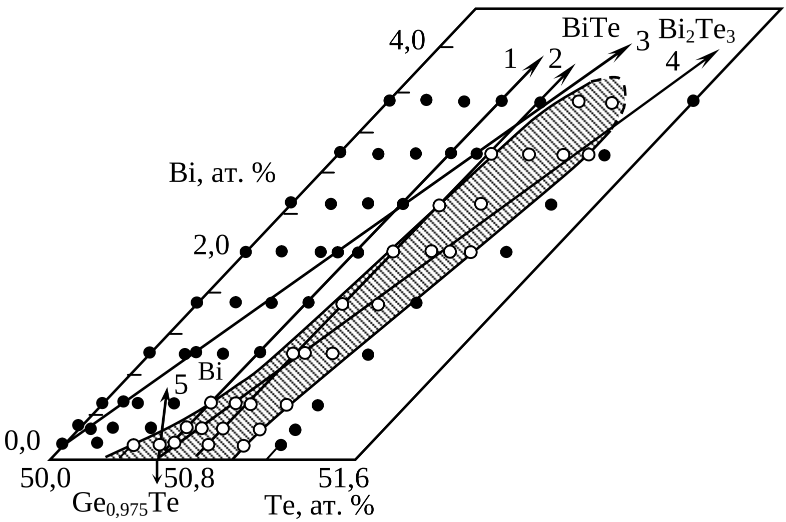


Рис. 4.5. Изотерма растворимости в системе Ge–Bi–Te при 1043 K [328].

Увеличение содержания Te при постоянной концентрации Bi приводит к росту микротвердости *H* и концентрации носителей заряда p_x (рис. 4.6), что авторы [328] связывают с ростом концентрации катионных вакансий, являющихся центрами искажений кристаллической решетки и поставщиками свободных носителей заряда (дырок).

По всем радиальным разрезам (рис. 4.7) можно выделить область малых концентраций Bi (до ~ 1 ат. %), в пределах которой свойства образцов изменяются иначе, чем в последующей области составов.

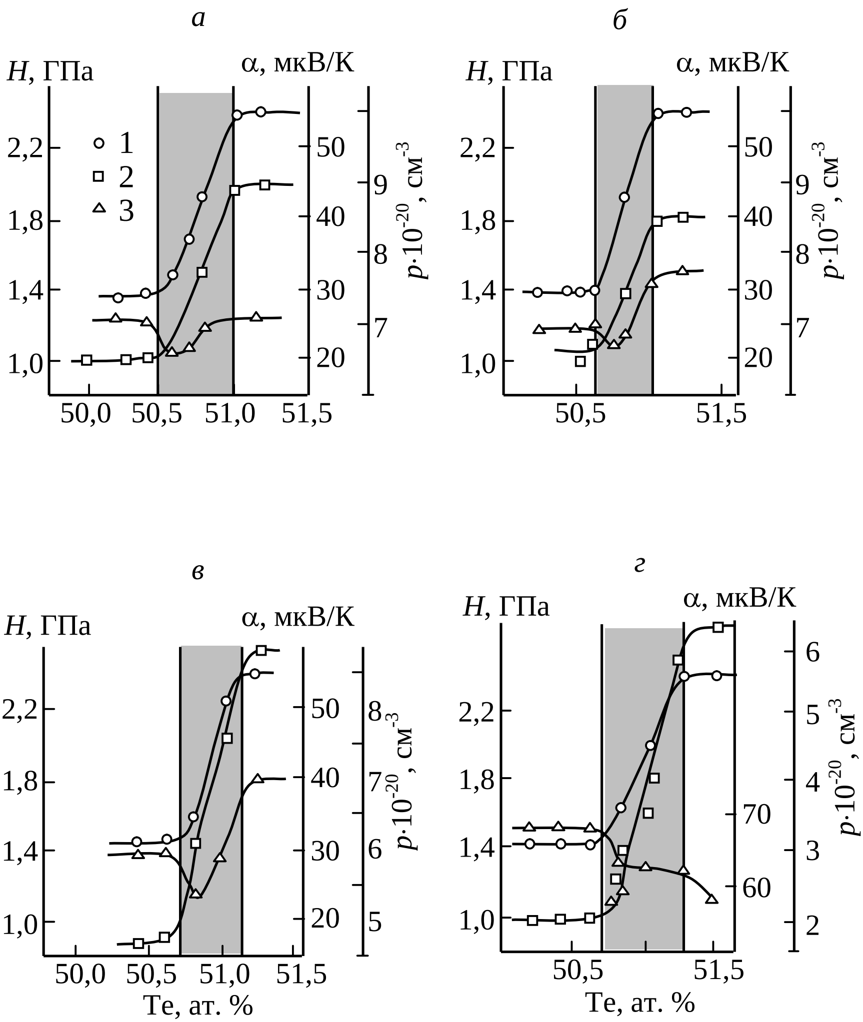


Рис. 4.6. Зависимости микротвердости *H* (1), концентрации носителей заряда p_x (2) и коэффициента термо-э.д.с. α (3) от содержания Te вдоль изоконцентрат Bi 0,25 (*а*), 0,5 (*б*), 1 (*в*), 3 ат. % Bi (*г*) в системе Ge–Bi–Te [328].

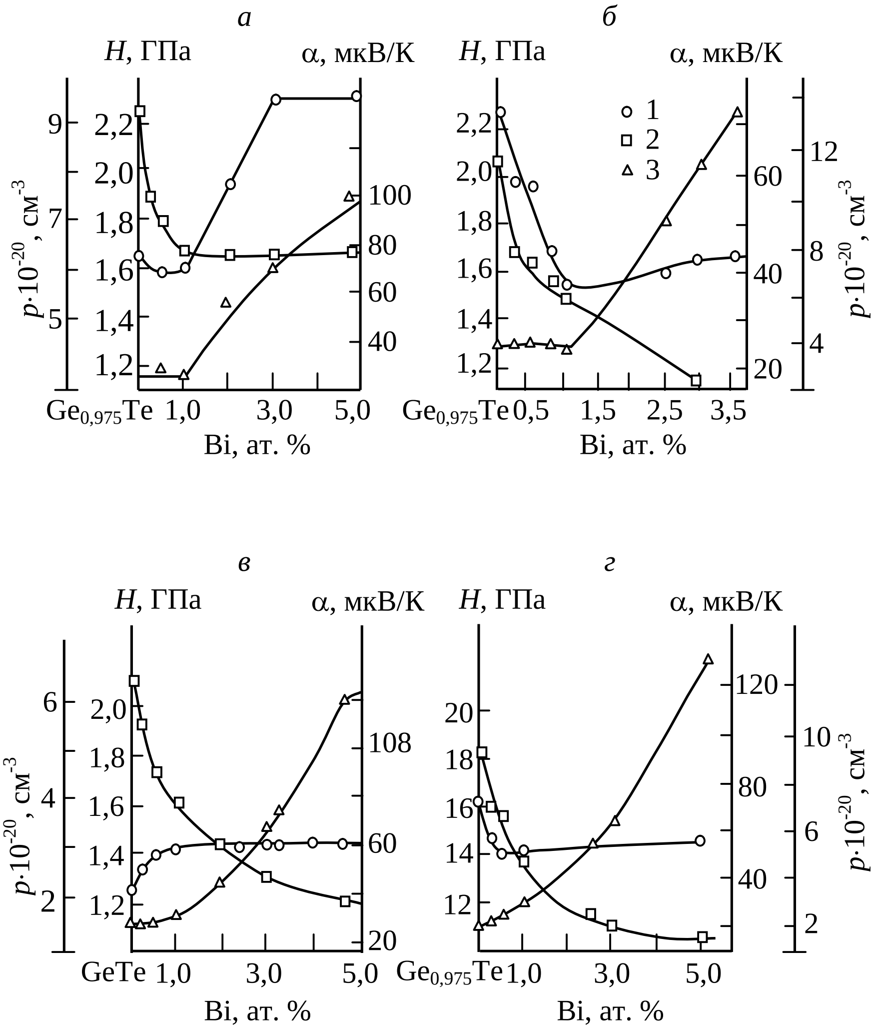


Рис. 4.7. Зависимости микротвердости *H* (1), концентрации носителей заряда p_x (2) и коэффициента термо-э.д.с. α (3) от содержания Bi вдоль радиальных разрезов $Ge_{0,975}Te–Bi_2Te_3$ (*а*), $Ge_{0,969}Te$–BiTe (*б*), $GeTe–Bi_2Te_3$ (*в*), $Ge_{0,975}Te$–BiTe (*г*) системы Ge–Bi–Te [328].

Введение первых порций Bi_2Te_3 как в GeTe, так и в $Ge_{0,975}Te$ снижает концентрации дырок p_x, при этом в обоих случаях каждый атом примеси поставляет ~ 1 носитель заряда. При добавлении Bi_2Te_3 происходит наложение двух процессов [328]: замещение Ge → Bi и введение избыточных атомов Te. Если при замещении Ge → Bi каждый атом висмута дает один носитель в зону проводимости (учитывая валентность Ge и Bi), а каждый избыточный атом Te, достраивая анионную подрешетку и создавая эквивалентное количество вакансий, – две дырки в валентной зоне, то в целом электрическое действие Bi_2Te_3 должно быть нейтральным. Снижение p_x при введении первых порций Bi_2Te_3 со скоростью, соответствующей замещению Ge → Bi, показывает, что при малых концентрациях примеси, когда взаимодействие между атомами примеси практически отсутствует, механизм электрического действия оказывается иным. Согласно [326], избыточные атомы Te не достраивают анионную подрешетку, а внедряются в решетку, частично заполняя имеющиеся вакансии. При малых концентрациях примеси, когда основной вклад в свободную энергию вносит энтропийный член, реализация такого механизма вполне возможна, так как увеличивает степень разупорядоченности структуры. Увеличение концентрации примеси, приводящее, с одной стороны, к росту внутренней энергии кристалла, а с другой – к взаимодействию атомов примеси, стимулирует процессы, связанные с упорядочением структуры, в частности с образованием химических комплексов. По разрезу 4 (рис. 4.5) наиболее вероятно образование нейтральных компонентов [328]. Их существование подтверждает постоянство p_x по разрезу 4 после ~ 1 ат. % Bi.

4.2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ SnS(Se)–Sb(Bi)

4.2.1. Система SnSJSb. На основании данных ДТА, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерения микротвердости авторами [331] построена диаграмма состояния разреза SnS−Sb (рис. 4.8), являющаяся квазибинарным сечением тройной системы Sn−Sb−S. Все исследования проведены на гомогенизированных образцах, полученных отжигом в течение 200 *ч* при 620 K.

Диаграмма состояния системы SnS−Sb эвтектического типа, эвтектика сдвинута в сторону Sb (96 мол. % Sb) и кристаллизуется при температуре 888 K. Ликвидус разреза SnS−Sb состоит в основном из кривой первичной кристаллизации β-фазы (β-твердый раствор на основе высокотемпературной модификации SnS). При 848 К наблюдается полиморфное превращение твердых растворов на основе SnS.

По данным микроструктурного анализа, область твердых растворов на основе SnS доходит до 2 мол. %. Концентрацию вводимой в SnS сурьмы можно увеличить посредством добавления Sb_2S_3. Разрез $SnS-Sb_2S_3$ изучен в работе [332], где обнаружены твердые растворы на основе обеих модификаций SnS. Граница твердого раствора на основе низкотемпературной модификации при 673 К соответствует ~ 7 мол. % Sb_2S_3.

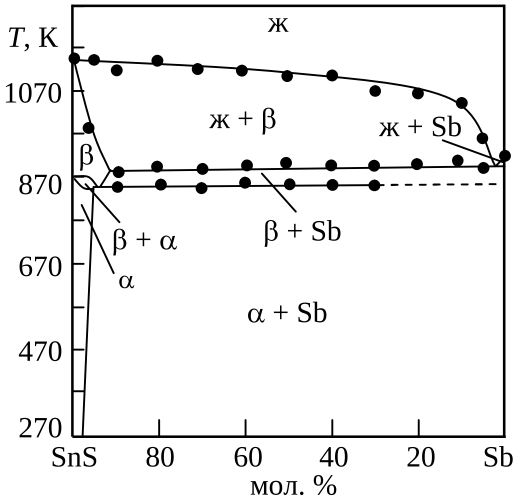


Рис. 4.8. Диаграмма состояния системы SnS–Sb [331].

Авторами [331] выполнены измерения температурных зависимостей электропроводности и коэффициента термо-э.д.с. сплавов из области α-твердых растворов с добавками 0,5; 1,0 и 1,5 мол. % Sb в широкой области температур 300–800 К. Установлено, что все исследованные образцы имели полупроводниковый характер проводимости, а энергия активации, рассчитанная из области собственной проводимости, уменьшается от 1,2 эВ (для состава с содержанием 0,5 мол. % Sb) до 1,05 эВ (для сплава с содержанием 1,5 мол. % Sb). Все сплавы из области твердых растворов на основе SnS являются полупроводниками *p*-типа проводимости.

4.2.2. Система SnSJBi. Диаграммы состояния систем SnS–Bi и $SnS-Bi_2S_3$ построены по результатам микроструктурного, дифференциального термического и рентгенофазового анализов, а также измерения микротвердости и плотности [333]. На рис. 4.9 приведены участки диаграмм состояния систем SnS–Bi и $SnS–Bi_2S_3$ вблизи соединения SnS. В обеих системах образуются твердые растворы на основе моносульфида олова, границы которых при 300 K простираются до 3 мол. % Bi и до 5 мол. % Bi_2S_3. При добавлении как элементарного висмута, так и его сесквисульфида в SnS полиморфное превращение последнего в изученных диаграммах проявляет эвтектоидный характер.

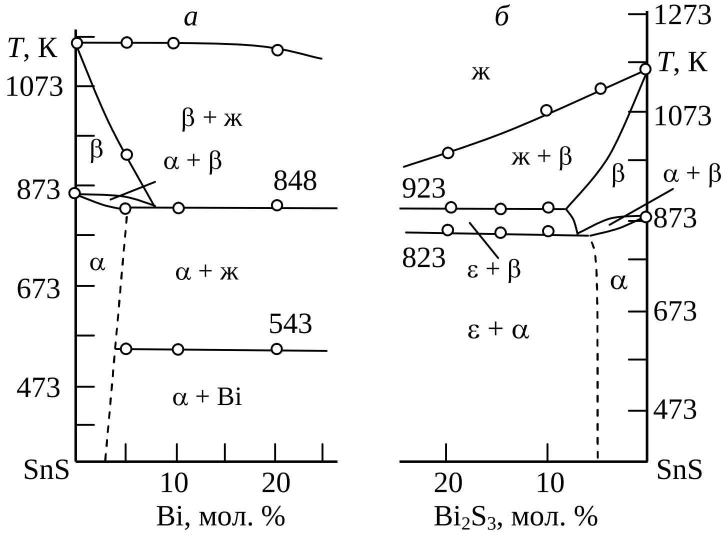


Рис. 4.9. Диаграммы состояния систем SnS–Bi (*а*) и $SnS–Bi_2S_3$ (*б*) вблизи соединения SnS [333].

Для всех составов твердых растворов на кривых температурной зависимости электропроводности σ_T = f(T) наблюдаются две области, характерные для примесной и собственной проводимостей. Замещение олова висмутом в кристаллической решетке твердых растворов сопровождается уменьшением термической ширины запрещенной зоны.

4.2.3. Система SnSeJSb. Диаграмма состояния системы SnSe–Sb построена в работе [334] на основании данных физико-химического анализа и представлена на рис. 4.10. Исследование проводилось на образцах, отожженных при 820–840 K в течение 900 *ч*. Как видно из рис. 4.10, диаграмма состояния системы SnSe–Sb квазибинарная, эвтектического типа. Эвтектика имеет состав 5 мол. % SnSe и температуру плавления 873 K. Определена область твердых растворов на основе SnSe, протяженность которой при комнатной температуре простирается до 4 мол. % Sb. Растворимость со стороны Sb практически отсутствует. Твердые растворы $(SnS)_{1-x}Sb_x$ кристаллизуются в ромбической сингонии в структурном типе SnS, причем параметр элементарной ячейки уменьшается с увеличением содержания Sb. На основании уменьшения объема элементарной ячейки с увеличением концентрации сурьмы в твердых растворах авторы [334] приходят к заключению, что последние образуются по типу замещения.

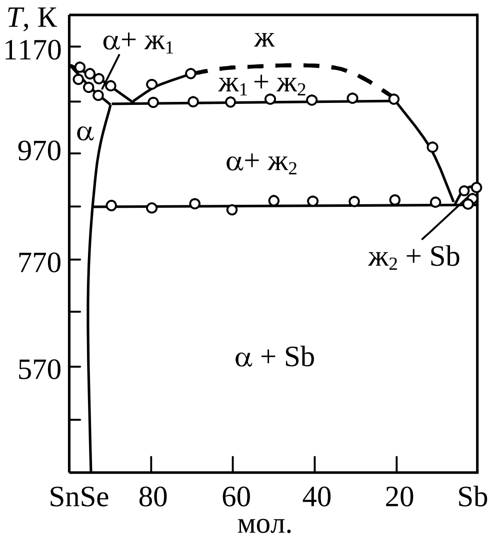


Рис. 4.10. Диаграммы состояния систем SnSe–Sb [334].

Термо-э.д.с. и электропроводность твердых растворов $(SnSe)_{1-x}Sb_x$ с увеличением содержания сурьмы резко изменяются. При концентрации сурьмы $x = 0,5$ мол. % имеет место инверсия типа проводимости с p на n, на что впервые указывали авторы [335]. Термическая ширина запрещенной зоны в рассматриваемых твердых растворах уменьшается от 0,96 эВ для чистого SnSe до 0,76 эВ для граничного состава твердого раствора (4 мол. % Sb).

Диаграмма конденсированного состояния системы $SnSe–Sb_2Se_3$ приведена в [336]. На основе низкотемпературной модификации α-SnSe образуются твердые растворы с граничным содержанием Sb_2Se_3 6 ± 1 мол. %.

4.2.4. Система SnSeJBi. Система SnSe–Bi изучена на отожженных образцах методами физико-химического анализа: рентгенофазового, ДТА, микроструктурного и измерения микротвердости.

Диаграмма конденсированного состояния системы SnSe–Bi, построенная по результатам всех использованных методов исследования двумя группами исследователей [337, 338], отличается между собой (рис. 4.11, *а* и *б*). Согласно [337] разрез SnSe–Bi является квазибинарным сочинением тройной системы Sn–Se–Bi. Ликвидус разреза SnSe–Bi состоит из четырех ветвей (рис. 4.11, *а*). Часть ликвидуса в интервале концентраций 0 ÷ 1,5 ат. % Bi соответствует первичному выделению α-твердых растворов на основе SnSe. В интервале концентраций 15 ÷ 65 ат. % и при 1073 K протекает монотектический процесс. Кристаллизация сплавов состава 0–95 ат. % Bi заканчивается при температуре эвтектики, равной 533 K. Ниже линии солидуса сплавы представляют собой смеси фаз α-твердого раствора и висмута. Состав эвтектики соответствует 5 мол. % SnSe.

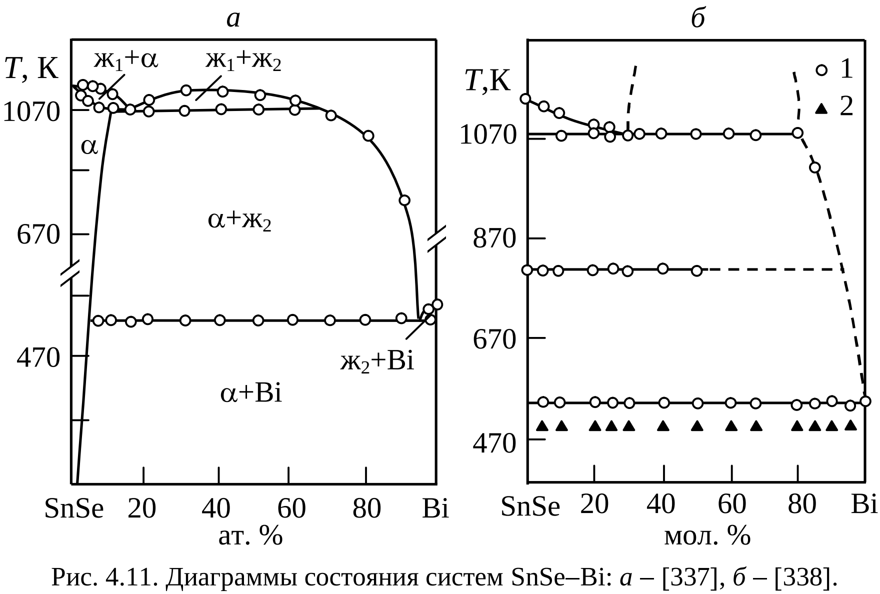


Рис. 4.11. Диаграммы состояния систем SnSe–Bi: *а* – [337], *б* – [338]. 1 – данные кривых нагревания; 2 – двухфазные образцы.

Диаграмма состояния системы SnSe–Bi, построенная авторами [338], изображена на рис. 4.11, *б*. В системе протекает монотектическая реакция при 1078 K. Расслаивание обнаружено авторами [337] визуально и при микроструктурном исследовании закаленных образцов, а также рентгенофазовым анализом затвердевших слоев. Эвтектическая точка системы резко сдвинута в сторону Bi. Температура эвтектики 538 К. Небольшие по величине эффекты при 808 К отвечают полиморфному превращению SnSe. Все сплавы, содержащие 1÷99 мол. % SnSe двухфазны и содержат SnSe и Bi. Параметры элементарных ячеек твердых растворов на основе $(SnSe)_{1-x}Bi_x$ практически остаются постоянными.

Значительно больше примеси висмута в SnSe можно внести, если вместо элементарного Bi вводить BiSe. В этом случае интервал твердых растворов $(SnSe)_{1-x}(BiSe)_x$ простирается до 4 мол. % BiSe [338]. Растворимость Bi_2Se_3 в β-SnSe достигает 35 ± 3 мол. % при температуре 943 К и резко уменьшается с понижением температуры. Предел растворимости Bi_2Se_3 в α-SnSe составляет 12 ± 2 мол. % при температуре 723 К [339].

4.3. РАСТВОРИМОСТЬ ПРИМЕСЕЙ В SnTe

Монотеллурид олова является фазой переменного состава с областью гомогенности, смещенной в сторону избытка теллура. Отклонение от стехиометрии обусловливает высокую концентрацию собственных дефектов решетки (в основном, вакансий) [321] и соответственно высокую концентрацию носителей тока *p*-типа ($\sim 10^{20}$–10^{21} см$^{-3}$). При легировании бинарных нестехиометрических полупроводниковых соединений третьим компонентом состава сплавов определяются не только собственными и примесными дефектами, но и взаимодействием между ними.

Анализ результатов исследования нестехиометрического монотеллурида олова, легированного различными элементами [340–344], показывает, что величина их предельной растворимости ($C_{пр.}$) существенно различаются. В работах [340, 341] в качестве примесей использовали элементы III (In, Ga), IV (Pb, Sn, Ge) и V (Sb, Bi) групп таблицы Менделеева. Примеси вводили в материал, состав которого ($Sn_{0,984}Te$) отвечал максимуму на кривых ликвидуса в системе Sn–Te, а кристаллическая решетка содержала (вследствие отклонения от стехиометрии) ~ 1,6 ат. % вакантных катионных узлов. На синтезированных и отожженных при 870 К в течение 300 *ч* проведены микроструктурное и рентгенографическое исследования, измерения микротвердости *H*, коэффициента термо-э.д.с. α, электропроводности σ, коэффициента Холла $R_х$, подвижности «, общей ($æ_{общ.}$) и рассчитанной решеточной ($æ_{реш.}$) теплопроводности.

Экспериментальные результаты в виде концентрационных зависимостей свойств для примесей IV группы представлены на рис. 4.12. Переход в гетерофазную область достаточно четко фиксируется изломами либо перегибами на концентрационных зависимостях свойств, а также начинающимся выделением частиц второй фазы. Граница предельной растворимости отмечена пунктирной линией. При введении элементов IV группы наблюдается уменьшение *H* и α. Из рис. 4.12 следует, что растворимость Ge и Pb не превышает ~ 0,2 ат. %, а растворимость Sn существенно выше – ~ 0,7 ат. %. Комплексное исследование концентрационных зависимостей термоэлектричесих параметров (α, σ, æ, R_x и «) проведено для $Sn_{0,984}Te$, легированного Pb. Введение свинца в теллурид олова вызывает уменьшение α и σ, сопровождаемое увеличением R_x, « и æ$_{реш.}$ (рис. 4.13).

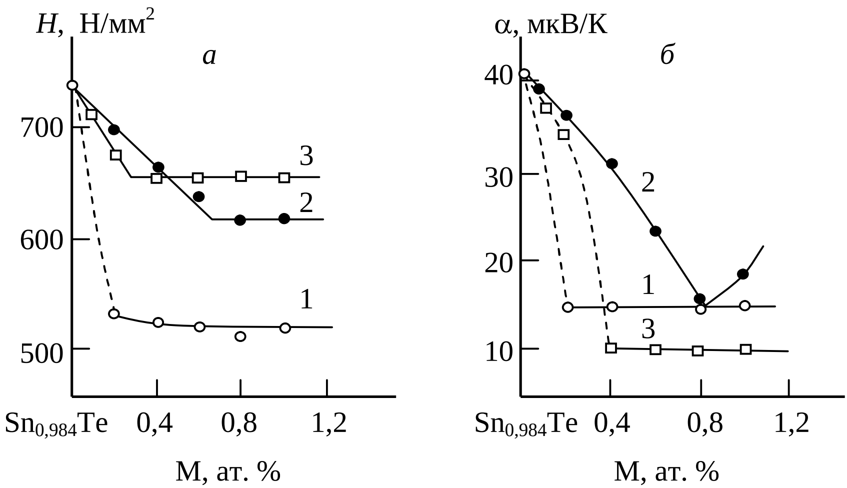


Рис. 4.12. Зависимости микротвердости (*а*) и коэффициента термо-э.д.с. (*б*) монотеллурида олова от концентрации примесей М: 1 –Pb, 2 – Sn, 3 – Ge [340].

При введении изоэлектронных примесей IV группы в количестве, сравнимом с концентрацией собственных дефектов, наиболее вероятна локализация атомов примеси в катионных вакансиях. Чем больше кристаллохимический радиус примесного атома (ионные радиусы Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+} равны соответственно 1,22; 1,02 и 0,69 [345]), тем эффективней этот атом компенсирует деформации, связанные с вакансиями, и тем быстрее уменьшается *H* при легировании. Предельная растворимость примеси определяется относительным различием ионных радиусов основного катиона (Sn) и атома примеси. Для Pb, Sn, Ge это различие составляет +20,0 и –30 % соответственно [340] и хорошо коррелирует с величинами предельной растворимости (0,2; 0,8 и 0,2 ат. % соответственно).

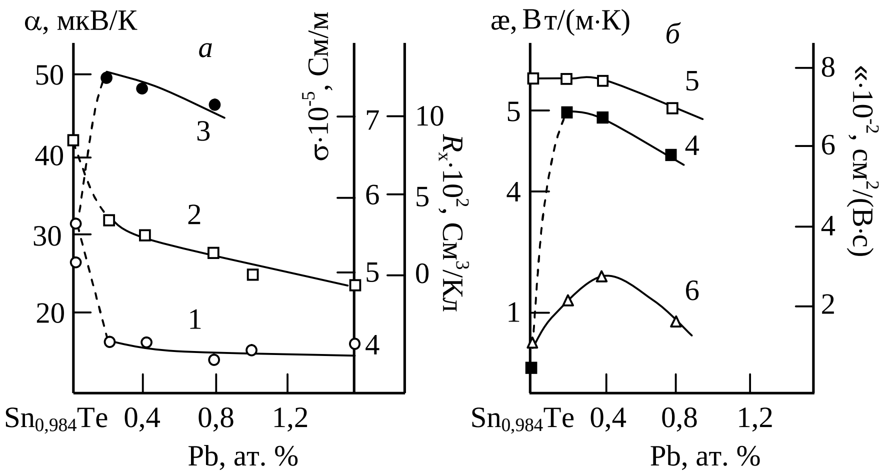


Рис. 4.13. Зависимости термоэлектрических параметров монотеллурида олова, легированного свинцом, от концентрации свинца: 1 – α, 2 – σ, 3 – $R_х$, 4 – «, 5 – $æ_{общ.}$, 6 – $æ_{реш.}$. [340].

Локализуясь в вакансиях, изоэлектронные атомы примеси отдают свои валентные электроны Te, уменьшая тем самым общую концентрацию дырок, приводя к росту $R_х$, падению α и σ. Снятие искажений кристаллической решетки при заполнении вакансий обусловливает уменьшение рассеяния фононов и электронов, а следовательно, рост решеточной составляющей теплопроводности и подвижности.

Поведение примеси In в SnTe исследовано в целом ряде работ [341–349]. Изучение области твердых растворов по разрезам SnTe–InTe и $SnTe–In_2Te_3$ выполнено авторами [346]. По изменениям параметра решетки установлены области гомогенности на основе SnTe при температуре отжига 843 K; в SnTe растворяется ~ 30 мол. % InTe и ~ 3 мол. % In_2Te_3. Полученная в [348] изотерма растворимости In в теллуриде олова приведена на рис. 4.14. Ориентация области гомогенности SnTe близка к направлению на InTe с некоторым отклонением в сторону Te, т.е. при замещении Sn → In фаза на основе SnTe остается односторонней. Следовательно, основным типом собственных дефектов в SnTe, легированном In, как и в нелегированном SnTe, являются катионные вакансии.

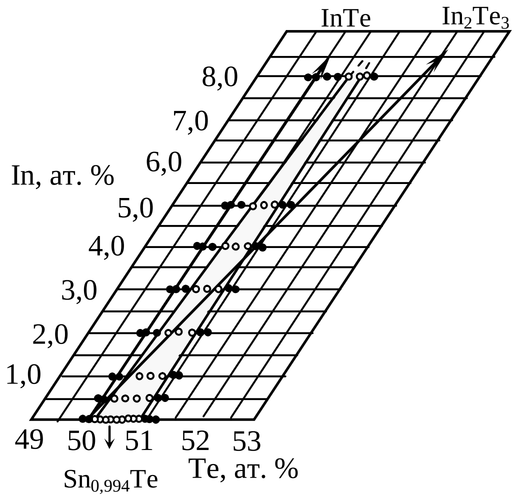


Рис. 4.14. Изотерма растворимости (823 K) в системе Sn–In–Te [348].

В сплавах Sn–In–Te индий проявляет переменную валентность, причем относительное количество атомов In, находящихся в различных зарядовых состояниях, является функцией как концентрации примесных атомов In, так и степени отклонения от стехиометрии легированного SnTe. Анализ зависимостей микротвердости (*H*), концентрации носителей заряда (*p*) и коэффициента термо-э.д.с. (α) от содержания In при фиксированном отклонении от стехиометрии (рис. 4.15) позволяет выделить в пределах области гомогенности SnTe три подобласти: 1) до ~ (0,5 ÷ 1) ат. % In *H* практически не изменяется, *p* растет; 2) в последующей области составов до пересечения соответствующей изоконцентраты Te с разрезом SnTe–In_2Te_3 *H* и α растут, *p* уменьшается; при этом каждый введенный атом In снижает *p* на 1, играя роль донора; 3) в дальнейшем α уменьшается, *p* растет, причем каждый атом In поставляет одну дырку. Таким образом, пересечение изоконцентраты Te с разрезом SnTe–In_2Te_3 сопровождается изменением электрического действия In с донорного на акцепторное, в результате чего на диаграммах состав – свойство (α и *p*) указанному разрезу соответствуют складки с положительной (α) и отрицательной (*p*) кривизной соответственно. Вдоль разрезов SnTe–In_2Te_3 и $Sn_{0,984}Te$–In_2Te_3 за пределами области малых концентраций In (> ~ 1 ат. %) *p* и α практически не изменяются, т.е. In_2Te_3 является нейтральной добавкой, в то время как InTe, вводимый в стехиометрический SnTe, является примесью акцепторного типа [348]. Из приведенных результатов следует, что разрез $SnTe–In_2Te_3$ разграничивает области, в которых валентность, проявляемая In при замещении Sn→In и определяющее его зарядовое состояние (In^{1+} и In^{3+}), различна.

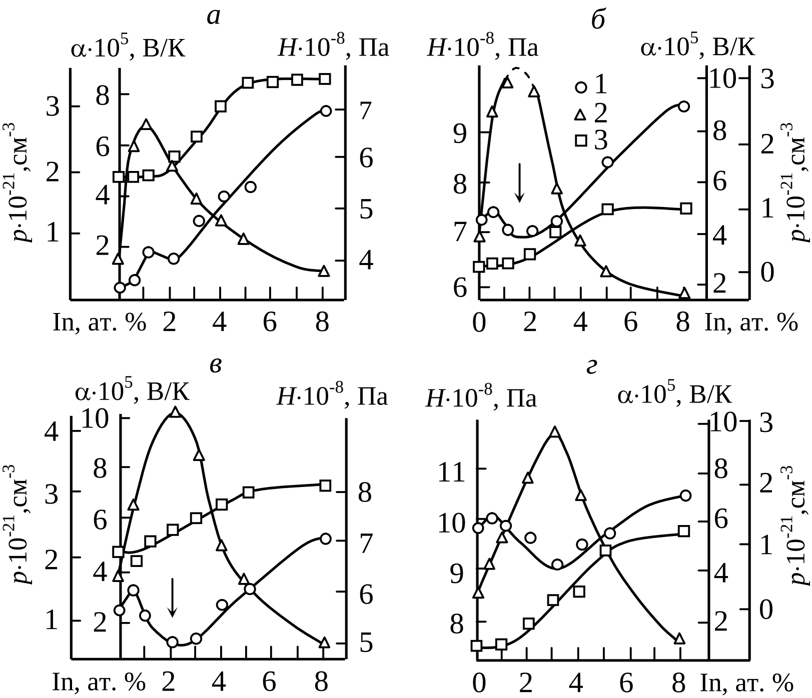


Рис. 4.15. Зависимости концентрации носителей заряда (1), коэффициента термо-э.д.с. (2) и микротвердости (3) от содержания In вдоль изоконцентрат Te: *а* – 50,2; *б* – 50,4; *в* – 50,6; *г* – 50,8 ат. % Te [348].

Впервые диаграмма состояния системы SnTe–Sb построена в [350] по данным термического и микроструктурного анализов. Разрез SnTe–Sb является квазибинарным сечением эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге. Эвтектика лежит при составе 15 мол. % SnTe и температуре 850 K. При 823 K растворимость Sb в SnTe лежит между 1 и 3 мол. %. Дальнейшие исследования твердых растворов на основе SnTe в системе Sn–Sb–Te выполнены в работах [351–354].

Изотерма растворимости сурьмы в монотеллуриде олова представлена на рис. 4.16. Введение Sb приводит к смещению левой и правой границ области гомогенности SnTe в сторону увеличения содержания Te. В результате этого область гомогенности SnTe ориентирована вдоль разреза $Sn_{0,984}Te$–Sb_2Te_3; предельная растворимость Sb ~9 ат. % [351]. По данным [352], растворимость Sb в SnTe достигает ~ 10 мол. % при 823 К. В работе [355] при температуре 78 К исследованы мёссбауэровские эмиссионные спектры ^{119}Sn для образцов SnTe, полученных из расплава, в которые вводилась радиоактивная метка ^{119}Sb. Найдено, что примесные атомы Sb при образовании из расплава кристаллической решетки SnTe могут занимать как позиции Sn, так и позиции Te, причем соотношение между числом атомов в этих позициях сильно зависит от стехиометрии образцов.

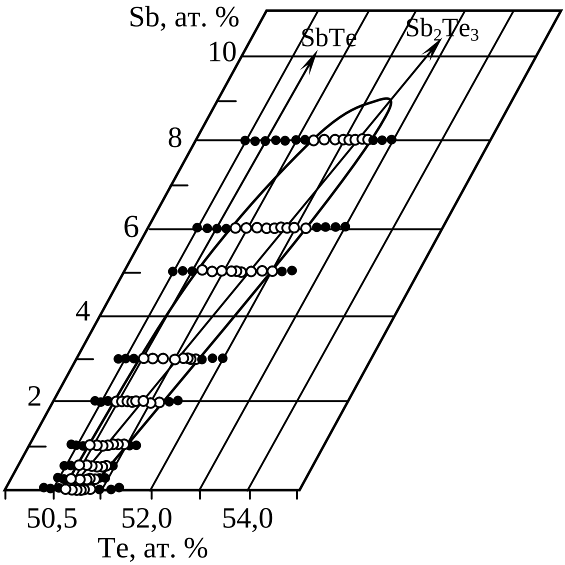


Рис. 4.16. Изотерма растворимости (823 К) в системе Sn–Sb–Te [351].

Рентгенографические исследования твердых растворов на основе SnTe в системе Sn–Sb–Te показали [353], что как увеличение содержания Te при постоянном содержании Sb, так и увеличение содержания Sb при постоянной концентрации Te приводит к увеличению вероятности образования молекулярных комплексов Sb_2Te_3 и при составах, отвечающих разрезу $Sn_{0,984}Te$–Sb_2Te_3, практически все атомы Sb связываются в комплексы Sb_2Te_3, а количество вакансий в матрице отвечает равновесной концентрации вакансий в системе

Sn–Te. После пересечения изоконцентратой указанного разреза новые комплексы не образуются и вводимые вакансии увеличивают дефектность матрицы. Таким образом, в твердых растворах на основе SnTe системы Sn–Sb–Te происходит химическое взаимодействие между атомами Sb и атомами матрицы с образованием комплексов типа Sb_2Te_3.

В твердых растворах на основе SnTe системы Sn–Sb–Te обнаружен немонотонный характер зависимостей микротвердости, холловской концентрации носителей, коэффициента термо-э.д.с. от содержания Te вдоль изоконцентрат Sb [350]. Соответствие особых точек разрезу $Sn_{0,984}Te$–Sb_2Te_3, а не SnTe–Sb_2Te_3, показывает, что не все вакансии в твердом растворе связываются в комплексы Sb_2Te_3: количество электрически активных вакансий, не связанных в комплексы, отвечает «равновесной» концентрации вакансий в системе Sn–Te, т.е. концентрации, которая отвечает максимуму температуры плавления в системе олово–теллур.

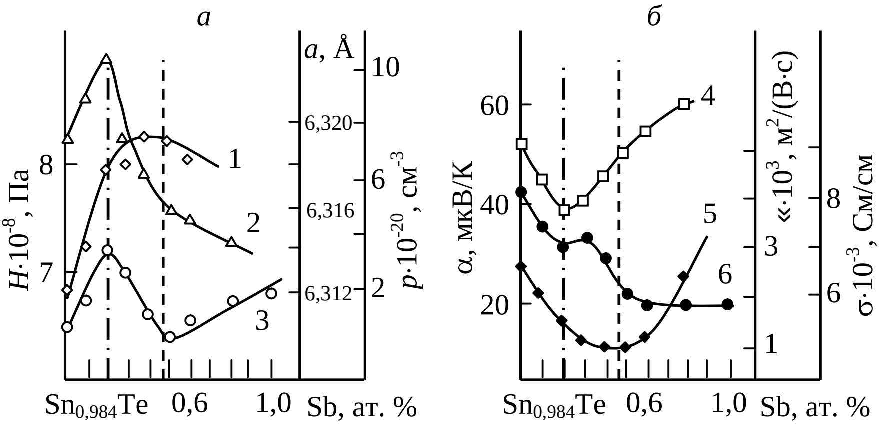


Рис. 4.17. Зависимости параметра элементарной ячейки, микротвердости, концентрации носителей (*а*) и термоэлектрических параметров монотеллурида олова (*б*) от содержания сурьмы (1 – *a*, 2 – *p*, 3 – *H*, 4 – «, 5 – σ, 6 – α; пунктир – граница области гомогенности). [341].

При введении In, Ga и Sb в $Sn_{0,984}Te$ концентрационные зависимости свойств в пределах области твердых растворов носят немонотонный характер (рис. 4.17, 4.18). В интервале малых концентраций примеси (до 0,1 ÷ 0,2 ат. %) *H*, *a* и *p* растут (при введении Ga микротвердость практически не изменяется), μ, $æ_{общ.}$ и $æ_{реш.}$ падают. За пределами указанной области составов наблюдается падение *H* и *p*, рост *a* замедляется, $æ_{реш.}$ и « увеличиваются при введении Ga и Sb и

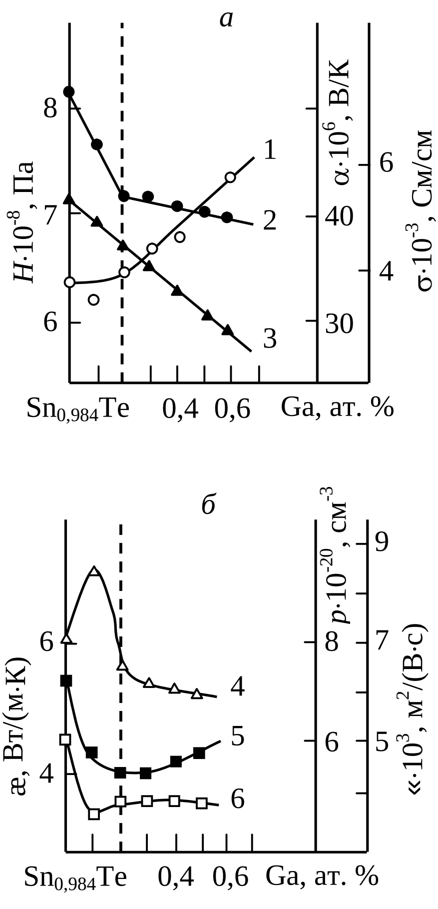


Рис. 4.18. Зависимости микротвердости и термоэлектрических параметров монотеллурида олова от содержания галлия (*а*: 1 – *H*, 2 – σ, 3 – α; *б*: 4 –*p*, 5 – $æ_{общ.}$, 6 – «; пунктир – граница области гомогенности [341].

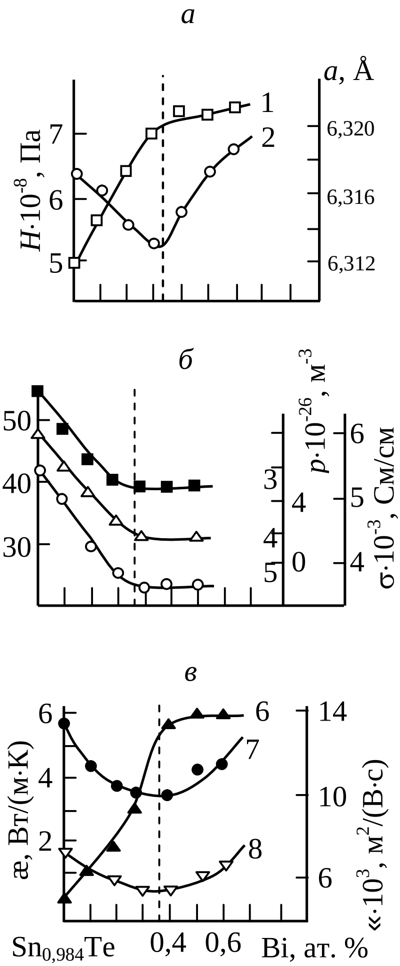


Рис. 4.19. Зависимости параметра элементарной ячейки, микротвердости, концентрации носителей (*а*) и термоэлектрических параметров монотеллурида олова (*б*, *в*) от содержания висмута (1 – *а*, 2 – *H*, 3 – σ, 4 – *p*, 5 – α, 6 – «, 7 – $æ_{общ.}$, 8 – $æ_{реш.}$; пунктир – граница области гомогенности). [341].

незначительно падают при введении In. В результате на концентрационных зависимостях *p* и *H* при введении In и Sb и на концентрационной зависимости *p* при введении Ga наблюдаются максимумы, которым отвечают перегибы на кривых концентрационной зависимости *a*, σ, α, « и æ$_{\text{реш.}}$. Экстремальный характер концентрационной зависимости *p* свидетельствует об изменении электрического действия примеси при увеличении ее концентрации. Вводимые в малых количествах атомы In, Ga и Sb увеличивают *p*, играя роль акцепторной примеси. Последующее увеличение концентрации примеси приводит к смене акцепторного действия донорным. При этом, как видно, акцепторное действие In и Sb сопровождается резкой деформацией кристаллической решетки, снижением « и æ$_{\text{реш.}}$ [341].

При введении Bi все свойства плавно изменяются в пределах области гомогенности: росту *a* и « отвечает падение *p*, σ, α, æ (рис. 4.19). Немонотонный характер изменения как структурных, так и термоэлектрических характеристик с составом в пределах области гомогенности указывает на изменение механизма растворения примеси. Резкое увеличение *H* и *a*, наблюдаемое при малых добавках In и Sb, свидетельствует о значительной деформации кристаллической решетки, а снижение « и æ$_{\text{реш.}}$ – об увеличении рассеяния носителей заряда и фононов на ионах примеси. На основании этого авторы [341] предполагают, что первые порции атомов легирующей добавки входят в кристаллическую решетку SnTe по механизму внедрения, локализуясь в междоузлиях катионной подрешетки – тетраэдрических пустотах плотной упаковки атомов теллура. Такой механизм объясняет значительную деформацию кристаллической решетки, появление искажений, являющихся источниками дополнительного рассеяния электронов и фононов. При введении первых порций Ga образование твердых растворов идет также по типу внедрения, но вследствие малых размеров ионов Ga это не вызывает значительной деформации решетки, и *H* не возрастает, хотя имеет место значительное снижение « и æ$_{\text{реш.}}$.

Характер изменения свойств в области содержания примеси более 0,1 ÷ 0,2 ат. % для In, Ga и Sb и во всем интервале концентраций для Bi свидетельствует о том, что основным механизмом растворения примеси является заполнение катионных вакансий [341]. При локализации атомов примеси в вакансиях вместе с уменьшением концентрации вакансий увеличивается концентрация точечных дефектов нового типа – примесных дефектов замещения. Наблюдаемое при этом снижение *H* показывает, что общий уровень напряжения в решетке, несмотря на появление дефектов нового типа, понижается. Вакансия определяет появление деформаций растяжения возле дефекта; при введении примесного атома, размер которого превышает размер вакансии, эти деформации частично снимаются, даже если размер катиона меньше размера иона олова. При размере катиона, превышающем размер иона олова (случай Bi), возникают деформации сжатия, частично компенсирующие деформации растяжения вблизи других вакансий, и *H* снижается более эффективно.

Заполняя катионные вакансии, все примеси (In, Ga, Bi, Sb) в решетке $Sn_{0,984}Te$ снижают *p*, являясь донорами; число носителей, поставляемых при этом каждым атомом, составляет в среднем 3 [341].

Глава 5

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ВЕЩЕСТВ И ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ ТИПОВ $A^{IV}B^{VI}$ И $A^{IV}B_2^{VI}$

5.1. СИНТЕЗ ВЕЩЕСТВ И ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ ТИПОВ $A^{IV}B^{VI}$ И $A^{IV}B_2^{VI}$

5.1.1. Синтез халькогенидов германия, кремния и олова. Технология полупроводниковых соединений отличается от технологии элементарных полупроводников наличием операции синтеза. Эта операция заключается в создании самого соединения в результате протекания различного рода химических реакций.

Синтез полупроводниковых соединений $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B_2^{VI}$ осуществляют прямыми или косвенными методами. Если используемые для синтеза исходные вещества представляют собой компоненты соединения в элементарной форме, то такой метод синтеза относится к группе прямых. Преимущества этого метода: а) простота достижения стехиометрии в процессе синтеза и отсутствие потерь компонентов; б) несложное аппаратурное оформление; в) отсутствие посторонних веществ и избытка компонентов, что обусловливает высокую чистоту получаемого продукта. При прямом синтезе взаимодействие компонентов протекает по реакциям, носящим диффузионный или кинетический характер. Реакции второго типа, использующие кинетическое взаимодействие исходных компонентов, находят наибольшее применение в технологии полупроводниковых соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B_2^{VI}$. При получении неразлагающихся соединений они осуществляются сплавлением исходных компонентов, а при получении разлагающихся – взаимодействием паров летучего компонента с расплавом нелетучего или паров обоих компонентов.

Согласно [13, 48, 57, 132, 133, 168, 357–363], рассчитанные навески соответствующих элементарных веществ общей массой 25÷30 г загружают в предварительно очищенные химико-термической обработкой цилиндрические кварцевые ампулы длиной

15÷20 см и внутренним диаметром 1,8÷2,2 см. Загруженные ампулы откачивают до остаточного давления ~ 133 Па, запаивают и помещают в электропечь. В связи с тем, что сера и селен имеют высокую летучесть, при синтезе нужно учитывать температурную зависимость упругости их паров во избежание взрыва ампул. С целью установления температур, при которых происходит реакция взаимодействия германия с серой и селеном, авторами [364] произведен дифференциальный термический анализ процесса синтеза. Реакции взаимодействия германия с серой и селеном имеют сложный экзотермический характер. Взаимодействие германия с серой происходит в интервале температур 680÷928 К, а с селеном – 820÷863 К. На основании этих данных и выбирают температурные режимы синтеза моно- и дихалькогенидов германия. При однотемпературном синтезе следует использовать двухстадийную методику. На первой стадии ампулы с навесками нагревают со скоростью 3÷4 К/мин до температуры 820÷850 К с выдержкой при этой температуре 12–15 *ч*, затем температуру ампул повышают со скоростью 2÷3 К/мин до полного плавления навесок. При этой температуре производят выдержку ампулы с расплавом в течение 24 *ч*, с целью обеспечения синтеза и гомогенизации расплава. После чего расплав охлаждают в режиме выключенной печи или производят закалку на воздухе. В процессе синтеза осуществляют вибрационное перемешивание расплава. Использование принудительного вибрационного перемешивания при синтезе халькогенидов кремния, германия и олова в сравнении с традиционным конвективным сплавлением компонентов дает следующие преимущества: отпадает необходимость дробления компонентов перед загрузкой исходной шихты для выращивания монокристаллов, что в свою очередь уменьшает вероятность загрязнения получаемых кристаллов посторонними примесями; улучшается качество синтезированого вещества (отсутствуют непрореагированные компоненты, повышается однородность сплава).

Второй – комбинированный метод, который чаще всего применяют при синтезе бинарных сульфидов и селенидов, состоит в следующем. На первой стадии откачанную и запаянную ампулу с шихтой длиной 20÷22 см помещают в наклонную или вертикальную трубчатую электропечь так, что часть ампулы (3÷5 см) остается на воздухе. Температуру в печи, где находится нижняя часть ампулы с шихтой, поднимают выше температуры плавления синтезируемого вещества. При этом часть паров серы (селена) реагирует с металлом, а часть конденсируется в холодном конце ампулы, но вследствие наклонного ее положения конденсат вновь стекает в зону реакции. По мере прохождения реакции ампула погружается в печь так, что к концу реакции по исчезновении паров серы (селена) вся ампула оказывается внутри печи. На второй стадии печь переводят в вертикальное положение и производят плавку в режиме однотемпературного синтеза.

Группа косвенных методов синтеза охватывает такие методы, в которых хотя бы одно исходное вещество представляет собой химическое соединение, содержащее компонент полупроводникового соединения. Взаимодействие исходных веществ протекает в этом случае по реакциям типа окислительно-восстановительных, замещения, обмена, диспропорционирования и др. Косвенные методы синтеза проводятся, как правило, при температурах, лежащих ниже точки плавления синтезируемого соединения. Рассмотрим примеры получения халькогенидов германия методами косвенного синтеза с использованием химических реакций различного типа [356].

Моносульфид германия получают пропуская газообразный H_2S через слабо подкисленные растворы солей двухвалентного германия, например, по реакции:

$$GeCl_2 + H_2S \leftrightarrows GeS + 2HCl. \qquad (5.1)$$

Под действием серы моногерманий при нагревании превращается в дисульфид германия GeS_2:

$$GeH_4 + 4S \leftrightarrows GeS_2 + 2H_2S. \qquad (5.2)$$

Дисульфид германия получают также пропуская сероводород через кислый раствор ($pH < 2$) какой-либо соли четырехвалентного германия или подкисляя растворы тиогерманатов щелочных металлов. Синтез можно проводить и сухим путем, нагревая GeO_2 в потоке H_2S до 1070 K:

$$GeCl_4 + 2H_2S = GeS_2 + 4HCl;$$
$$K_2GeO_3 + 2H_2S + 2HCl = GeS_2 + 2KCl + 3H_2O; \qquad (5.3)$$
$$GeO_2 + 2H_2S \leftrightarrows GeS_2 + 2H_2O.$$

GeS_2 – белый кристаллический порошок с плотностью 3,03 г/см^3. Он мало растворим в воде и медленно гидролизируется. При сильном нагревании возгоняется, нагреванием на воздухе может быть переведен в GeO_2 и SO_2. Водородом в интервале температур 720÷750 K восстанавливается до GeS. При нагревании GeS_2 с кристаллическим германием в потоке CO_2 образуется GeS. Нагревание GeS_2 с HNO_3 или H_2SO_4 приводит к замене серы на кислород и превращению в двуокись GeO_2. Дисульфид германия легко растворяется в аммиаке, сульфиде аммония, сульфидах и полисульфидах щелочных металлов.

Моносульфид олова получают нагреванием металлического олова в токе H_2S или с пентасульфидом олова, а также взаимодействием серы с расплавленным $SnCl_2$:

$$Sn + H_2S = SnS + H_2. \quad (5.4)$$

Пропуская газообразный H_2S через слегка подкисленные растворы солей двухвалентного олова в отсутствие воздуха, осаждают моносульфид олова:

$$SnCl_2 + H_2S \leftrightarrows SnS + 2HCl. \quad (5.5)$$

Моносульфид олова разлагается при нагревании в вакууме на SnS_2 и Sn, трудно растворяется в воде, аммиаке, карбонате и сульфиде аммония, в разбавленных растворах сульфидов щелочных металлов, однако хорошо растворяется в концентрированных кислотах (например, в HCl), в желтом полусульфиде аммония и в концентрированных щелочах и сульфидах щелочных металлов (в присутствии кислорода).

Дисульфид олова получают нагреванием металлического олова или двуокиси олова с серой в присутствии хлорида аммония. Амальгаму олова готовят, смешивая 12 вес. *ч.* порошка металлического олова с 6 вес. *ч.* ртути в фарфоровой ступке под тягой.

Если пропускать H_2S через кислый (2,28 н. HCl pH ~ 0,5) раствор $SnCl_4$ или через водную суспензию кислоты $H_2[Sn(OH)_6]$, то образуется дигидрат дисульфида олова $SnS_2 \cdot 2H_2O \cdot OH$. Он образуется также при подкислении водного раствора тиостаната. Нагреванием до 310 K дигидрат можно перевести в $Sn_2S_2 \cdot H_2O$, а до 1000–1020 K в токе H_2S – в кристаллическую золотистую модификацию.

$$\begin{gathered} H_2[SnCl_6] + 2H_2S \leftrightarrows SnS_2 + 6HCl; \\ H_2[Sn(OH)_6] + 2H_2S \leftrightarrows SnS_2 + 6H_2O; \\ (NH_4)_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2 + 2NH_4Cl + H_2S; \\ Na_2SnS_3 + H_2SO_4 = SnS_2 + Na_2SO_4 + H_2S. \end{gathered} \quad (5.6)$$

Дисульфид олова трудно растворяется в воде, карбонате аммония и разбавленных кислотах. При нагревании SnS_2 вступает в химическое взаимодействие с хлором и йодом, образуя хлоро- и йодосульфиды олова $SnS_2 \cdot SnCl_4$ и $SnS_2 \cdot SnI_4$. Если сжигать SnS_2 на воздухе, образуется SnO_2 и SO_2.

Соединение SnS_2 растворяется в концентрированной HCl, в царской водке, щелочах, концентрированном NH_4OH, в селенидах щелочных металлов, в моно- и полисульфидах щелочных металлов:

$$\begin{gathered} SnS_2 + 4HCl \leftrightarrows SnCl_4 + 2H_2S; \\ 3SnS_2 + 6KOH = 2K_2SnS_3 + K_2[Sn(OH)_6]; \end{gathered} \quad (5.7)$$

$$SnS_2 + Na_2S(\text{или } Na_2Se) = Na_2SnS_3\ (\text{или } Na_2SnSe_3);$$
$$SnS_2 + 2Na_2S = Na_4SnS_4.$$

5.1.2. Получение монокристаллов из расплавов. Существование множества полиморфных и политипных форм халькогенидов кремния, германия и олова – одна из основных причин технологических трудностей выращивания монокристаллов этих соединений. Для выращивания монокристаллов используют самые разнообразные методы, что обусловлено, с одной стороны, многообразием физико-химических свойств самих полупроводниковых веществ, а с другой – конкретной задачей получения материалов с заданными характеристиками.

Методы выращивания монокристаллов обычно классифицируются по двум основным признакам:

1) фазовому состоянию и компонентному составу исходной среды;
2) характеру и заданию движущей силы.

Согласно первому принципу различают следующие группы методов:

- выращивание из стехиометрических расплавов;
- выращивание из растворов;
- выращивание из газовой фазы.

Классификация методов в пределах этих основных групп осуществляется по характеру движущей силы, т.е. по второму признаку. Движущей силой процесса роста являются градиенты температур, давлений, концентраций или химических потенциалов. Поэтому любой из известных методов выращивания монокристаллов прежде всего основан на поддержании в процессе роста оптимального значения градиента одного из этих параметров – обычно температуры.

Рассмотрим основные принципы методов выращивания слоистых кристаллов халькогенидов IV группы из расплава и газовой фазы. Выращивание кристаллов определяется условиями фазовых переходов, обеспечивающими получение монокристаллов с заданным составом и свойствами.

Метод Бриджмена-Стокбаргера. Однофазные монокристаллические слитки соединений $A^{IV}B^{VI}$ получают направленной кристаллизацией, путем опускания ампулы с расплавом в «холодную» зону трубчатой вертикальной печи. Этот метод привлекает относительной простотой и возможностью получать относительно большие кристаллы. Для выращивания монокристаллов этим методом используют вертикальные ростовые печи, состоящие из двух независимых зон, что позволяет изменять продольный температурный градиент в необходимых пределах и проводить отжиг в наиболее приемлемых условиях. Для перемещения фронта кристаллизации применяют специальный подъемный механизм, позволяющий перемещать печи или ампулу с веществом. В качестве ростовых контейнеров используют кварцевые ампулы с коническим дном или удлинением в нижней части ее в виде капилляра диаметром 2÷3 мм и длиной 10÷15 мм (рис. 5.1, *а*).

Кварцевая ампула, содержащая исходное вещество, припаивается верхним концом к кварцевому суппорту и помещается в верхнюю высокотемпературную зону печи. После расплавления вещества в кварцевой ампуле и небольшой выдержке включается механизм перемещения суппорта и ампула постепенно входит в низкотемпературную зону. Для устранения конвекции и радиации в пространстве печи, а также для достижения более резкого изменения градиента температуры, зоны печи должны быть разделены диафрагмой. Электропитание печей должно быть стабилизировано. Во многих случаях этого оказывается достаточно для поддержания температурного режима. Колебания подводимой мощности повышают или понижают температуру в обеих печах, вследствие чего изменяется скорость роста кристаллов. Это может вызывать образование кристаллографических несовершенств и неоднородностей по составу, в особенности при выращивании смешанных или легированных кристаллов. Поэтому для выращивания более совершенных кристаллов нужно тщательно регулировать температуру. Поскольку движущей силой процесса роста кристалла по этому методу является температурный градиент на границе раздела фаз, то величина и форма этого градиента определяет скорость и положение фронта кристаллизации. Если фронт кристаллизации вогнутый (например, при слишком быстром опускании ампулы), то охлаждение через боковую поверхность приводит к образованию случайных зародышей, и слиток получается поликристаллическим.

Изучение формы фронта кристаллизации при выращивании кристаллов $Sn_xPb_{1-x}Te$ методом вертикальной направленной кристаллизации проведено авторами [371]. Кристаллы твердых растворов диаметром 16 мм выращивали в кварцевых ампулах со скоростью 3 мм/*ч* после гомогенизирующей выдержки расплава при 1273 K в течение 18 *ч*. Для выявления формы фронта кристаллизации ампулы с растущим кристаллом закаливали в воду. Фронт кристаллизации

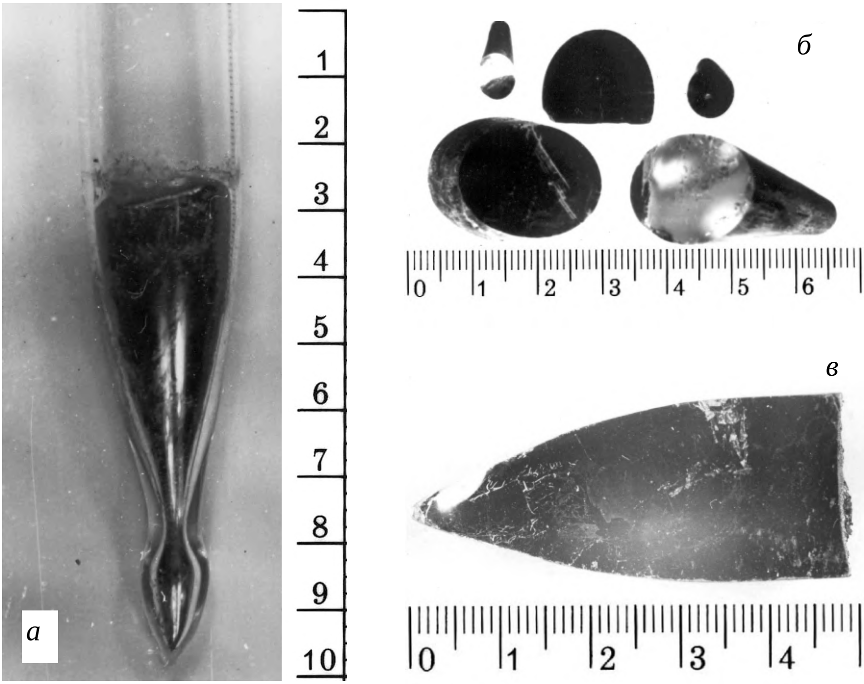


Рис. 5.1. Общий вид (*а*) и естественные сколы (*б*, *в*) монокристаллов GeS (*а*, *б*) и $GeSe_2$ (*в*), полученных методом Бриджмена-Стокбаргера [13].

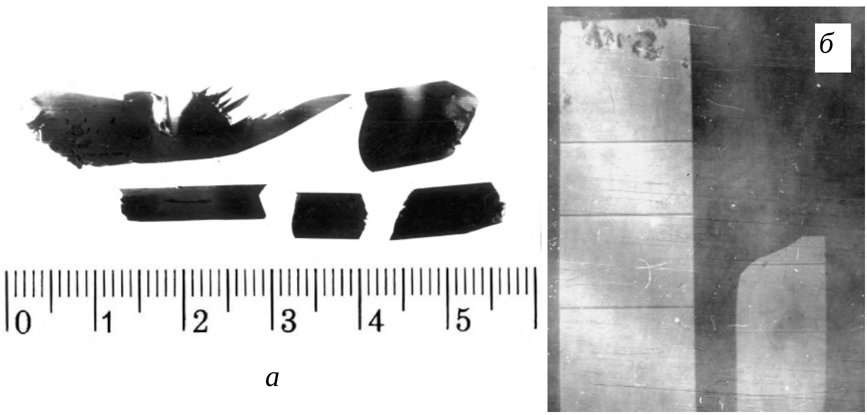


Рис. 5.2. Различные формы кристаллизации GeS и GeSe, полученных из газовой фазы: [13]. *а* – пластинчатая, *б* – ленточная.

Таблица 5.1. Условия выращивания кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B_2^{VI}$ из расплава

Соединение	Метод выращивания	Температура расплава, K	Градиент температуры ΔT, K/*см*	Скорость протяжки ампулы, *см/ч*	Форма кристаллов	Размеры кристаллов, *мм*	Литература
GeS	Бриджмена	980	20÷30	0,015÷0,02	цилиндр	Диаметр – 12÷15, длина – 40÷50	[13]
α-GeS_2	Бриджмена	1150	30÷60	0,015÷0,02	цилиндр	Диаметр – 12÷15, длина – 30÷40	[133, 366]
$GeSe_2$	Бриджмена	1080	10÷40	0,01÷0,05	цилиндр	Диаметр – 15, длина – 50÷60	[360, 365]
Si_2Te_3	Бриджмена		50	0,3	цилиндр	Диаметр – 20	[129]
4*H*-SnS_2	Бриджмена			0,02÷0,08	цилиндр		[367]
2*H*-$SnSe_2$	Бриджмена		180	0,2	цилиндр	Диаметр – 10, длина – 20÷30	[164]
$Sn_xPb_{1-x}Te$	Бриджмена		12	0,12	цилиндр	Диаметр – 10, длина – 70÷80	[411]
$Sn_xPb_{1-x}Te$	Бриджмена		3,5	0,04	цилиндр	Диаметр – 16	[370]
$PbGeS_3$	Бриджмена	900÷910	20÷60	0,014÷0,04	цилиндр	Диаметр – 15÷20, длина – 60÷70	[275, 385]
Pb_2GeS_4	Бриджмена	930÷940		0,014÷0,04	цилиндр	Диаметр – 15÷20, длина – 60÷70	[275]

Продолжение таблицы 5.1

Соединение	Метод выращивания	Атмосфера, флюс	Температура расплава, К	Скорость вытягивания, *мм/ч*	Скорость вращения, об/*мин.*	Форма кристалла	Размеры, *мм* Вес, *г*	Литература
GeTe	Чохральского	инертный газ, 13 атм.; B_2O_3				цилиндр	Диаметр – 25, длина – 70, вес – 125÷150	[374]
GeTe	Чохральского	Ar или He 3 атм.	998	25÷75	15	цилиндр	Диаметр – 9,5, длина – 150, вес – 200	[377]
SnTe	Чохральского	He, 300 мм.рт.ст. B_2O_3		30	15	цилиндр	Диаметр – 20÷22, длина – 40	[373]
SnTe	Чохральского	Ar или He, 3 атм.	1078	25÷75	15	цилиндр	Диаметр – 9,5, длина – 150, вес – 200	[377]
PbTe	Чохральского	N_2, 1 атм.; B_2O_3					Диаметр – 25, длина – 75.	[378]
$GeSe_2$	Чохральского	вакуум, B_2O_3	1013	10	13	пластины	10×8×0,2	[372]
$Sn_xPb_{1-x}Te$	Чохральского	Ar, 0,7 атм., B_2O_3		0,8÷3,0	20	цилиндр	Диаметр – 18, длина – 200, вес – 300	[412]
$Sn_xPb_{1-x}Te$	Чохральского	B_2O_3		0,01÷0,1		цилиндр		[370]

выявляли на продольных сечениях слитков с помощью электрохимического травления. Изменение состава вблизи фронта кристаллизации определяли с помощью электронно-зондового микроанализа. Использованная конструкция печи позволяла изменять форму фронта кристаллизации от вогнутого к выпуклому. Толщина граничного диффузионного слоя у поверхности фронта кристаллизации составляла 40÷90 мкм. Небольшая толщина диффузионного слоя свидетельствует о сильном конвективном перемешивании расплава при градиентах температуры вблизи фронта кристаллизации в диапазоне 22÷55 К/см.

Многочисленные исследования [13, 129, 360, 363–371] показали, что для выращивания крупных монокристаллов GeS, GeSe, GeS_2, $GeSe_2$, Si_2Te_3, $PbGeS_3$ и Pb_2GeS_4 наиболее оптимальными условиями являются: скорость перемещения фронта кристаллизации 0,01÷0,02 мм/*ч*, градиент температуры в зоне кристаллизации 3÷5 К/мм (табл. 5.1). Использование таких малых скоростей перемещения ампулы обеспечивает полноту протекания перитектической реакции даже в случае получения монокристаллов, инконгруэнтно плавящихся соединений, например, GeSe. Общий вид кристаллов GeS и $GeSe_2$, полученных методом Бриджмена-Стокбаргера, представлен на рис. 5.1.

Кристаллы монохалькогенидов германия и олова, полученные из стехиометрического расплава и легированные различными примесями, обладают дырочной проводимостью [13, 359]. Лишь в единственной работе [335] показано, что при введении в расплав SnSe сурьмы удается получить образцы *n*-типа проводимости.

Изменяя форму конца ампул, в которых выращивают монокристаллы SnS_2 методом Бриджмена со скоростью 0,02÷0,08 см/*ч*, можно получать кристаллы различной ориентации: от ***c***-оси, перпендикулярной направлению роста (при ровном капиллярном конце), до ***c***-оси, параллельной этому направлению (при плоском дне ампулы) [367]. При других формах ампулы получаются промежуточные ориентации. Тип упаковки слоевых пакетов – S–Sn–S – при росте из расплава зависит от направления оси ***c***. В кристаллах с осью ***c***, перпендикулярной направлению роста, упаковка слоев соответствует 4*H*-политипу, параллельной этому направлению – упаковка более высоких порядков, при промежуточных направлениях – тип упаковки зависит от скорости роста.

Сравнительно редко для получения монокристаллов халькогенидов IV группы применяется метод вытягивания из расплава по Чохральскому [372–378], схема которого приведена на рис. 5.3. Основной трудностью является обеспечение сохранения стехиометрии расплава при высокой упругости паров халькогенида и сравнительно большом свободном объеме. Для предотвращения испарения расплава в методе Чохральского создают избыточное давление с помощью инертного газа. В качестве флюса используют B_2O_3 (в виде слоя на поверхности расплава), который обладает инертностью по отношению к расплаву и достаточно низкими температурой плавления, удельным весом и упругостью пара.

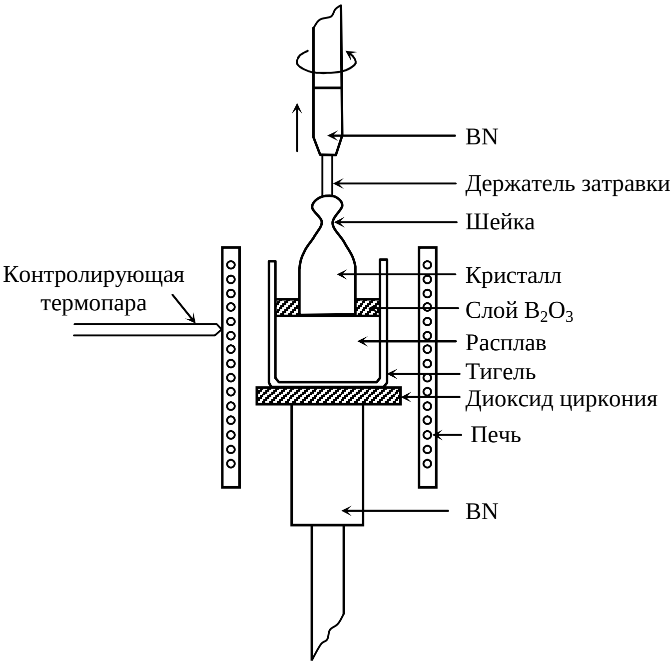


Рис. 5.3. Схема выращивания кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ методом Чохральского [374].

Авторы [370, 371] использовали метод капиллярной затравки при вытягивании кристаллов PbTe и твердых растворов $Sn_xPb_{1-x}Te$ из расплава. Сущность способа заключается в том, что при выращивании кристаллов методом Чохральского в расплав погружают конец тонкого капилляра, в который внедряется часть расплава. Образующаяся после затвердевания последнего булька служит в дальнейшем затравкой. Необходимым условием применения данного метода является химическая инертность материала капилляра к расплаву и атмосфере, в которой проводится выращивание. Этим условием при выращивании кристаллов SnTe, PbTe и $Sn_xPb_{1-x}Te$ удовлетворяют Ta и Ta–Nb – капилляры. Авторами обсуждаются особенности роста затравки в начальный период процесса, обусловленные местным искажением теплового поля капилляром вблизи поверхности расплава. Этот способ эффективен при выращивании соединений, для которых трудно получить качественные затравочные кристаллы, особенно для твердых растворов. Методом Чохральського получены монокристаллы $Sn_xPb_{1-x}Te$ состава $x = 0,25$ весом до 70 г, длиной до 100 мм и диаметром до 15 мм, *p*-типа проводимости, с концентрацией основных носителей ~ $(1\div5)\cdot10^{19}$ $см^{-3}$. Плотность ямок травления в полученных монокристаллах увеличивалась от $4\cdot10^4$ $см^{-2}$ в шейке затравки до 10^6 $см^{-2}$ в нижней части слитка.

К недостаткам метода выращивания кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B_2^{VI}$ из расплава следует отнести: малую скорость этого процесса, необходимость применения высоких температур, приводящих к повышенным концентрациям дефектов (вакансий и дислокаций) в кристаллах, факт локализации в кристалле всех примесей, содержащихся в исходных веществах. Поэтому при разработке технологии выращивания кристаллов типа $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B_2^{VI}$ различными авторами большое внимание уделялось методам получения их из газовой фазы.

5.1.3. Получение монокристаллов из газовой фазы. Выращивание кристаллов из газовой фазы можно проводить при значительно более низких температурах, существенно ниже температуры плавления вещества. Это означает, что концентрацию вакансий и дислокаций в кристалле можно свести к минимуму (концентрация вакансий экспоненциально зависит от температуры). Помимо этого, методы низкотемпературной кристаллизации становятся наиболее приемлемыми при получении кристаллов веществ, плавящихся инконгруэнтно, а также веществ, склонных к полиморфизму, когда необходимо получать кристаллы низкотемпературной полиморфной модификации. Еще одно обстоятельство, благоприятствующее выбору газового метода получения монокристаллов халькогенидов IV группы, связано с тем, что они имеют достаточно высокие давления паров, благодаря чему массоперенос через газовую фазу легко осуществим.

Выращивание кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B_2^{VI}$ из газовой фазы осуществляют несколькими методами, которые условно можно объединить в две группы: методы, основанные на чисто физической конденсации, и методы, предполагающие участие химической реакции, продуктом которой является кристаллизуемое вещество. В первой группе важнейшим является метод, основанный на процессе сублимации–конденсации, а вторая группа основана на методах химического синтеза в зоне кристаллизации за счет разложения (или восстановления) газообразных химических соединений и химического транспорта.

Метод сублимации-конденсации. Выращивание кристаллов халькогенидов IVA подгруппы методом сублимации-конденсации проводят в замкнутых или проточных системах [357–362, 379–386]. Замкнутая система проще всего может быть создана в отпаянной кварцевой ампуле. Исходным сырьем в этом методе служат поликристаллические слитки соединений $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B_2^{VI}$. Метод сублимации может быть осуществлен в двух различных вариантах. При статическом методе исходное поликристалличесое вещество сублимирует в запаянной кварцевой ампуле, предварительно откачанной или заполненной инертным газом. В зависимости от газовой среды массопередача в замкнутых системах осуществляется молекулярными пучками (в вакууме) либо молекулярной или конвективной диффузией.

Для выращивания халькогенидов германия и олова по методу статической сублимации запаянную ампулу с поликристаллическим веществом помещают в горизонтальную двухзонную печь. Сначала нагревают обе зоны печи до одинаковой температуры на 30÷40 K ниже температуры плавления вещества, при этом устанавливается давление насыщенных паров, соответствующее этой температуре. Затем температуру второй зоны печи, где находится пустая часть ампулы, понижают до более низкой температуры ($T_{конд.}$). Вследствие разности давления пара происходит транспортировка исходного соединения из горячей зоны в холодную, где оно и конденсируется в виде монокристаллов. Установлено, что при кристаллизации, как фазовом превращении, новая фаза образуется не сразу по достижении термодинамического равновесия (насыщения), а лишь в системах с пересыщением. В статическом методе получения кристаллов посредством сублимации (возгонки) пересыщение создается разницей температур (ΔT) между зонами испарения и конденсации (значения $T_{исп.}$ и $T_{конд.}$ указаны в табл. 5.2). Необходимо отметить, что

Таблица 5.2. Условия выращивания кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B_2^{VI}$ из газовой фазы

Соединение	Метод выращивания	Температура в зоне испарения, К	Температура в зоне конденсации, К	Продолжительность роста, *ч*	Форма кристаллов	Размеры кристаллов, *мм*	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8
GeS	Статическая сублимация	860÷880	770÷790	20÷24	пластины, ленты	до 20×15×0,2	[358, 363]
GeS:In	Статическая сублимация	900÷910	810÷820	8÷10	иголки	длина – 10÷30, толщина – 0,005÷0,01	[438]
GeSe	Статическая сублимация	970÷980 960	810÷820 910	20÷24 48	пластины, ленты	до 20×15×0,2	[13] [381]
GeSe	Статическая сублимация	градиент T 0,6÷2 К/*см*	923÷928		пластины	10×6×4	[57]
GeTe	Статическая сублимация	970	870		призмы	длина граней до 6 мм	[384]
SnS	Статическая сублимация	1100÷1110	1010÷1020	20÷24	пластины	до 8×6×0,2	[13]
SnSe	Статическая сублимация	1100÷1110	1040÷1050	20÷24	пластины	до 8×6×0,2	[13]

1	2	3	4	5	6	7	8
PbTe	Статическая сублимация	1140÷1240	990÷1180	40÷70	були	вес до 80 г	[415]
2*H*-SnS_2	Статическая сублимация	1070÷1085 873	950÷1020 773	17÷20 500	пластины	до 10×10×0,1	[168, 361] [386]
SnSSe	Статическая сублимация	873	773		пластины	до 10×10×0,1	[386, 418]
2*H*-$SnSe_2$	Статическая сублимация	773÷1023 973	773÷873 773	50÷100	пластины	10×10×0,1	[386] [418]
β-GeS_2	Статическая сублимация	1073 943	873 813		пластины	6×6×0,4	[135] [364]
β-$GeSe_2$	Статическая сублимация	900÷970	850÷900	24÷36	пластины	15×10×0,2	[132, 360]
β-$GeSe_2$	Статическая сублимация	973	873	24	пластины	10×10×0,1	[364]
Si_2Te_3	Статическая сублимация	1103	1023÷1073	70÷80	пластины	диаметр – 20, толщина – 0,2	[129, 144]
GeS_xSe_{1-x}	Статическая сублимация	860÷880	760÷780	24	пластины	20×15×0,2	[13, 205]

для горизонтально расположенной ампулы обеспечить резкую границу между зоной испарения и конденсации практически очень трудно. Поэтому по мере удаления от зоны испарения степень пересыщения пара непрерывно возрастает. Таким образом, в горизонтальной ампуле имеются отдельные, пространственно разделенные зоны, в которых пересыщение имеет различную величину. Поэтому образование или отдельных зародышей, или их конгломерата происходит в различных участках ампулы. При выращивании монокристаллов халькогенидов Ge и Sn методом статической сублимации в отсутствие затравок, т.е. в условиях спонтанной кристаллизации, в зависимости от условий кристаллизации (пересыщения, примесей, газодинамики) образуются пластинчатые и ленточные кристаллы (рис. 5.2) или поликристаллические сростки, а также различные политипы. Это связано с тем, что в условиях массовой кристаллизации невозможно строго контролировать условия роста и морфологию индивидуальных кристаллов, а отсюда – большие различия одновременно выросших кристаллов по геометрическим размерам, по степени совершенства структуры, а также по содержанию примесей.

Динамический вариант сублимации осуществляется обычно в большой кварцевой трубе, внутри которой в соответствующей зоне температур помещают лодочку с исходным порошкообразным веществом, перемещение паров вещества из зоны испарения в зону кристаллизации производится здесь не только в результате диффузии, как в случае статистического метода, но главным образом с помощью транспортирующего газа, который пропускают вдоль кварцевой трубы в течение всего процесса кристаллизации. В качестве транспортирующего агента обычно используют инертные газы (аргон, гелий и азот).

Основной недостаток выращивания слоистых монокристаллов типа $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B_2^{VI}$ методом сублимации состоит в том, что размеры получаемых кристаллов с точки зрения их промышленного использования невелики. Это обусловлено малыми скоростями роста кристаллов из газовой фазы (десятые-сотые доли миллиметра в час), трудностями управления процессом зарождения кристаллов (особенно при спонтанной массовой кристаллизации), сложностями стабилизации условий выращивания в течение длительного времени и др. Однако достоинствами этого метода является возможность вести процесс ниже температуры плавления (ввиду высокой упругости пара твердых соединений), в процессе перекристаллизации происходит очень эффективная очистка и, кроме того, удается получить бездислокационные кристаллы.

Метод химических транспортных реакций. Методы кристаллизации с участием химической реакции (методы химического транспорта и разложения или восстановления химических соединений) применяют для выращивания кристаллов веществ с малой величиной давления собственных паров ниже температуры плавления или веществ, существенно нарушающих свою стехиометрию в процессе сублимации. Выращивание кристаллов методом химического транспорта производят в замкнутых системах; методом разложения (или восстановления) газообразных химических соединений – в проточных системах.

Преимуществом метода химических транспортных реакций (ХТР) перед другими методами получения монокристаллов $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B_2^{VI}$ из газовой фазы является возможность использования более низких температур роста. Это позволяет получать более совершенные и близкие к стехиометрии кристаллы, а также дает возможность синтеза кристаллов низкотемпературных модификаций.

Существуют два способа перемещения газообразной фазы в химических транспортных реакциях: способ потока и способ диффузии или конвекции. При выращивании кристаллов в закрытой системе (запаянная с обоих концов кварцевая ампула длиной 16÷20 см и диаметром 2,0÷2,2 см) используется естественный гидродинамический режим (диффузия и конвекция). В качестве реагента-носителя чаще всего используют йод. Так как с увеличением давления скорость роста кристаллов уменьшается, то для достаточно производительного процесса кристаллизации большое количество транспортирующего агента не требуется. Обычно в ампулу добавляют йод в количестве не более 1 мг/см^3.

В работе [390] детально исследован массоперенос в закрытой системе $GeSe–GeI_4$ (кварцевая ампула диаметром 15 и длиной 150 мм) при температуре в зонах испарения и конденсации 793 и 693 К соответственно. Проведенные термодинамические расчеты парциального давления паров GeSe, GeI_2, GeI_4, I, I_2, Se_n (n = 1÷8) показали, что в условиях эксперимента массоперенос осуществляется за счет взаимодействия твердого GeSe с газообразным GeI_4 и образования газообразного GeI_2 и Se_2 с диффузией GeI_2 (химический транспорт) и GeSe (сублимация) через газовую фазу. Сказанное можно выразить с помощью химических реакций.

Учитывая, что диспропорционирование дийодида германия происходит согласно реакции:

$$\text{Ge (тв)} + \text{GeI}_4\text{ (г)} = 2\text{GeI}_2\text{ (г)}, \qquad (5.8)$$

аналогичная реакция имеет место в транспорте халькогенидов Ge и Sn. С учетом реакции (5.8) перенос монохалькогенидов Ge в двух-температурной печи можно представить следующим образом:

$$\text{GeX(тв)} + \text{GeI}_4\text{ (г)} \Leftrightarrow 2\text{GeI}_2\text{ (г)} + \frac{1}{2}\text{X}_2\text{ (г)}. \qquad (5.9)$$

В высокотемпературной области реакция происходит слева направо, и газообразные продукты реакции диффундируют в низко-температурную зону, где происходит обратная реакция с образованием монокристаллов GeX.

Результаты масс-спектроскопического исследования системы $GeSe:GeI_4$ [393] показали, что реакция:

$$\text{GeSe}_2\text{ (тв)} = \text{GeSe (г)} + 1/2\text{Se (г)}, \qquad (5.10)$$

понижающая концентрацию Se_2(г), которой раньше пренебрегали, имеет большое значение, т.к. сублимация–конденсация GeSe является определяющим транспортным механизмом. При общем давлении ~ 1 атм. концентрации других Ge–Se–I компонентов пара становятся соизмеримыми с концентрацией GeSe (г).

Изучение скорости переноса GeSe в закрытой газотранспортной системе $GeSe–GeI_4$ при температуре в зоне испарения 793 K и в зоне конденсации 693 K от давления инертного газа в интервале от 0 до 15 атм. показало, что при малых давлениях исходных компонентов процесс протекает в диффузионной области, а с увеличением давления и введением инертного газа значительную роль начинает играть конвекция [390]. Толщина диффузионного слоя уменьшается с ростом давления инертного газа. По результатам изучения морфологии кристаллов GeSe в зависимости от условий выращивания установлено, что в диффузионном режиме вырастают гладкие пластинки (010) с правильной огранкой, а переход к диффузионно-конвективному режиму приводит к росту дендритов с шероховатой поверхностью [388].

Перенос дихалькогенидов германия, согласно [387], наилучше описывается двумя отдельными реакциями. В области источника (горячая зона)

$$\text{GeSe}_2\text{ (тв)} + 2\text{I}_2\text{ (г)} = \text{GeI}_4\text{ (г)} + \text{Se}_2\text{ (г)}, \qquad (5.11)$$

области конденсации (холодная зона)

$$GeI_2 (г) + Se_2 (г) = GeSe_2 (тв) + I_2 (г). \qquad (5.12)$$

Это означает, что GeI_4 (г) при высоких температурах разлагается на GeI_2 (г) и I_2 (г). Йод снова участвует в этом процессе по реакции (5.11).

Систематическое исследование скорости и механизма массопереноса SnS_2 при использовании в качестве транспортирующих агентов SnI_4 и элементарного йода выполнено в [392]. Транспорт SnS_2 проводили в запаянных кварцевых ампулах в горизонтальной двухзонной печи. Идентификацию исходного материала и продуктов транспорта производили методом рентгеновской дифракции. Количество материала источника составляло ~ 500 г, количество транспортного агента менялось от 0,01 мг до 1 г для SnI_4 и от 0,4 до 190 мг для йода, время транспорта 3÷115 *ч*. Определены равновесные парциальные давления составляющих газовой фазы для температур источника и конденсации, скорости транспорта в зависимости от начального давления транспортного агента при различных температурных градиентах: 648÷723, 798÷723, 923÷823 K. В первом случае при использовании в качестве транспортирующего агента SnI_4 наблюдался как прямой, так и обратный транспорт, а при более высоких температурах – только прямой транспорт. При использовании в качестве транспортирующего агента йода при температурном градиенте 648÷732 K обратный транспорт наблюдался при давлении 0,3÷150 кПа.

С помощью термодинамических расчетов для этих систем получены парциальные давления основных компонентов газа SnI_4, SnI_2, I_2, I, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6, S_7 и S_8 и по этим данным записаны основные транспортные реакции, согласующиеся с наблюдаемым общим направлением транспорта. На основании гипотетического давления P^* SnS_2, определенного как «растворимость» SnS_2 в газовой фазе, введена величина $\Delta P^* = P^*(SnS_2)_{T_1} - P^*(SnS_2)_{T_2}$, где $T_2 > T_1$. В отсутствие кинетических ограничений при положительном значении ΔP^* преобладает прямой транспорт, при отрицательных – обратный. Наличие прямого и обратного транспорта указывает на существование температуры инверсии, при которой растворимость твердой фазы минимальна.

На примере кристаллизации слоистого соединения SnS_2 методом ХТР показано влияние периодических колебаний температуры в зоне конденсации на процесс роста [422]. Исследование зависимости скорости роста, размеров и выхода кристаллов от длительности опытов и периода осцилляций температуры роста показало, что если в процессе роста кристаллов SnS_2 в заполненной ампуле методом ХТР в парах йода в зоне конденсации осуществлять периодическое повышение температуры, то в 5 раз увеличиваются размеры (до 45×20×0,2 мм) выросших кристаллов. При наличии флуктуаций температуры имеет место предпочтительное испарение небольших зародышей, что приводит к ускоренному разрастанию больших кристаллов за счет меньших. При определении длительности циклов нагрева и охлаждения необходимо делать допуск на тепловую инерцию печи. Длительность каждого цикла должна быть достаточной для прохождения заметного роста кристаллов. Лучший результат достигается при больших значениях положительных температурных осцилляций, а амплитуда колебания температуры должна быть по возможности близка к используемому температурному градиенту.

Обзор экспериментальных и теоретических данных, по изучению химического газового переноса систем SnS_2–SnI_4, SnS_2–I_2, GeSe–GeI_4, GeSe–Xe, проводимых на Земле и в условиях микрогравитации во время полетов на Скайлэбе, Союз-Аполлоне и Шатлле, где массоперенос ограничен диффузией, содержится в [394]. В космических условиях значительно улучшается морфология кристаллов GeSe при выращивании в системе GeSe–Xe как методом химического переноса, так и физического переноса в паре, что существенно при получении крупных кристаллов. На орбитальной станции получены кристаллы GeSe на 1÷2 порядка величины крупнее контрольных образцов, выращенных в земных условиях. Часть полученных в невесомости кристаллов не имели контакта со стенками ампулы, обладали зеркальной поверхностью и высоким отражением [395, 396]. Значительное улучшение качества кристаллов, выращенных на Скайлебе, авторы [389] связывают с отсутствием конвективной составляющей в процессе транспортировки газа. Наблюдение больших скоростей массопереноса, по сравнению с ожидаемыми при условии макрогравитации, возможно, указывает на существование другого вида массопереноса в системе реагирующих фаз твердое тело–газ. Конвекция, вызываемая на Земле гравитацией, в процессе химических транспортных реакций оказывает отрицательное влияние на рост кристаллов.

Условия роста кристаллов SnTe и PbTe в газотранспортных системах SnTe–Br_2 и PbTe–Br_2 исследованы в [398]. Показано, что огранка кристаллов – плоскости {111} и {100}, имеющие ступенчатые впадины и анизотропию свойств, в частности микротвердости. Кристаллы обладали высокой концентрацией свободных носителей, их структура совершенна.

Метод ХТР успешно используют и при выращивании кристаллов твердых растворов $Ge_xPb_{1-x}Te$ и $Sn_xPb_{1-x}Te$. Так, в работе [401] процесс выращивания осуществляли в двухзонной вертикальной печи в запаянных ампулах при давлении $5\cdot10^{-7}$ мм.рт.ст. с использованием ориентированной затравки, закрепленной на конце ампулы. Рост кристаллов происходил при градиенте температур 1073÷1167 К на протяжении 35 дней. В результате вырастали однородные по составу кристаллы $Pb_xSn_{1-x}Te$ весом до 125 г, которые имели плотность дислокаций ниже 10^3 $см^{-2}$.

В таблице 5.3 приведены оптимальные условия процесса роста монокристаллов халькогенидов IV группы методом ХТР. Метод ХТР наиболее пригоден для выращивания кристаллов дихалькогенидов германия и олова. Кристаллы, полученные этим методом, в 5÷10 раз толще кристаллов, полученных методом сублимации.

Основными недостатками метода являются большая длительность процесса, получение кристаллов малых размеров и внедрение транспортирующего агента в решетку кристалла. Для устранения транспортирующего агента необходимо проводить отжиг кристаллов в вакууме.

Изучение морфологии кристаллов GeSe, $GeSe_2$ и GeTe, полученных методом ХТР, показало [384, 387, 398], что габитус существенно зависит от вида переноса. В случае диффузионного переноса образуются кристаллы типа октаэдров, а в случае конвекционного переноса – кристаллы пластинчатого типа. Отношение количества кристаллов типа октаэдров к пластинчатым кристаллам уменьшается с увеличением давления йода. Микроскопические исследования поверхности кристаллов показали, что кристаллы типа октаэдров (выращенные в условиях диффузии) имеют более гладкую поверхность, а кристаллы конвекционного типа имеют поверхность с большим количеством беспорядочных несовершенств поверхности, таких как спирали и ступени роста, а также дендриты.

Легирование кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ при выращивании их методом сублимации в вакууме или в газовой среде (инертной или химически активной) осуществляют из твердого источника, когда легирующую примесь вводят в исходную шихту [359, 417] либо помещают в определенную температурную зону печи, которая задает необходимое давление паров примеси для обеспечения заданного уровня легиро-

Таблица 5.3. Условия выращивания кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B_2^{VI}$

методом химических транспортных реакций

Соединение	Реагент-носитель, *мг/см*^{3}	Температура в зоне испарения, К	Температура конденсации, К	Продолжительность, *ч*	Форма кристаллов	Размеры кристаллов, *мм*	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8
GeS	I_2	753	693		плоские иглы, пластины	10×1×0,01 8×8×0,05	[397]
GeSe	I_2 (0,8÷1,7)	843	723		пластины	3÷7	[387]
GeSe	GeI_4	793	693		пластины	15×5×0,1	[387]
GeTe	I_2 (1,0÷1,5)	863	713		пластины	4×6	[387]
SnS	I_2	920	820	24	пластины	8×5×0,1	[362]
SnTe	Br_2 (1,4÷1,8)	1028÷1073	683÷743	5	в виде куба	сторона куба 0,8÷1,2	[398]
GeS_2	I_2 (0,4)	950	840		пластины	толщина до 0,5	[366]
β-$GeSe_2$	I_2	800÷850	750÷800	24	пластины	10×7×0,2	[141]
$GeSe_2$	I_2 (0,9÷1,2)	823	673		пластины		[387]

Продолжение табл. 5.3

1	2	3	4	5	6	7	8
SnS_2	I_2 (5)	1073 550÷800	973 500÷700	20÷200		4×4	[419] [386]
2H-SnS_2	I_2	960 970÷1450	870 870÷1150		пластины		[168] [413]
18R-SnS_2	I_2	953	913		пластины		[160]
$SnSe_2$	I_2	973	873		пластины	10×10×0,1	[418]
2H-$SnSe_2$	I_2	863	843		пластины		[160]
$SnSe_2$	I_2	773	673		пластины	10×10×0,1	[418]
SnSSe	I_2	873	773		пластины	10×10×0,1	[386]
SnS_xSe_{1-x}	I_2	873	793	20	пластины	10×10×0,1	[220]
$SiSe_2$	I_2	1080	1000		иголки	длина – 10÷15, диаметр – 0,1÷1	[414]
$SnS_{2x}Se_{2(1-x)}$	I_2				пластины	10×10×0,1	[229, 230]
$Ge_xPb_{1-x}Te$	I_2	1167	1073	840		весом до 10 г	[401]
$Sn_xPb_{1-x}Te$	I_2	1163÷1053	883÷723		октаэдры, иголки		[400]

вания кристаллов. Уровень легирования кристаллов этим методом зависит от температуры источника легирующей примеси, концентрации примеси в исходной загрузке и температуры фронта роста кристаллов. Для получения однородных кристаллов эти параметры необходимо поддерживать постоянными с высокой точностью, поскольку давление паров примеси и вхождение ее в кристаллическую решетку являются экспоненциальными функциями от температур источника и кристалла.

Метод Пиццарелло. В ряде случаев удается получить достаточно крупные монокристаллы $A^{IV}B^{VI}$ из газовой фазы, используя для этой цели печь Бриджмена с обращенным температурным профилем [363, 380, 403–409]. Впервые этот метод был использован Пиццарелло [403] для выращивания объемных кристаллов PbS из газовой фазы. Вещество, подлежащее перекристаллизации через газовую фазу (сублимация–конденсация или с помощью обратимых химических транспортных реакций), помещают с реагентом-переносчиком в кварцевую ампулу, верхняя часть которой оттянута в виде конуса. В конусе принимают меры для обеспечения преимущественного роста одного из нескольких спонтанно образующихся зародышей кристаллизации. С этой целью ампулу с веществом протягивают через печь с температурным градиентом, при этом конус вводят первым в зону наиболее высокой температуры (рис. 5.4, *б*), а это очищает внутреннюю поверхность ампулы за счет уноса основной части кристаллических зародышей, находящихся на стенках, например, в виде пыли исходной загрузки. При дальнейшем перемещении ампулы в зону наивысшей температуры попадает нижний конец ампулы (рис. 5.4. *в*), при этом конус оказывается менее нагретым. В это время начинается процесс сублимации-конденсации или химического переноса с осаждением вещества в верхней части ампулы. Острый конус ампулы (длиной 25÷40 мм) способствует росту кристалла лишь от одного из возникших зародышей кристаллизации. Другие кристаллические зерна выклиниваются. Если на стадии зародышеобразования режим выбран правильно и процесс кристаллизации тщательно контролируется, то всю исходную загрузку можно превратить в единственный кристалл.

Для выращивания кристаллов монохалькогенидов Ge и Sn чаще всего используют три варианта фиксированного распределения температуры в ростовых зонах печи (рис. 5.5) при движущемся источнике относительно температурного профиля [380]. Температурный профиль (*а*) имеет максимум между источником и кристаллом и на

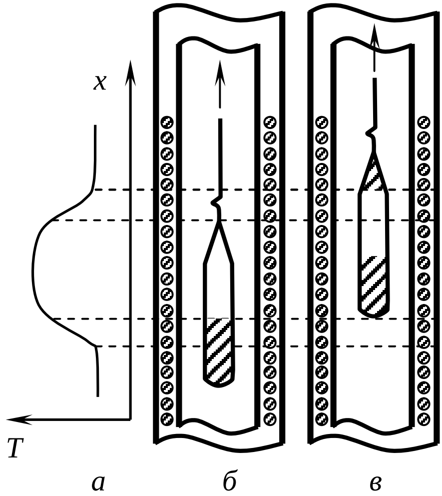


Рис. 5.4. Схема выращивания кристаллов GeS методом Пиццарелло [380]: *а* – температурный профиль по высоте печи; *б* – положение ампулы с веществом в начальной стадии вытягивания; *в* – стадия процесса роста кристалла.

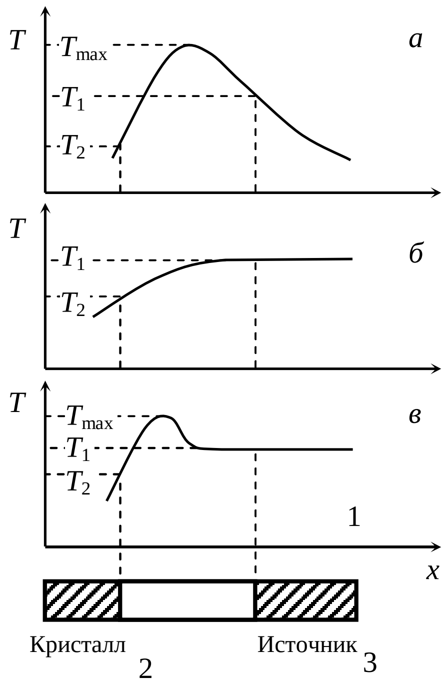


Рис. 5.5. Варианты фиксированного распределения температуры [380].

Таблица 5.4. Условия выращивания кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B_2^{VI}$ методом Пиццарелло

Соединение	Температурный профиль (рис.5.5)	Температура нижней зоны, К	Температура верхней зоны, К	Переохлаждение, К	Скорость протяжки, *мм/ч*	Размеры кристаллов, *мм*	Литература
GeS	*б, в*	793÷853	на 40 К ниже $T_{исп.}$	25	0,01÷0,2	20×40	[363, 380, 405]
GeSe	*б*	933	853	5÷20			[380]
GeSe		943	723	0,6 К/см		диаметр – 10÷18	[408]
GeTe	*в*	973	923	5÷30			[380]
SnS	*а*	1155	1113	10÷30			[380]
SnSe	*в*		1180	30÷50			[380]
SnSe	*б*	1073	1043	30		диаметр – 18	[409]
PbS	*б*		1273	150			[403]
$GeSe_2$		953	873		4	6×3×0,3	[360]
Si_2Te_3		1173			0,01	диаметр – 20	[129]

кристалле температура не является постоянной. Температурный профиль (*б*) постоянный на источнике и спадает монотонно от температуры источника до температуры пограничного слоя кристалла. Температурный профиль (*в*) является комбинацией профилей (*а*) и (*б*). Он имеет максимум между источником и кристаллом и постоянный вдоль источника.

Методом Пиццарелло кристаллы GeS выращивали в кварцевых ампулах диаметром 20 и длиной 120 мм, откачанных до давления остаточных газов 10^{-5} мм.рт.ст. [380, 404]. Кристаллы выращивали в вертикальной печи с тремя температурными зонами: 1 – для отжига, 2 – длиной 5 см, обеспечивающая температурный градиент 25 К/см и нижняя, определяющая температуру испарения источника. Конструкция печи позволяла проводить одновременно выращивание шести кристаллов в шести ростовых ампулах. Кристаллы хорошего качества получили при температуре печи 793÷853 К, а температура роста была на 40 К ниже температуры испарения. Ампулы перемещали в верхнюю зону печи со скоростью менее 0,2 мм/*ч*. Выращенные кристаллы имели плоскости спайности, параллельные направлению роста. Плотность кристаллов составляла 4,238 г/см^3.

Одномерная диффузионная модель роста кристалла GeS из газовой фазы в замкнутой ампуле, имеющей форму конуса с переходом в цилиндр, рассмотрена авторами [406]. Источник определенной толщины располагается на дне цилиндра. Кристалл зарождается в вершине конуса и растет до его основания. Задача решена в предположении постоянного давления в ампуле. Вязкостью газа и гравитационным расслоением пренебрегается. Показано, что в такой модели скорость роста может быть описана временем релаксации, которое является суммой двух членов. Один не зависит от длины кристалла и описывает кинетику роста. Второй член зависит от длины кристалла и описывает процесс массопереноса. Расчет подтверждается экспериментальными данными для роста GeS в ампуле с заостренным концом.

В заключение укажем на еще один оригинальный метод получения монокристаллов твердых растворов SnS_xSe_{1-x} путем термоконверсии в изотермических условиях, предложенный авторами [410]. Сущность метода состоит в отжиге монокристаллических пластин SnS в присутствии смеси порошков SnS + S и SnSe + Se при температуре 973 К в течение 7 суток. Вследствие диффузионных процессов получены кристаллы твердого раствора состава $SnS_{0,85}Se_{0,15}$ с подвижностью дырок 88 см^2/В·с.

5.2. МЕХАНИЗМЫ РОСТА СЛОИСТЫХ И НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ $A^{IV}B^{VI}$ И $A^{IV}B_2^{VI}$ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

5.2.1. Механизмы роста пластинчатых кристаллов. Изучение процессов, связанных с кинетикой перемещения кристаллической грани и, особенно, анализ элементов ее рельефа – весьма существенны для уточнения представлений о механизмах роста кристаллов [424–428]. Морфологическое исследование кристаллической грани позволяет: а) однозначно установить механизм роста кристалла; б) определить тип и концентрацию дислокаций в объеме кристалла, что весьма важно при изучении его физических свойств; в) получить различные сведения относительно условий роста отдельного кристалла [426, 427].

Согласно современным представлениям, плотноупакованная грань кристалла может расти из газовой фазы при наличии ступенек на ее поверхности. Известны два качественных различных механизма роста кристаллов из газовой фазы [426–428]: а) грань кристалла растет за счет образующихся на ней двумерных зародышей, что имеет место при значительных критических пересыщениях; б) при наличии винтовых дислокаций образуют незаростающие ступени на поверхности кристалла, которые распространяются по ней при малых пересыщениях, не требуя образования зародышей.

Одним из наиболее доступных и сравнительно простых средств изучения дефектов поверхностей структуры, обладающей свойством отражения света, являются металлографические методики [427]. Однако указанные методики не универсальны и не способны выявить все особенности поверхностей структуры исследуемых веществ даже в том случае, когда применяется интерференционный микроскоп. В частности, в этом случае невозможно определить различие между полиморфными модификациями структуры данного типа, т.е. нельзя идентифицировать отдельные модификации. Несмотря на это, применение указанных методик оказывает весьма существенную помощь при исследовании и контроле качества изоморфных монокристаллов.

Пластинчатые кристаллы моно- и дихалькогенидов германия и олова представляют по всем параметрам превосходный материал для изучения закономерностей роста кристаллов из газовой фазы [429–432]. Они хорошо отражают свет, имеют хорошо развитые грани габитуса большой площади с гладкими поверхностями и поэтому удобны для микроскопического наблюдения фигур роста без какой-либо дополнительной обработки поверхности. Характерным для этих кристаллов оказалось присутствие винтовых дислокаций с вектором Бюргерса, параллельных оси *с*. Картины рельефа, обнаруженные авторами [357, 429–432] на гранях (001) пластинчатых монокристаллов халькогенидов германия и олова, полученных при низких пересыщениях, подтверждают вывод об их росте из газовой фазы именно дислокационным механизмом. Следует заметить, что с помощью оптического микроскопа выявляются только винтовые дислокации, дающие начало спиралям роста. Спираль образуется в месте выхода винтовой дислокации из изломов ориентации, отличающейся от направления плотнейшей упаковки. В слоистых кристаллах образуются и так называемые винтовые дислокации, которые не принимают участия в формировании кристалла и могут только привести к изменению политипа в микроскопическом масштабе, если их вектор Бюргерса не равен вектору Бюргерса доминирующей дислокации.

Форма спиралей роста как с единичным, так и с любым кратным ему (в различной степени) вектором Бюргерса сильно зависит от скорости продвижения образованных дислокациями атомных ступеней в различных кристаллографических направлениях относительно грани. Простейшими является случай, когда скорость роста ступени не зависит от кристаллографического направления. Как правило, на поверхности (001) кристаллов моно- и дихалькогенидов Ge и Sn наблюдаются именно многочисленные круговые спирали. На рис. 5.6, *а*, *б*, *д* приведены типичные примеры таких спиралей роста.

Однако на тех же гранях (001) столь же многочисленные спирали роста имеют не круговую, а полигональную форму. На рис. 5.6, *в*, *г* видны четырехугольная (характерная для монохалькогенидов) и шестиугольная (для дихалькогенидов) спирали роста. Так как скорость роста зависит от кристаллографической ориентации, вид полигонизированной спирали отражает симметрию той грани кристалла, на которой она наблюдается, и ее образующие располагаются перпендикулярно направлениям наиболее медленного роста. Когда условия роста не являются преимущественно благоприятными ни для круговых, ни для многоугольных спиралей (на гранях (001)), можно наблюдать их промежуточный тип: часть краев у подобных спиралей прямая, а часть – закругленная (рис. 5.6, *б*, *в*).

Особенности рельефа грани кристалла непосредственно связаны с особенностями его роста. Если на грани расположена лишь одна

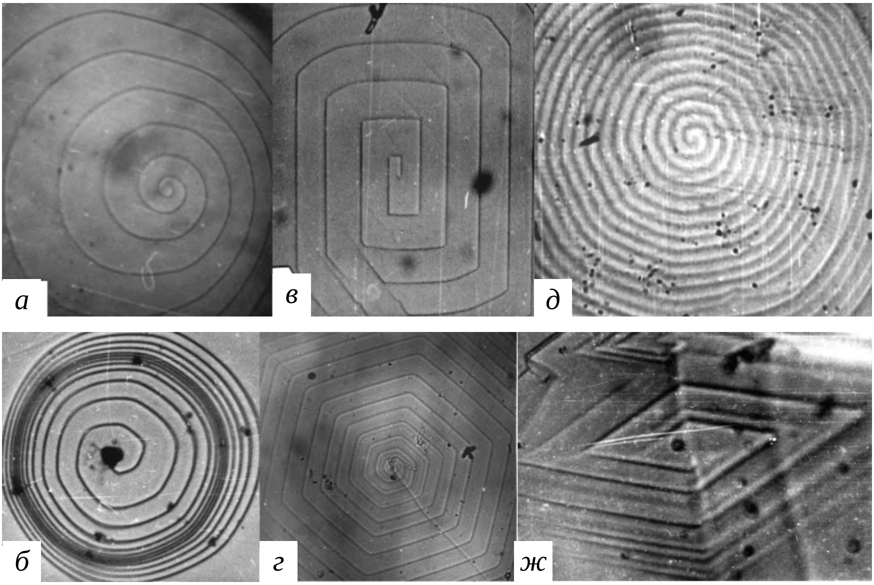


Рис. 5.6. Выход винтовых дислокаций на поверхность (001) монокристаллов GeS (*а*, *б*), GeSe (*д*), $GeSe_2$ (*б*, *ж*) и Sn_2S_2 (*г*) × 400 [13, 432].

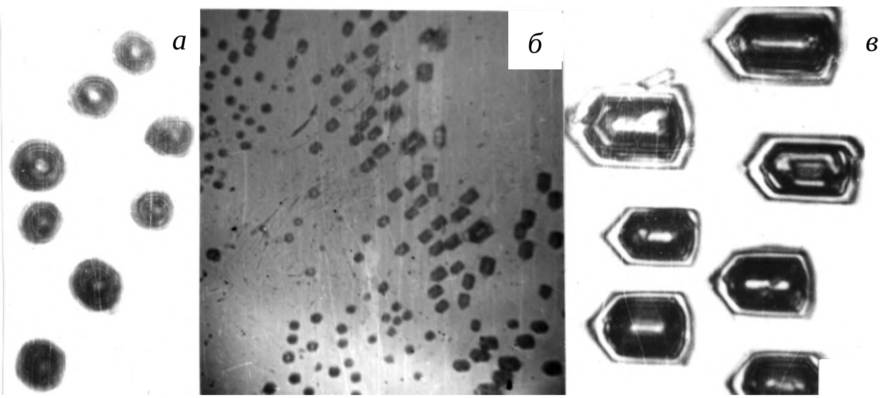


Рис. 5.7. Круговые и прямоугольные дислокации на грани (001) монокристаллов GeSe: *а*, *в* – × 1500, *б* – × 250 [13, 432].

хорошо развитая спираль, это означает, что в образовании кристалла участвовала одна активная дислокация. Однако в процессе формирования кристаллов халькогенидов германия и олова из газовой фазы в большинстве случаев, участвуют две, три и более дислокаций. Как видно из рис. 5.7, *б* на одной и той же поверхности (001) монокристаллов монохалькогенидов германия могут наблюдаться круговые (рис.5.7, *а*) и полигонизованные (рис. 5.7, *в*) дислокации. Часто встречаются кристаллы, где плотность дислокаций N достигает $10^4 \div 10^5$ см$^{-1}$. Причем, дислокации распределены в кристаллах неравномерно (рис. 5.7, *б*). Разброс плотности дислокаций по кристаллу составляет один-два порядка величины. Интересно отметить, что в определенных участках характерно преобладание либо левых, либо правых винтовых дислокаций. Таким образом, можно сделать вывод, что в каждой отдельной части кристалла дислокации имеют преимущественно одинаковый знак.

Поскольку поверхность граней (001) слоистых кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ обычно пересекает большое количество дислокаций, процесс продвижения граней оказывается чрезвычайно сложным явлением, которое определяется расстояниями между дислокациями, их знаками, а также степенью пересыщения пара [425, 427]. Рассмотрим этот вопрос более подробно для кристаллов халькогенидов германия и олова и проанализируем наблюдавшиеся картины роста, исходя из известных теоретических позиций [424–428]. Две винтовые дислокации противоположного знака порождают замкнутые петли, если расстояние между их центрами превышает критический диаметр зародыша ($2r_c$, где r_c – критический радиус кривизны) при данном пересыщении пара. Это будет приводить к появлению на поверхности граней кристалла конусов и пирамид роста. Для кристаллов GeS типичные конусы и пирамиды роста показаны на рис. 5.8, где представлен уникальный случай двух одинаково развивающихся дислокаций противоположного знака (источник Франка-Рида). Здесь спирали ступеней имеют округленные края. Результирующая форма пирамиды роста образована замкнутыми слоями, за исключением центра, где слой еще не завершен, причем видно, что он формируется именно двумя винтовыми дислокациями противоположного знака.

Если скорость продвижения атомной ступеньки существенно не зависит от ее ориентации, то на поверхности грани кристалла образуются низкие конуса роста (рис. 5.8, *а*). В противоположном случае атомные ступеньки будут продвигаться преимущественно вдоль соответствующих кристаллографических направлений и на грани кристалла образуются низкие пирамиды роста (рис. 5.8, *в*). Расстояние между последовательными витками спирали в них, согласно [427], составляет $y = 4\pi r_c$. Для случая очень малых пересыщений величина r_c будет весьма большой, так что конуса или пирамиды роста окажутся чрезвычайно пологими. Высоким пересыщениям пара отвечают малые значения и крутые конуса, а также пирамиды роста.

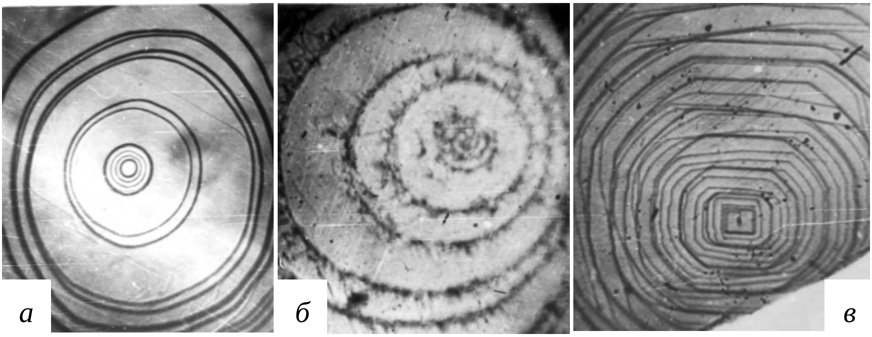


Рис. 5.8. Конусы (*а*, *б*) и пирамиды (*в*) роста, образованные парами винтовых дислокаций противоположного знака × 400 [13, 432].

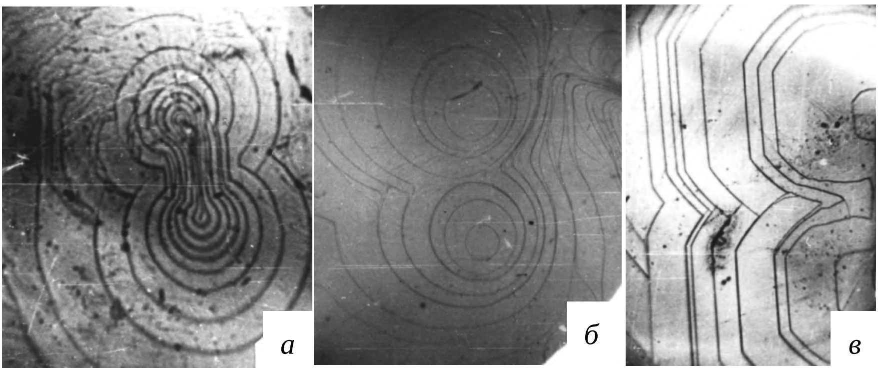


Рис. 5.9. Взаимодействие конусов (*а*, *б*) и пирамид (*в*) роста, образованных двумя парами винтовых дислокаций противоположных знаков на поверхностях (001) монокристаллов GeS × 400 [13, 432].

При наличии на грани кристалла двух пар дислокаций противоположного знака, описание процесса ее продвижения еще более усложняется [427]. Пример такого рода дислокаций приведен на рис. 5.9. Однако и в этом случае скорость роста по нормали к поверхности грани остается практически такой же, как при одиночной дислокации, если только расстояние между компонентами рассматриваемых пар дислокаций достаточно велико.

На рис. 5.10. показан пример двух (*а*) и (*б*) винтовых дислокаций различного знака, находящихся на расстоянии больше, чем $2\pi r_c$. В правой части рис. 5.10, *а* видна спираль, образованная левой винтовой дислокацией, которая сделана до встречи со ступенями правой винтовой дислокации около четырех оборотов. После этого края атомных ступеней роста обоих дислокаций будут пересекаться. Согласно характерных для таких ступеней свойств, они будут «уничтожать» друг друга в точках пересечения. Теоретически этот случай был рассмотрен Варма [427].

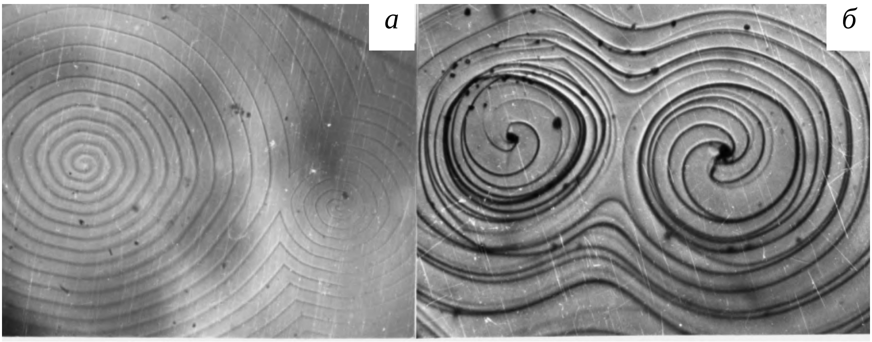


Рис. 5.10. Взаимодействие правых и левых винтовых дислокаций на поверхности (001) монокристаллов GeS (*а*) и $GeSe_2$ (*б*). × 400 [13, 432].

Сгущение элементарных спиралей (рис. 5.6, *б* и 5.10, *б*) приводит к образованию так называемых кинематических волн плотности ступеней [427, 433]. Появление подобных волн обусловлено особенностями диффузионного поля вблизи центров роста и торцов кинематических волн.

На рис. 5.11, *а* приведены две винтовые дислокации одного знака, расположенные на расстоянии, меньшем $2\pi r_c$ и образующие пару непересекающихся спиралей роста. Суммарная спираль образована парными строго параллельными витками и поэтому оказывается сдвоенной. Можно предположить, что в этом случае две дислокации кооперируются друг с другом и ведут себя подобно кратной им по величине [427]. Поэтому скорость роста кристалла вдоль нормали к поверхности грани может в этом случае во много раз превышать скорость роста в случае единичной дислокации.

Согласно [425, 427], при увеличении расстояния между двумя дислокациями одного знака до $l > 2\pi r_c$ края их атомных ступеней пересекаются, но в отличие от случая взаимодействия двух дислокаций различного знака, они не будут «уничтожать» друг друга. Картина роста кристалла, соответствующая такому взаимодействию дислокаций, приведена на рис. 5.11, *б*.

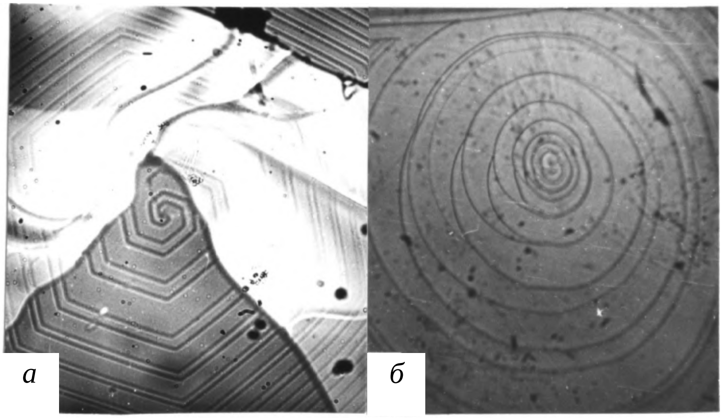


Рис. 5.11. *а* – Разветвленные спирали роста на поверхности (001) монокристалла SnS_2, образованные несколькими дислокациями одного и того же знака; *б* – взаимодействие винтовых дислокаций одного знака, находящихся на расстоянии большем 2 r_c × 300 [168, 432].

Нельзя не отметить тот факт, что большое количество наблюдаемых нами скользящих дислокаций претерпевали торможение, вплоть до полной остановки (рис. 5.12, *а*). Согласно [434], основное тормозящее действие на скользящую дислокацию оказывают другие дислокации, точечные и поверхностные дефекты, присутствующие в огромном количестве в реальных кристаллах $A^{IV}B^{VI}$ [432]. Наибольшее тормозящее действие создает сидячая дислокация Ломера-Коттрелла – один из весьма эффективных барьеров для скользящих дислокаций. Такие дислокации могут окружить и запереть все источники Франка-Рида (рис. 5.12, *б*). Барьеры Ломера-Коттрелла не только останавливают скользящие дислокации, но и могут подавить генерирование источника новых дислокаций.

В монокристаллов, вырастающих на друзах, всегда можно выделить более грубый край, где кристалл соединяется с друзой и откуда начинается его рост. Здесь в подавляющем большинстве случаев начинается множество линий ступенек, которые затем проходят через весь кристалл или объединяются и образуют как бы фронт роста.

Укажем также, что высота атомных спиралей роста в монокристаллах $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B_2^{VI}$ не является мономолекулярной, в большинстве случаев она составляет свыше 1000 Å, что позволяет достаточно просто наблюдать их в оптический микроскоп [432].

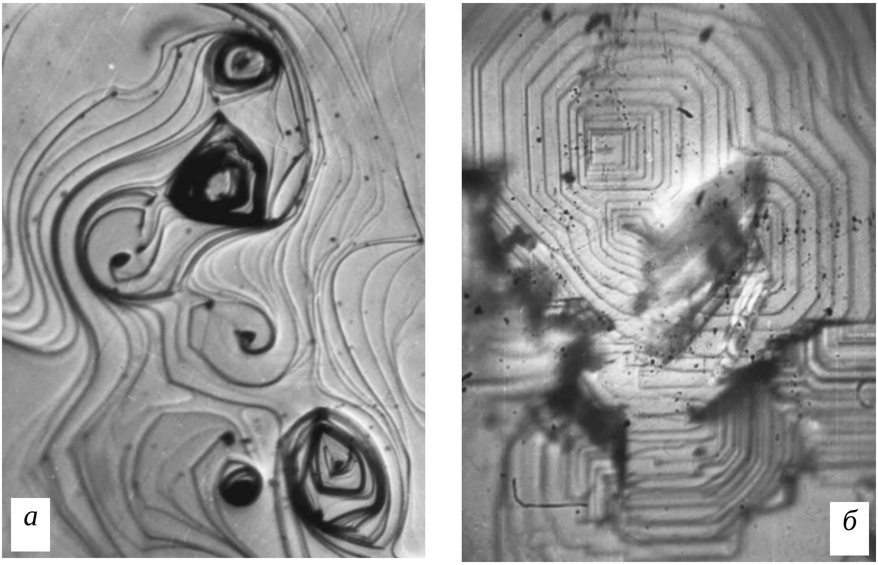


Рис. 5.12. Торможение винтовых дислокаций в монокристаллах $GeSe_2$ (*а*) и GeS (*б*) × 400 [13, 432].

Следует отметить, что происхождение дислокаций и спиралей роста в кристаллах до сих пор еще не вполне ясно. Они могут образовываться еще в зародыше в результате тепловых флуктуаций или механических деформаций. На более поздних стадиях развития зародыша они способны образовываться в результате скопления вакансий из-за термических и механических напряжений, возникающих, пока кристалл находится в пластическом состоянии. Кроме того, дислокация, как и обусловленные ими спирали роста, могут возникать из аналогичных дефектов на стенках ампулы, а также в том случае, если происходит совместный рост двух разориентированных зародышей кристаллов [424, 427].

Отсюда напрашивается вывод, что плотность дислокаций в кристаллах, можно существенно уменьшить, если свести к минимуму флуктуации условий их роста. В этом отношении методы выращивания кристаллов из пара как раз наиболее подходят, так как колебания температуры в этом случае легко свести до 0,1 % от действующей, а механического движения вообще нет, т.е. эффект его влияния полностью исключается.

Напряжение, возникающее в кристаллах в процессе их охлаждения, можно свести к минимуму, снижая температуру печи достаточно медленно. При этом кристаллы, соприкасающиеся с ампулой только одной своей гранью, как это чаще всего бывает с халькогенидами германия и олова, деформируются слабо. Следовательно, можно ожидать, что передача дислокаций и других дефектов из ампулы в растущий кристалл будет незначительной. Кроме того, ее можно еще уменьшить соответствующим выбором затравки.

Таким образом, описанные выше картины роста, наблюдавшиеся на поверхности кристаллов халькогенидов германия и олова, показывают, что винтовые дислокации играют большую роль в процессе их роста из газовой фазы при низких пересыщениях, так как в этом случае они являются единственным источником генерирования атомных ступеней роста. Увеличение пересыщения в ампуле путем увеличения продольного градиента температур $\Delta T = 100 \div 120$ К приводит к изменению механизма роста кристаллов. В этом случае габитус кристаллов – плоскопараллельные пластинки либо дендриты (рис. 5.13). При значительных пересыщениях, которые имеют место на протяжении большей части кристаллизации слоистых соединений $A^{IV}B^{VI}$, основной механизм роста сводится, по-видимому, к образованию и развитию двумерных зародышей вблизи центров плато, что приводит к образованию террасных холмиков роста различной формы (рис. 5.14) [13]. При этом даже с помощью электронной микроскопии не удалось получить каких-либо доказательств того, что близко расположенные прямоугольные ступеньки зарождаются на выходах пар винтовых дислокаций противоположного знака.

В кристаллах GeS и GeSe, выращенных методом ХТР, с помощью ПЭМ исследовались планарные дефекты [435]. Основными планарными дефектами являются двойники (110), представляющие собой узкие полоски шириной в несколько межплоскостных расстояний, параллельных плоскости двойникования, и малоугловые границы (001), содержащие плотные сетки дислокаций. Автором [435] предложена атомная модель двойниковой границы, не содержащей разорванных связей, которая описывает структуру кристалла путем проектирования гексагональных колец и тригональных пирамид вдоль оси *c*.

5.2.2. Рост нитевидных кристаллов моносульфида германия. Нитевидными кристаллами (НК) называют монокристаллы нитевид-

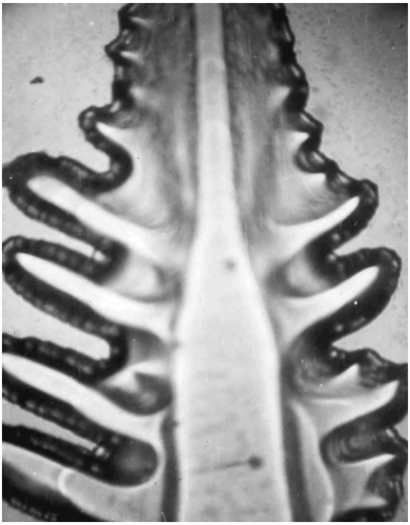


Рис. 5.13. Дендритная форма роста кристалла GeS × 5 [13, 432].

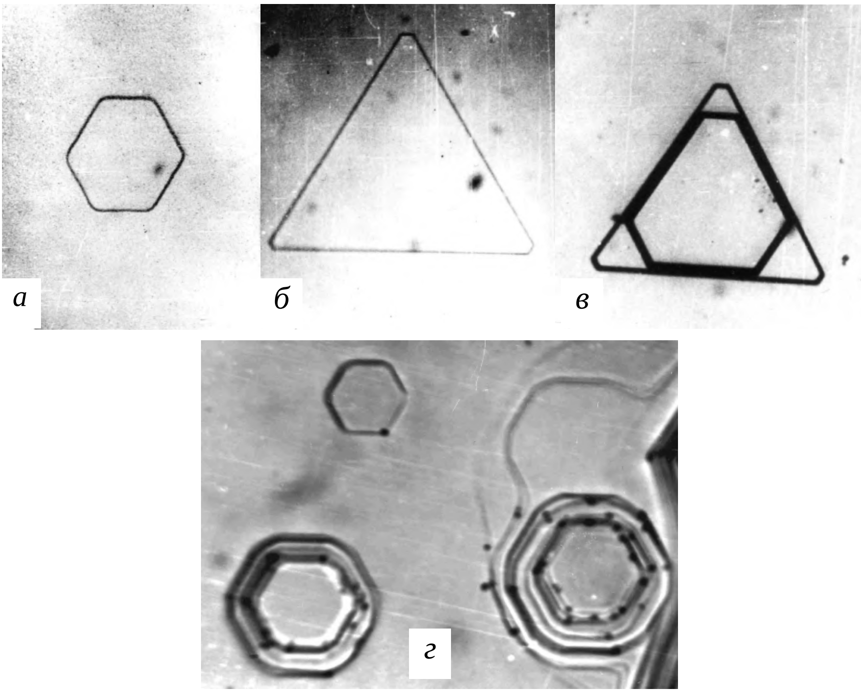


Рис. 5.14. Холмики роста, образующиеся при больших пересыщениях на поверхностях (001) монокристаллов SnS_2 (*а*, *б*, *в*) и $GeSe_2$ (*г*) × 150 [13].

ной формы, приводящей к существенным особенностям в их свойствах [436, 437]. Это могут быть иголочные прямые либо закрученные в спираль, плоские ленты, образования неправильной формы и с ответвлениями. Уникальная геометрия нитевидных кристаллов поставила вопрос о механизмах их образования и стимулировала вместе с тем теоретические и экспериментальные исследования механизмов и кинетики роста кристаллов вообще, благодаря простоте моделей для одномерного случая. Кроме того, в настоящее время наметились пути практического использования НК в конструкционных материалах, электронной и измерительной технике. Многочисленные исследования показали, что НК полупроводников и диэлектриков имеют целый ряд преимуществ, открывающих им дорогу в приборостроение, измерительную технику и т.д. На их основе уже созданы тензодатчики, терморезисторы, акселерометры, термосопротивления с косвенным подогревом, автокатоды, индикаторы давления и т.д. [436, 437]. Поэтому дальнейшее изучение процессов зарождения, выяснения механизмов роста, разработка методов управляемого выращивания новых полупроводников НК с заданной структурой и свойствами представляет несомненный практический интерес.

В работе [438] приводятся условия получения и результаты изучения морфологии НК GeS:In. Нитевидные кристаллы GeS:In получили методом статистической сублимации в двухзонной печи. Условия роста НК таковы: температура зоны испарения 900÷940 K, а зоны конденсации 810÷820 K, продолжительность роста 10÷20 *ч*.

Кристаллизация начинается с образования сплошного поликристаллического слоя на поверхности кварцевой ампулы в зоне конденсации. На следующей стадии с поверхности поликристаллической подложки происходит одновременный рост большого количества НК, довольно прочно связанных с поликристаллическом основанием. Нитевидные кристаллы на стенке кварцевой ампулы, как правило, не зарождались. Общий вид НК GeS:In представлен на рис. 5.15. Нитевидные кристаллы растут в кристаллографическом направлении [010], т.е. вдоль оси b и в поперечном сечении имеют вид прямоугольника. НК GeS:In имеют длину от 10 до 30 мм, ширину от 0,01 до 1,0 мм и толщину от 0,005 до 0,01 мм.

Росту НК из газовой фазы уделено большое внимание, как наиболее продуктивному и динамичному [436]. Для объяснения одномерного роста НК Сирс (1953–1955 гг) предложил дислокационно-диффузионную модель. Он допустил, что вдоль оси кристалла проходит винтовая дислокация, которая создает на торце не зарастающую ступень, и тем самым обеспечивает непрерывный, сравнительно быстрый рост кристалла при малом пересыщении. Сначала Сирс считал, что наиболее вероятным источником винтовых дислокаций является подложка, а позже он постулировал возникновение дислокации при обрастании примесной частицы. Механизм Сирса не получил должного признания, так как не мог объяснить многие важные особенности роста НК: начальную и конечную стадии, влияние на рост примесей и др. Тем не менее с недостатками этой теории мирились до тех пор, пока Вагнер [437] не подметил важной (активирующей) роли некоторых примесей в росте НК. Вагнер и Эллис предложили новую модель роста НК по схеме «пар–жидкость-кристалл». Эта модель позволила объяснить основные особенности зарождения и роста НК с макроскопической точки зрения. Дальнейшее развитие модель Вагнера получила в работах Гиваргизова Е.И. [436].

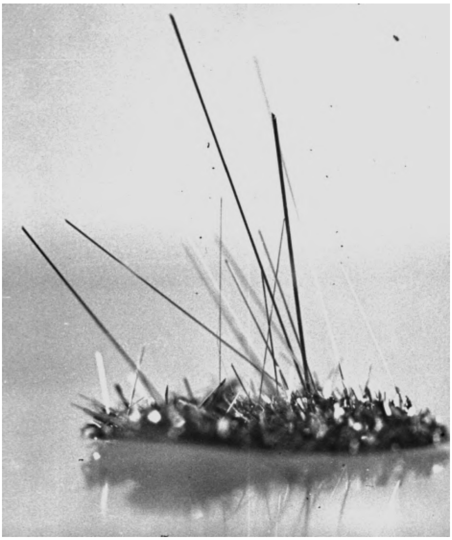


Рис. 5.15. Общий вид нитевидных кристаллов GeS:In × 2 [438].

Для установления механизма роста НК GeS:In авторами [438] проведено детальное исследование всех граней этих кристаллов с помощью металлографического микроскопа МИМ-4. Оказалось, что во всех исследованных НК, ширина которых не превышала 0,06 мм, боковые грани лишены какого-либо рельефа и ступеней роста и представляли собой зеркально гладкие поверхности. Тщательный осмотр торцов НК не выявил также и следов винтовой дислокации. На основании этого авторы [438] заключили, что рост НК Ge:In описывается моделью Вагнера [437], согласно которой рост НК можно рассматривать как двухстадийный: быстрый рост «лидера», а затем утолщение кристалла. Рост «лидера» GeS:In, вероятно, происходит по механизму «пар–жидкость–кристалл», чему также способствует примесь In. Для лидеров характерна прямоугольная форма НК и отсутствие рельефа на поверхности граней.

С увеличением ширины НК GeS:In на боковых гранях (001) появляются ступени роста, генерируемые винтовыми дислокациями, появляющимися у основания кристалла. Наличие примеси In способствует образованию винтовых дислокаций, приводящих к разрастанию граней (001). Вследствие этого НК GeS:In может перерасти в пластинчатый. Таким образом, In играет важную роль в процессе формирования НК GeS:In и определяет его электрофизические свойства.

Рост нитевидных кристаллов GeS_2 по механизму ПЖК наблюдали авторы [439] при конденсации газов, образующихся при сгорании каменного угля в отвалах. Морфология, состав и структура этих НК изучены методами рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. НК GeS_2 представляли собой стержни длиной ~ 100 мкм, диаметром ~ 5 мкм с застывшей капелькой («шапочкой») на вершине и со множеством исходящих из основного стержня мелких НК, растущих в направлениях, перпендикулярных направлению основного стержня. Стержень представлял собой монокристалл низкотемпературной α-фазы GeS_2, в то время как «шапочка» была аморфной, а ее состав обеднен германием.

Глава 6

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СИСТЕМАХ

6.1. СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В ДВОЙНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СИСТЕМАХ A^{IV}–B^{VI}

Стеклообразное состояние вещества, в отличие от кристаллического, является определенно неравновесным. Термодинамически его можно охарактеризовать как состояние, которое не находится в локальном минимуме свободной энергии и которое постоянно релаксирует. Однако времена релаксации, в отличие от нестеклообразных систем, могут быть очень большими, практически бесконечными. Поэтому, несмотря на многочисленные, многолетние, весьма активные и целенаправленные исследования, в настоящее время не разработаны еще общепризнанные представления о природе, механизме и критериях перехода стеклообразующей жидкости (расплава) в твердое стекло с фиксированной структурой. Не разработаны также и законченные представления о самой стеклообразной фазе и ее структуре.

Образование стекла из переохлажденных расплавов, также как и осаждение аморфных пленок из газовой фазы, в первую очередь связано с выбором особых условий проведения процессов стеклования и аморфизации. Это должны быть условия, при которых полностью или в существенной степени подавлялись бы фазовые переходы I рода – явления кристаллизации, и, кроме того, по возможности подавлялось предшествующее им в жидкой фазе образование областей расслаивания – эффекты ликвации или микрофазного разделения.

К настоящему времени накоплен уже достаточно обширный и весьма надежный экспериментальный материал по стеклообразованию в двойных халькогенидных системах. Изучение влияния особенностей диаграмм состояния этих систем на процессы стеклообразования показало, что первостепенную роль здесь играет наличие стеклообразующих химических соединений [440], которые остаются стабильными при высоких температурах расплава и определяют фактически протяженность (и форму) отдельных областей стеклоо-разования. Такими соединениями являются, например, As_2S_3, As_2Se_3, SiS_2, $SiSe_2$, GeS_2, $GeSe_2$ и др.

Стеклообразование тесно связано с химической природой атомов, характером электронного взаимодействия между ними и ближним порядком в расплаве, что слабо учитывается пока что кинетическими и термодинамическими теориями стеклообразования. Элементами, способными принимать участие в процессе стеклообразования в двойных халькогенидных системах, служит ограниченное число членов IV и V групп: P, As, Si, Ge, а также III группы: B, Ga, атомы которых имеют на внешней оболочке *p*-электроны, тесной группой расположенные в Периодической системе.

Все эти элементы подчиняются известному в химии правилу, предложенному Юм-Розери [442], называемому также «правилом (8–*N*)», которое гласит: в кристаллах элементов четвертой–седьмой групп число ближайших соседей равно (8–*N*), где *N* – номер группы в Периодической системе. Разность (8–*N*) дает число неспареных электронов в валентной оболочке и, следовательно, число возможных ковалентных связей. Согласно [441], тот факт, что бинарные стекла образуются из элементов, подчиняющихся правилу Юм-Розери, с полной определенностью свидетельствует о том, что для стеклообразования необходимо соответствие между координационными числами и валентностями атомов, т. е. ковалентная увязанность структуры.

Однако не все вещества, структура которых образована ковалентными связями, имеют склонность к переходу в стеклообразное состояние. Следовательно, наличие ковалентных связей является необходимым, но недостаточным условием стеклообразования.

Вторым необходимым условием перехода вещества в стеклообразное состояние, по данным автора [441], следует считать полимерный характер структуры. Это условие было заложено уже Захариасеном [443] в его теории неупорядеченной структурной сетки. Только как полимеры рассматривали стекла Мюллер [444] и ряд других исследователей.

Таким образом, в результате анализа обширных экспериментальных данных необходимыми и достаточными структурными условиями стеклообразования признаны следующие [441]:

– наличие в структуре вещества локализованных парноэлектронных связей ковалентной природы;

– построение их основной структурной сетки из бесконечных полимерных комплексов;

– соединение соседних полимерных комплексов (групп) только через мостиковую связь, т.е. наличие в основной структурной сетке связей, которые можно назвать шарнирными.

Наличие шарнирных связей как раз и обеспечивает гибкость (лабильность) структуры, что является необходимым фактором для топологической неупорядоченности структуры при стекловании [445]. Достаточная гибкость структуры, позволяющая составляющим элементам (атомы, катионы, координационные полиэдры) занимать различные положения по отношению друг к другу, которые не создают дальнего порядка и не приводят к одновременному появлению напряжений, разрушающих структуру, определяет способность оксидных и халькогенидных систем к стеклообразованию.

Стох [445] считает, что критерии гибкости структуры и факторы, препятствующие упорядочению структуры, включают в себя все известные частные критерии, рассматривавшиеся ранее как необходимые условия существования стекла как вида твердого тела. Это относится в том числе и к кристаллохимическому критерию Гольдшмидта и Захариасена [443] существования трехмерной сетки стекла, построенной из тетраэдров и треугольников, вершины которых соединены кислородными (халькогенными) мостиками, что действительно необходимо для того, чтобы сетка была гибкой. Столь же важен критерий Смекала [446] о необходимости существования смешанных химических связей – направленных «ковалентных» связей, но обязательно вместе с ненаправленными (ионными или ван-дер-ваальсовскими связями) – для обеспечения свободы смещения структурных элементов, что делает структуру стекла гибкой.

Особую роль при стеклообразовании в двойных и более сложных системах играют эвтектики. Влияние эвтектик на стеклообразование объясняется значительным понижением в нестехиометрических материалах такого состава скоростей кристаллизации по сравнению с материалами стехиометрического состава химических соединений вследствие взаимного торможения. Понижение кристаллизационной способности и предпочтительное образование стекол в материалах на основе эвтектик Корне [447] называет даже законом эвтектик. В халькогенидных системах эвтектики при определенных условиях способствуют стеклообразованию и при отсутствии внутри частной эвтектической системы стеклообразующего соединения. Согласно [448], повышенная стеклообразующая способность эвтектических расплавов связана в основном с экстремальным повышением в области эвтектических составов вязкости и кинетического параметра $G_{\eta}(T_{i})/RT_{i}$ при температуре ликвидуса.

Автором [449] предложена эвтектоидная гипотеза стеклообразования, согласно которой расплавы всех веществ, склонных к стеклованию, должны обладать квазиэвтектической структурой. Согласно этой модели, стекла любого состава, даже элементарного, можно рассматривать как разновидность многокомпонентных ультрадисперсных многокомпонентных эвтектик и одновременно замороженных лиофильных коллоидных растворов. Эвтектоидная гипотеза основывается на идее Смитса о псевдобинарных системах и понятии о псевдофазах, введенных Порай-Кошицем для стекол [450]. Псевдофазы в стеклах являются фрагментами простых веществ, а также стабильных и метастабильных соединений [449]. Из эвтектоидной модели структурообразования в стеклах следует, что физико-химический анализ стеклообразных систем целесообразно рассматривать с позиции физико-химического анализа микронеоднородных систем, обладающих неоднородностями на уровне среднего порядка. Согласно этому подходу, особые точки на диаграммах «состав–свойство» должны соответствовать как образованию химически упорядоченных структурных элементов, так и смене типа микронеоднородности.

Основываясь на изложенных выше замечаниях и экспериментальных факторах стеклообразования, ниже проанализированы способности к стеклообразованию и указаны концентрационные границы областей стеклообразования у известных двойных систем A^{IV}–B^{VI}.

6.1.1. Система SiJS. В соответствии с положением в Периодической системе можно ожидать, что Si, как и Ge, образует с халькогенами обширные области стеклообразования. Однако при переходе от GeX_2 к SiX_2 (X = S, Se) имеет место образование кристаллической структуры, состоящей исключительно из цепочек, связанных по ребру тетраэдров [SiX_4]. В такой структуре невозможно уже свободное вращение вокруг мостиковой связи халькогена, вследствие чего, исходя из общих теоретических положений, ряд структурных конфигураций не могут быть созданы вообще и стеклообразование в обоих бинарных системах Si–X затрудняется.

Стекла в системе Si–S впервые были получены методом вакуумной перегонки неочищенного SiS при 1323 K (красная стекловидная масса) [451]. В связи с трудностью получения стеклообразного SiS_2 авторы [452] ограничились общей навеской 1–2 г, а расплав закаливали от температуры 1373 K в воде. Методом ДСК определены температуры стеклования T_g = 726 K и кристаллизации $T_к$ = 815 K.

Об изготовлении нестехиометрических стекол Si_xS_{1-x} сообщается в [453]. И в этом случае общая навеска составляла 1–2 г. Используя закалку расплава в воде, получены нестехиометрические стекла, содержащие от 5 до 35 ат. % Si. Сведения о температурах стеклования и кристаллизации нестехиометрических стекол Si_xS_{1-x} отсутствуют.

6.1.2. Система SiJSe. Впервые о получении стеклообразного диселенида кремния сообщалось в [454]. При нагревании кристаллического $SiSe_2$ в эвакуированной кварцевой ампуле до 1333 K и последующей резкой закалки расплава образуется слегка желтоватое, прозрачное стекло, которое легко кристаллизуется. Тенговер с сотрудниками [452] сообщают также о получении стеклообразного $SiSe_2$ при сплавлении исходных компонентов при 1373 K в течение трех суток, с последующей закалкой ампул с расплавом в воду. Температуры стеклования и кристаллизации, измеренные методом ДСК, составляют: T_g = 733 K и $T_к$ = 883 K.

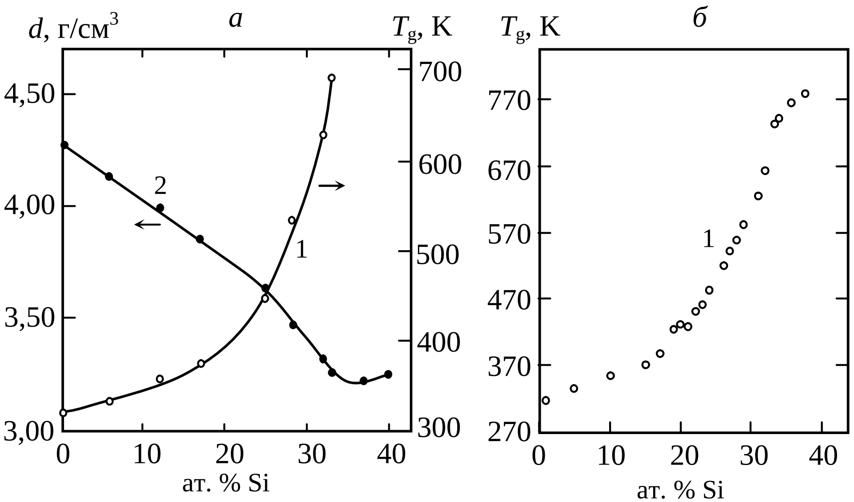


Рис. 6.1. Концентрационные зависимости температуры стеклования (1) и плотности (2) стекол системы Si–Se. *а* – [25]; *б* – [458].

О получении нестехиометрических стекол Si_xSe_{1-x} с содержанием от 0,1 до 20 ат. % Si сообщалось в [456]. Стекла получали из Se и измельченного Si полупроводниковой чистоты методом вакуумного синтеза при температуре 1173÷1273 K, при последующей закалке ампул с расплавом в воду. Следует отметить, что при содержании более 20 ат. % Si стекла интенсивно разлагаются.

Более детально стеклообразование в системе Si–Se изучено в работах [24, 25, 457, 458]. Стекла Si_xSe_{1-x} изготавливались методом вакуумного синтеза из элементарных компонент, при температуре 1298 K, общей навеской 12÷13 г, при последующей закалке ампулы с расплавом в ледяной воде. При приготовлении образцов особое внимание уделялось исключению контакта с парами воды. Установлено, что область стеклообразования в этой системе простирается от 0 до 40 ат. % Si. В системе Si–Se имеется два эвтектических состава, при x = 0,12 и 0,40, способствующие процессам стеклообразования [24, 25].

На рис. 6.1 представлены концентрационные зависимости плотности и температуры стеклования стекол Si_xSe_{1-x}. Как и в случае стеклообразных селенидов германия, имеют место экстремумы и перегибы, отвечающие положению химических соединений и эвтектик в данной системе при x = 0,33 и $x \sim 0{,}22$.

6.1.3. Система Si–Te. О возможности стеклообразования в системе Si–Te впервые упоминается в работе [459]. Сравнивая области стеклообразования в бинарных системах Ge–Te и Si–Te с диаграммами состояния этих систем (рис. 1.3 и 1.7) можно сделать вывод, что в обеих системах стекла образуются в области эвтектик со стороны теллура. Эвтектика между Te и Si_2Te_3 обладает относительно низкой температурой плавления (682 K) и отвечает составу с 17÷18 ат. % Si, что позволяет близко соотносить ее с эвтектикой в системе Ge–Te. В этой области составов вязкость расплавов уже довольно значительная, поэтому в данных условиях вполне возможно затвердевание расплава с образованием стекла в умеренных условиях закалки [447]. Вместе с тем, наибольшую стеклообразующую способность имеет не эвтектический состав, а $Si_{20}Te_{80}$ [464, 465]. Согласно [448], экспериментально наблюдаемое концентрационное смещение минимумов критической скорости охлаждения стеклообразующих расплавов относительно эвтектических составов вызвано тем, что составы переохлажденных расплавов, в которых неравновесные процессы зарождения и роста кристаллов разных фаз происходят с одинаковыми скоростями, не совпадают с равновесными эвтектическими составами, а также образованием при измерениях критической скорости охлаждения метастабильных кристаллических фаз и эвтектических структур.

Стекла Si_xTe_{1-x} обычно синтезируют методом прямого сплавления элементарных компонент в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах. При приготовлении этих стекол особое внимание необходимо уделять исключению контакта с парами воды. Протяженность области стеклообразования в системе Si–Te зависит от общей навески и скорости охлаждения расплава. Так, состав $Si_{20}Te_{80}$ можно получить в виде объемного стекла в количестве до 300 г при использовании закалки расплава в ледяной воде [464, 470]. Общая ж навеска составов стекол вблизи границы стеклообразования не превышает 2 г. Скорость охлаждения не только предопределяет границы области стеклообразования, но и существенным образом сказывается на формировании структуры стекол. В результате различных режимов охлаждения расплава $Si_{20}Te_{80}$ структура образуемого стекла претерпевает существенные изменения: закалка в ледяной воде дает аморфную структуру, а при охлаждении на воздухе в сетке стекла возникает система нанокристаллов Te размером ~ 100 Å [470].

Используя закалку расплава от температуры 1273 K в жидком азоте, авторы [460] установили область стеклообразования в этой системе в пределах составов от 15 до 25 ат. % Si. Близкую по размерам область стеклообразования (15÷23(25) ат. % Si) получила другая группа авторов [461, 468, 469], используя закалку ампул с расплавом на воздухе и в воде. При большей скорости охлаждения расплава (180 K/с) область стеклообразования в этой системе лежит в интервале концентраций от 10 до 22 ат. % Si [447]. Используя тонкостенные уплощенные ампулы и произведя закалку расплава от температур на 150÷200 K, превышающих температуры ликвидуса для соответствующего состава, в ледяную воду (скорость охлаждения ~ 250 K/с) удалось еще больше расширить границы области стеклообразования в системе Si–Te от 10 до 27,5 ат. % Si [463–467, 526]. Эти данные подтверждают результаты работ [472–475], где стекла Si_xTe_{1-x} были получены обычным методом быстрой закалки.

Применяя метод резкого охлаждения расплава на охлаждаемой медной пластине (*melt-spinning*), можно получать стеклообразные сплавы Si_xTe_{1-x} с содержанием кремния от 6 до 33,3 ат. % по данным [471] и от 10 до 40 ат. %, согласно [463].

Тонкие аморфные пленки Si_xTe_{1-x} получают различными методами: термическим испарением в вакууме предварительно синтезированных поликристаллических сплавов состава 2÷40 ат. % Si [461, 462]; дискретным термическим испарением поликристаллов (составов 5÷50 ат. % Si) на неподогретые подложки из шлифованного стеклоуглерода [477]; совместным испарением кремния и теллура в вакууме $133 \cdot 10^{-6}$ Па при температуре подложек 323 К (составов 0÷82 ат. % Te) [478] и ВЧ-распылением поликристаллических сплавов в атмосфере Ar на подложки из каптона или монокристаллического SiO_2 [479].

Исследования зависимости температуры начала кристаллизации $T_к$ стекол из бинарных сплавов близких к эвтектическому составу $A^{IV}_{15}Te_{85}$, где A^{IV} = Si, Ge, Sn, Pb, от атомного номера Z элемента A^{IV} показали, что $T_к$ убывает с ростом Z по линейному закону [480]. Эта простая зависимость кажется весьма примечательной, т.к. рассматриваемые двойные системы не обладают свойствами идеальных растворов ни в жидком, ни в твердом состоянии и указывают на существование некоторого доминирующего свойства, определяемого элементом A^{IV} и не зависящего от природы и размеров ближнего порядка. Анализ термодинамических данных этих веществ показывает, что свойства сплава в стеклообразном состоянии определяется свойствами продуктов диссоциации, присутствующими в расплаве, и что $T_к$ возрастает по линейному закону с ростом энтропии плавления, приходящейся на один атом элемента A^{IV} [480].

Кристаллизация стекол Si_xTe_{1-x} изучена методами ДТА, ДСК, рентгеноструктурного анализа и мёссбауэровской спектроскопии авторами [471–476]. На кривых концентрационной зависимости температуры стеклования и температуры кристаллизации (рис. 6.2) обнаружены минимумы при $x = 0,2$ [472]. На термограммах образцов с $x = 0,1$ и 0,2 при нагреве обнаружен один эндотермический пик, связанный с эффектом стеклования, и два экзотермических пика, связанных с двухступенчатой кристаллизацией. При охлаждении сплава после нагрева до температуры, лежащей между двумя кристаллизационными пиками, при последующем нагреве наблюдался новый эндотермический пик, связанный с эффектом стеклования, что свидетельствует о расслоении матрицы на первой стадии кристаллизации. Установлено, что первая стадия кристаллизации связана с выделением кристаллов Te, а вторая стадия – с кристаллизацией оставшейся аморфной матрицы в гексагональную фазу $SiTe_2$ (c/a = = 1,558). Стекла составов с $0,2 < x \leq 0,28$ имеют одну температуру стеклования (рис. 6.2) и кристаллизуются одностадийно по эвтектической реакции с образованием гексагональных фаз Te + Si_2Te_3. Закристаллизовавшиеся фазы обладают дефектной структурой. При увеличении концентрации Si температура плавления увеличивается, температура второй стадии кристаллизации и вторая температура стеклования понижаются, а температура первой стадии кристаллизации и первая температура стеклования меняются немонотонно и достигают максимума при $x = 0{,}2$.

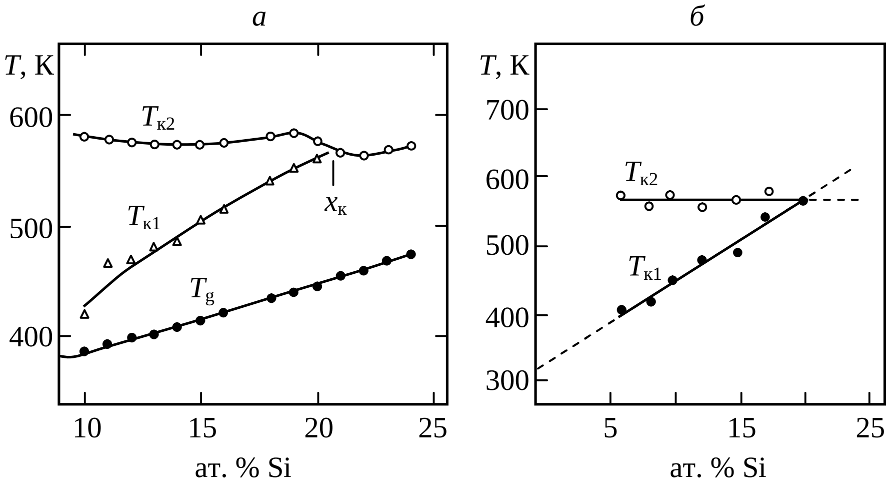


Рис. 6.2. Концентрационные зависимости температуры стеклования (T_g) и температур кристаллизации ($T_{к1}$, $T_{к2}$) стекол Si–Te. *а* – [476]; *б* – [471].

Индуцированная давлением полиморфная кристаллизация в объемном стекле $Si_{20}Te_{80}$ исследована в [481, 482]. В интервале температур 293÷640 K и давлений от атмосферного до 8,5 ГПа методами ДСК, электронной микроскопии, рентгенографии и измерения электросопротивления исследовано влияние давления на электропроводность, кристаллизацию и переход полупроводник–металл в объеме стекла $Si_{20}Te_{80}$. При комнатной температуре и атмосферном давлении ° = $1{,}39\cdot10^{6}$ Ом·см. С ростом давления ° сначала экспоненциально уменьшается, затем при 3 ГПа наклон lg° изменяется, а при 7 ГПа ° резко уменьшается на 6 порядков. Рентгенографическое исследование показало, что при этом давлении имеет место полиморфная кристаллизация, стекло $Si_{20}Te_{80}$ переходит в кристалл гексагональной сингонии с $c/a = 1{,}5$. Нагрев этой кристаллической фазы приводит к ее распаду при 586 K на две стабильные при этой температуре кристаллические фазы: Te и $SiTe_2$. Следует отметить, что индуцированный давлением при 7 ГПа переход стекло–кристалл является также переходом полупроводник–металл [482]. Стекло $Si_{20}Te_{80}$ имеет две температуры стеклования и две стадии кристаллизации. При нагревании сначала кристаллизуется избыток Te, а затем оставшаяся стеклообразная фаза кристаллизуется в виде $SiTe_2$. Обсуждено различие между кристаллизацией, обусловленной изменением температуры (первичной кристаллизации) и полиморфной или инконгруэнтной кристаллизацией, индуцированной давлением.

6.1.4. Системы GeJS(Se). Стеклообразование в бинарных системах Ge–S и Ge–Se исследовалось многими авторами, но сведения о концентрационных границах образования стекол в них носят существенно противоречивый характер. Так, в работе [483] утверждается, что в системе Ge–S вообще не установлено факта образования стекол в результате закалки расплава, тогда как в другой работе [484] стекла были изготовлены этим способом для всех составов промежуточных фаз, содержащих от 0 до 45 ат. % германия, включая стехиометрический состав GeS_2, впервые полученный в виде стекла Нильсоном [485]. Другими исследователями обнаружено в этой системе существование одной ограниченной области образования стекол: от 15 до 30 ат. % Ge [486], от 28 до 37 ат. % Ge [487] и от 39,2 до 43,5 ат. % Ge [488]. Однако сообщается также о наличии здесь двух областей стеклообразования (от 10 до 33,3 и от 40 до 44 ат. % Ge), обнаруженных в работах [489–491].

Используя достаточно большие скорости охлаждения (~ 100 К/с), авторам работ [492, 493] удалось несколько расширить область стеклообразования в системе Ge–S: от 10 до 50 ат. % Ge. Для получения в виде стекла соединения GeS они использовали прием вдувания расплава в кварцевый капилляр, охлаждаемый водой, что резко повышало жесткость закалки.

Аналогичная ситуация разнобоя в оценках размера области стеклообразования отмечалась также в системе Ge–Se, где эта область, обнаруженная в работе [498], ограничивалась составами от элементарного селена до 25 ат. % Ge [499, 500], а впоследствии была дополнена составом с 40 ат. % Ge, полученным в [501]. Исследование процессов стеклования эвтектики и близких к ней сплавов между GeSe и $GeSe_2$ постепенно привело к вычленению второй области стеклообразования [488, 570]. Сведения о наличии в системе Ge_{x}-Se_{1-x} двух протяженных областей стеклообразования, интервалы составов которых $0 < x < 0,33$ и $0,388 < x < 0,417$, были сообщены в работе [504]. Эти области были определены, когда навеска составляла порядка 20÷30 г, а средняя скорость охлаждения расплава достигала ~ 2 К/с. Результаты наиболее полного изучения размеров области стеклообразования в системе Ge–Se представлены в работах

[505–508]. Оказалось, что если использовать закалку в ледяную воду, то она простирается непрерывно от элементарного селена до 43÷45 ат. % германия.

Столь разительные отличия концентрационных границ областей стеклообразования в двойных системах Ge–S и Ge–Se прежде всего следует связать с принципиальным различием условий получения этих стекол: исходной температурой расплава, временем выдержки при ней, количеством навески, взятой для плавления, и чистотой исходных компонент, использовавшихся в различных работах. Под управляющими факторами процесса получения стекла в первую очередь понимают верхнюю температуру, от которой производится закалка расплава, продолжительность предварительной его выдержки при этой температуре и скорость его охлаждения в интервале температур стеклования. Различие в жесткости закалки стеклующегося расплава определяет не только положение границы области стеклообразования, но и возможность получения стекол в указанных системах вообще. Зачастую исследователи не учитывают используемых условий выдержки и охлаждения, также как и свободного объема ампул, что приводит к получению противоречивых данных.

Как отмечалось выше, стеклообразование в двойных системах осуществляется довольно легко при наличии одного или нескольких стеклообразующих соединений. В каждой из систем Ge–S и Ge–Se известны два химических соединения: GeX и GeX_2 (X = S,Se). В связи с различным проявлением этих соединений к явлению стеклообразования представляет несомненный интерес сопоставить структурные различия их в кристаллическом, жидком и аморфном состояниях. Это стало возможным благодаря появлению экспериментальных данных по изучению структуры расплавленного состояния в бинарных халькогенидных материалах [510, 511]. Установлено, что $GeSe_2$ в жидкой фазе устойчив и на него мало влияет даже длительный перегрев до 1263 K, тогда как GeSe в расплавленном состоянии сразу сильно диссоциирует.

Поэтому монохалькогениды германия сами по себе не могут быть получены в объемном стеклообразном состоянии, но могут входить отдельным компонентом в состав ликвирующих стекол двойных систем. Так как соединения типа GeSe понижают свою координацию при переходе из кристаллического в расплавленное состояние, то тем самым нарушается одно из основных структурных условий стеклообразования.

Дихалькогениды германия в кристаллическом состоянии существуют в нескольких полиморфных формах (разд. 2.2). Стеклообразованию, однако, поддается только их высокотемпературная моноклинная β-модификация. Последнее обусловлено двумя причинами. Во-первых, жесткая закалка расплава всегда начинается от температур, превышающих температуру плавления (самой) высокотемпературной β-модификации (причем структура ближнего порядка в расплаве соответствует структуре именно моноклинной модификации, что также удовлетворяет одно из условий стеклообразования). Во-вторых, сохранение ближнего порядка при переходе от кристаллической к стеклообразной фазе может быть наиболее легко реализовано, если кристаллы обладают ван-дер-ваальсовым характером связи и имеются группы атомов, внутри которых связь является ионно-ковалентной с преобладанием ковалентного компонента. Такими группами атомов могут выступать цепочки тетраэдров в слоистых и цепочечных кристаллах, к которым как раз и относится β-GeS_2 (β-$GeSe_2$). Важным при изучении возможностей перехода кристалл-стекло является результат анализа гибкости таких цепочек, или сформированных ими слоев. Проведенный анализ показывает, что наличие двух слоев в элементарной ячейке и низкая симметрия кристалла, с одной стороны, а также «мягкость» координационного окружения каркасных элементов [GeX_4], с другой стороны, как раз благоприятствуют гибкости слоев цепочек и слоев, что хорошо коррелирует со склонностью к стеклообразованию именно у соединений β-GeS_2 и β-$GeSe_2$ [13].

Расплавы GeS_2 и $GeSe_2$ характеризуются вместе с тем значительной кристаллизационной способностью [495–497, 512], которая существенным образом зависит от содержания в них примесей, и, особенно, от наличия малых количеств структурных единиц монохалькогенидов германия, образующихся при определенных условиях термической выдержки. Критическая скорость охлаждения для расплава GeS_2 в интервале температуры стеклования составляет 17 К/с (при закалке 10 г расплава в воду) [494]. Кинетические параметры кристаллизации стекол GeS_2 и $GeSe_2$ определены методом Киссинджера по положению максимума кривых ДТА, снятых при различных скоростях охлаждения 1,25÷40 К/мин [538]. Эффективные энергии активации кристаллизации дисульфида и диселенида германия соответственно равны 219 и 298 кДж/моль.

Одной из наиболее важных особенностей стеклообразования полупроводников является свобода нарушения ими стехиометрических пропорций, расширяющая область стеклообразования определенных систем и способствующая значительному искажению структуры стехиометрических стекол. Нарушение стехиометрии расплава по отношению к GeS_2 ($GeSe_2$) как в сторону избытка халькогена, так и в сторону избытка Ge, способствует повышению стеклообразующей способности. Так, расплав состава $GeS_{2,06}$ можно уже перевести в стеклообразное состояние при навеске 50÷200 г путем охлаждения на воздухе со скоростью всего лишь ~ 3 К/с [494]. У стекол нестехиометрических составов, с соизмеримым соотношением разнородных структурных единиц, вблизи составов эвтектик и метастабильных соединений, стеклообразное состояние наиболее устойчиво.

Высокая стеклообразующая способность расплавов в частных системах GeS–GeS_2 и GeSe–$GeSe_2$ обусловлена наличием эвтектики между стеклообразующим и нестеклообразующим компонентами, а также наличием метастабильных в стеклообразном состоянии соединений Ge_2S_3 и Ge_2Se_3, которые на равновесных диаграммах состояния не проявляются [488]. В частных системах Se–$GeSe_2$ и S–GeS_2 сплавы эвтектических составов и материалы вблизи них, богатые халькогеном, характеризуются повышенной способностью к стеклообразованию и устойчивостью получающегося стекла к кристаллизации [512], что связано со стерической несовместимостью цепочечных структурных единиц типа $Se(Se)_{2/2}$ и структурных единиц [GeS_4] и [$GeSe_4$], формирующих трехмерные цепочечные кластеры. В частности, минимальной кристаллизационной способностью при длительном отжиге обладают эвтектические селенидные стекла, содержание 8 ат. % Ge, которые как раз и отличаются от менее богатых германием стекол в одинаковой степени гомогенным микронеоднородным строением, обусловленным специфической скелетной ассоциацией структурных единиц [508].

Естественно, все богатые халькогеном стекла микронеоднородны всегда, но именно при составе 8÷10 ат. % Ge в стеклах Ge–Se тетраэдрические структурные единицы [$GeSe_4$] заканчивают формирование основного их трехмерного каркаса, в результате чего селен приобретает способность входить в остальные, более богатые германием стеклообразные материалы, уже только в форме микровключений.

Для получения стекол Ge_xSe_{1-x} без следов оксидов авторы [502] рекомендуют использовать чистые обезгаженные порошкообразные Se и Ge, а условия синтеза подбирать таким образом, чтобы образующиеся в результате реакций следы SeO_2, GeO, GeO_2 удалялись возгонкой или откачкой в вакууме. Присутствие оксидов в системах Ge–S(Se) является нежелательным потому, что даже весьма малые количества оксидов способствуют кристаллизации расплавов в этих системах при охлаждении, являясь центрами кристаллизации.

Начало систематического изучения зависимости «состав–свойство» для халькогенидных стеклообразующих систем положено более 100 лет назад [513]. Но и сейчас нет еще единого мнения о том, что собой представляют стекла этих систем с точки зрения физико-химического анализа и как отражаются особенности соответствующих диаграмм состояния на зависимостях «состав–свойство», т.е. каким образом тип соединения и характер его плавления, а также наличие твердых растворов и эвтектик отражаются на этих зависимостях в случае формирования стеклообразных фаз. В связи с этим представляется необходимым проследить за концентрационным изменением основных физико-химических параметров стекол двойных систем Ge–S и Ge–Se.

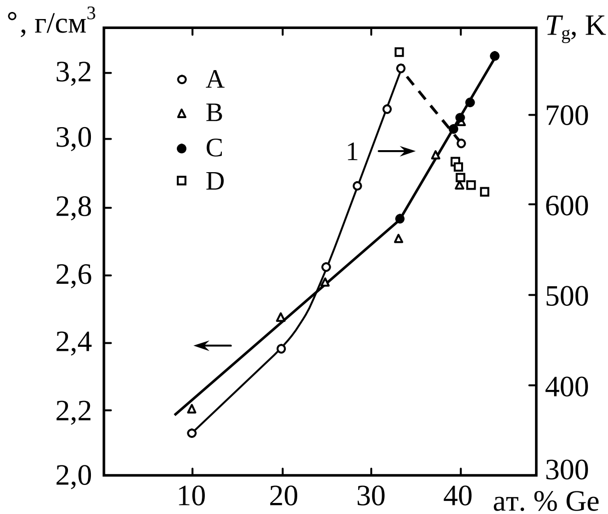


Рис. 6.3. Концентрационная зависимость плотности (1), температуры стеклования (2) и микротвердости (3) стекол системы Ge–S. A, B – [13], C, D – [488].

На рис. 6.3 и 6.4 приведены концентрационные зависимости микротвердости, плотности и температуры стеклования стекол Ge_xS_{1-x} и Ge_xSe_{1-x} соответственно. Из этих рисунков видно, что на кривых зависимости «состав–свойство» стекол обеих систем наблюдаются изломы и перегибы, которым на диаграммах состояния

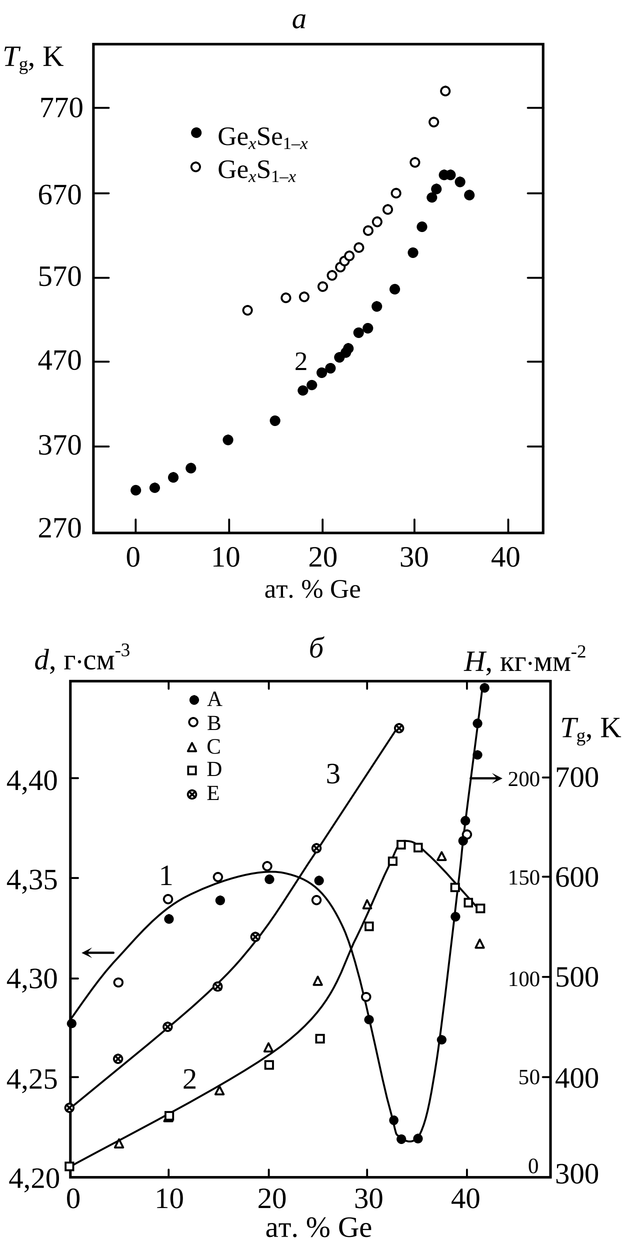


Рис. 6.4. Концентрационная зависимость плотности (1), температуры стеклования (2) и микротвердости (3) стекол системы Ge–Se. *а* – [506]; *б* – A, D – [504], B, C – [507], D – [505].

(рис. 1.4 и 1.5) соответствуют стехиометрические составы или эвтектики, экстремумы на этих зависимостях всегда соответствуют составам стехиометрических химических соединений GeS_2 и $GeSe_2$. Значение плотности стехиометрического стекла $GeSe_2$ равно 4,26 г/см^3, что на 2,1 % ниже плотности соответствующего кристаллического состояния 4,35 г/см^3 [505]. Сравнительные исследования оптических, электрических, фотоэлектрических и фотолюминесцентных свойств кристалличесих и стеклообразных дихалькогенидов германия приведены в работах [417, 490, 491, 497, 503, 508, 540, 541, 574].

В двойной системе Ge–Se, в области составов, обогащенных халькогеном (~ 80 ат. % Se), на концентрационных зависимостях плотности наблюдается еще один максимум, а температуры стеклования и микротвердости – изломы, которые на диаграмме состояния соответствуют составам, близким к соответствующей эвтектике. Наличие экстремумов на кривых физико-механических свойств от состава свидетельствует о структурных изменениях в этих стеклах. Действительно, методами колебательной спектроскопии [13, 490, 508] показано, что в области экстремумов имеет место замещение разнородных атомов или структурных единиц в атомной сетке стекла, что приводит в них к переходу от одного преобладающего типа структурных единиц к другому. Для стекол Ge_xSe_{1-x} величина T_g связана со средним числом связей, приходящихся на атом $\overline{m}$, соотношением $T_g = \exp(3{,}42 \cdot \overline{m} - 3)$ [455].

На диаграммах «состав–свойство» стеклообразных систем особые точки отвечают не только химическому упорядочению, но и смене типа микронеоднородности. Определенную информацию о микронеоднородном строении стекол можно получить с помощью эквивалентометрии [449, 514]. В эквивалентометрии твердых тел измеряется величина молярной массы химического эквивалента твердого тела по отношению к реакции этого вещества с определенным химическим растворителем. Если твердое тело макро- или микронеоднородно вплоть до нанометрических размеров, следует ожидать селективного растворения отдельных фрагментов тела. Рассчитывая теоретические величины молярной массы химического эквивалента и сравнивая их с экспериментальными значениями, можно сделать соответствующие выводы о структурно-химическом составе стекол.

В случае химической неоднородности стекол на уровне среднего порядка из стекол могут селективно вытравливаться структурные фрагменты, являющиеся замороженными зародышами определенных стабильных или метастабильных фаз. Меняя тип агрессивных растворов, можно получать взаимно дополняющую информацию о строении стекол и о составе их фрагментов [449, 514].

Оказалось, что стекла системы Ge–Se растворяются в щелочном растворе (KOH) и в растворе окислителя (дихромата калия, хлорида железа (III), нитрата меди и др.) принципиально по различным механизмам в зависимости от их принадлежности по составу к доэвтектическим сплавам [449, 514]. При содержании германия в стеклах системы Ge–Se до 10 ат. % доминирует механизм, приводящий к растворению селена, больше 10 ат. % – механизм, согласно которому вытравливаются фрагменты соединения $GeSe_2$.

Таким образом, в области 10 ат. % Ge в стеклообразном состоянии проявляется эвтектика между селеном и диселенидом германия. Тот факт, что до и после состава эвтектики компоненты образуют разные молекулярные соединения, подтверждается изменением характера концентрационной зависимости химического эквивалента стекол. Согласно [449, 514], полученные результаты свидетельствуют о том, что структурные фрагменты селена и диселенида германия меняют свои молекулярные (предположительно низко- и высокомолекулярные) формы в зависимости от состава расплава и соответственно определяют особенности среднего порядка стеклообразных сплавов, полученных из них.

Эти выводы хорошо согласуются с результатами исследования зависимости вязкости жидких растворов стеклообразующей системы Ge_xSe_{1-x} в диапазоне $0 < x < 0{,}3$ в области температур 573÷873 K [500, 515, 516, 519]. На изотермах вязкости обнаружены три области. При $0 < x < 0{,}08$ вязкость возрастает с увеличением x. Зависимости хорошо описываются моделью, в которой атомы Ge служат сшивающими элементами для цепей Se. В области эвтектики при $0{,}08 < x < 0{,}1$ на изотермах появляется сингулярность, увеличивающаяся с повышением температуры и связанная со структурными перестройками системы. В области $0{,}1 < x < 0{,}3$ энергия активации вязкого течения сильно возрастает с увеличением x. Структурными элементами в этой области, как и в стеклообразном состоянии, являются тетраэдры [$GeSe_4$], связанные между собой через атомы Se; число цепей и колец быстро уменьшается с ростом x. Вязкие свойства жидкости в этой области составов определяются образованием в растворе ассоциатов в соответствии с фазовой диаграммой.

Еще одним независимым подтверждением сложной перестройки структуры стекол Ge_xSe_{1-x} в области составов, богатых селеном, служат результаты релаксационных процессов [517]. На основе изучения сдвига температуры стеклования при изменении скорости нагревания стекла, времени его старения можно определить соответствующие энергии активации этих процессов (ΔE и $\Delta E^{/}$). Приложение этого метода к стеклам Ge_xSe_{1-x} показало, что они могут быть разделены на две области составов (x = 0÷0,04 и 0,04÷0,12), которые не видны на равновесной фазовой диаграмме. В этих областях релаксационные явления связываются с подвижностями структурных единиц $SeSe_{2/2}$ и [$GeSe_4$] в сетке, изменяющей свою размерность при изменении состава. В первой области размерность сетки снижена и в ней молекулярные подвижности увеличиваются. Во второй (x = = 0,04÷0,12) размерность сетки повышена, что приводит к постепенному замораживанию подвижности, так что релаксационные явления для составов, содержащих более 12 мол. % Ge, не фиксируются методом ДСК.

Таким образом, приведенные данные убедительно свидетельствуют о сложной перестройке системы межатомных связей при формировании стекол бинарных систем Ge–S и Ge–Se. Это сопровождается изменением соотношения их структурных компонентов, что подтверждается методами колебательной спектроскопии.

Последовательность образования кристаллических фаз при нагреве аморфных пленок Ge_xSe_{1-x} ($0,1 < x < 0,4$), полученных термическим напылением, исследована методом просвечивающей электронной микроскопии [518]. Начиная с температуры 673 K, кристаллизация пленок сопровождается выделением высокотемпературной равновесной β-фазы $GeSe_2$, в то время как низкотемпературная равновесная α-фаза практически всегда отсутствовала во всех исследованных сплавах. На основании экспериментальных данных сделано заключение, что локальная координация атомов в аморфном состоянии близка к той, которая реализуется в высокотемпературной β-фазе $GeSe_2$.

6.1.5. Система GeJTe. Впервые стекла в системе Ge–Te получены методом сверхжесткой закалки расплава на охлаждаемой медной пластине в камере с очищенным аргоном под давлением ударной волны (splat-cooling) [520]. В этом случае скорость охлаждения расплава достигает ~ 10^5 K/с. Установленные в [520] размеры области стеклообразования в системе Ge–Te находятся в интервале составов от 10 до 25 ат. % Ge. Близкие по размерам области стеклообразования для жесткозакаленных образцов (~10^3 К/с), полученных методом разбрызгивания мелких капель расплава в баню с силиконовым маслом (spray-cooling), приведены в работах [509, 521].

Режим закалки в области сплавов с большим содержанием теллура оказывает значительное влияние на величину области стеклообразования. В режиме закалки в ледяной воде при разливании расплава тонким слоем по ампуле получены стеклообразные сплавы Ge_xTe_{1-x} состава x = 0,15÷0,20 [522]. Используя обычный метод закалки расплава в ледяную воду [523, 526] и жидкий азот [524], область стеклообразования в системе Ge–Te была установлена простирающейся от 10(12) до 25 ат. % Ge и от 15 до 28 ат. % Ge соответственно. Более подробно влияние скорости охлаждения расплава на положение границы области стеклообразования в системе Ge–Te изучено в [447, 525, 528]. Стекла в этой системе, состав которой $Ge_{18}Te_{82}$, образуются на основе эвтектики со стороны теллура. Наличие этой эвтектики способствует понижению кристаллизационной способности нестехиометрических сплавов эвтектического и близких к нему составов. При повышении скорости охлаждения расплавов до 180 К/с границы области стеклообразования системы Ge–Te расширяются, она простирается в этом случае от 10 до 23 ат. % Ge [447, 525], а температура стеклования, сформировавшегося в этих условиях стекла, достигает величин от 373 до 433 К.

Применение метода спиннингования расплава для получения стекол в системе Ge–Te позволило увеличить область стеклообразования от 0 до 29 ат. % Ge [532]. За пределами указанной области быстро закаленные сплавы представляют собой стеклокристаллическую смесь. Этим методом образцы получают в виде лент шириной 5–6 мм и толщиной 20–40 мкм, длина которых лимитируется величиной загрузки исходного сплава в кварцевую ампулу.

Методами катодного и дискретного распыления в этой системе можно получать аморфные слои в интервале составов от 5 до 100 ат. % Ge [509, 536].

В стеклах и стеклокристаллах системы Ge–Te методом эквивалентометрии обнаружены структурные фрагменты метастабильного соединения $GeTe_2$, отсутствующего на диаграмме состояния стабильных фазовых равновесий в системе Ge–Te [449, 514]. Наличие соединения $GeTe_2$ с решеткой, изоморфной β-кристобалиту SiO_2, установлено рентгенографическим методом в отожженных при 473 К аморфных пленках аналогичного состава [527]. При повышении температуры до 523 К $GeTe_2$ распадается на GeTe и Te. Получить макрофазу соединения $GeTe_2$ не позволяет его нестабильность при обычных условиях, поэтому автором [449] был выбран стеклокристалл состава $GeTe_3$, в котором указанное соединение стабильно, находится в стеклообразной матрице в мелкодисперсном состоянии.

Объемные стекла и тонкие аморфные слои Ge_xTe_{1-x} малоустойчивы и легко кристаллизуются при нагревании. Процессы кристаллизации стеклообразных сплавов $Ge_xTe_{1–x}$ изучены методами ДТА, рентгенографии, электронной микроскопии и дифракции в [523, 528–534]. На примере стеклообразного сплава $Ge_{0,15}Te_{0,85}$ изучено влияние скорости нагрева (β) на величины температур стеклования (T_g), кристаллизации ($T_к$), плавления ($T_{пл}$) и параметра $K_{gl} = (T_к – T_g)/(T_{пл} – T_к)$ [533, 534]. Установлено увеличение T_g и $T_к$ с увеличением скорости нагрева, изменение количества стадий кристаллизации из стеклообразной фазы, сдвиг максимумов тепловыделения, соответствующих этим стадиям, в сторону больших температур. Так, при изменении β от 1,25 до 80 К/мин. величины T_g и $T_к$ изменялись на 27 и на 42 К, а температура плавления при этом оставалась постоянной [533]. Стекло, приготовленное охлаждением со скоростью, значительно превышающей β, характеризуется более крутой зависимостью T_g и $T_к$ от β, чем стекло, полученное медленным охлаждением расплава. Для сопоставления способности веществ образовывать стекла, предложено [533] использовать нормализованный параметр K_{gl}, определяемый при β = 1. Необходимо отметить, что хотя параметр K_{gl} приемлем для качественных оценок, он не обладает определенным физическим содержанием.

Исследование процесса термической кристаллизации стекол $Ge_{0,15}Te_{0,85}$ методом электронной микроскопии показало [531], что существует много общего между кристаллизацией из стеклообразного и из жидкого состояний. Процесс перехода из стеклообразного в кристаллическое состояние является промежуточным между кристаллизацией из жидкого состояния и процессом некогерентного выделения из пересыщенного твердого раствора. При этом энергия упругих деформаций, возникающих при переходе из стеклообразной фазы в кристаллическую фазу, в расчете на один атом Δg_a, определяется в основном плотностями $\rho_с$ и $\rho_к$ этих фаз согласно закону $\Delta g_a \sim \ln(°_с/°_к)$.

Изучение процесса старения стеклообразного сплава $Ge_{15}Te_{85}$ при температурах несколько ниже 451 К (по крайней мере, до 411 К) показало, что на его поверхности кристаллизуется чистый Te [539]. Энергия активации процесса роста Te 193 кДж/моль, что соответствует энергии самодиффузии в Te перпендикулярно гексагональным плоскостям. Одновременно образующиеся богатые Ge фазы и химическое соединение GeTe препятствуют свободному росту кристаллов Te, в результате чего толщина его слоя на поверхности не превышает 5 мкм.

Характер кристаллизации стекол Ge_xTe_{1-x} зависит от состава, скорости нагревания, скорости закалки расплава и их предыстории. На рис. 6.5, *а* приведены концентрационные зависимости T_g (кривые 1, 2) и $T_к$ (кривая 3) стеклообразных и аморфных фаз двойной системы Ge–Te. С увеличением содержания теллура температура стеклования монотонно падает, а $T_к$ проходит через максимум при 80 ат. % Te [523]. Более подробное изучение процесса кристаллизации амор-фных и стеклообразных сплавов Ge_xTe_{1-x} показало, что характер их кристаллизации зависит от скорости нагрева. При нагреве ~10 К/мин. кристаллизация протекает в одну стадию, характеризуясь одним пиком на кривых ДТА, температура которого $T_к$ в зависимости от концентрации сплавов описывается прямолинейной зависимостью 1 (рис. 6.5, *б*). При этом температура кристаллизации для составов $GeTe_4$ и $GeTe_3$ не укладывается в эту зависимость. При нагревании ~ 1 К/мин процесс превращения является двухстадийным с двумя пиками на кривых ДТА, соответственно при температурах $T_{к1}$ и $T_{к2}$. При этом $T_{к1}$ линейно зависит от состава сплавов, а $T_{к2}$ в пределах ошибки эксперимента от состава сплавов не зависит (рис. 6.5, *б*).

Кристаллизация заэвтектических, эвтектических и доэвтектических стеклообразных сплавов Ge_xTe_{1-x} является многостадийным процессом и имеет в каждом случае свои характерные особенности. Первая стадия кристаллизации заэвтектических стеклообразных сплавов характеризуется выделением моноклинного теллура (образование которого связано с растворением в нем германия), который превращается в гексагональный только на последних стадиях превращений, сопровождающихся выделением германия (при 623 К) и образованием соединения GeTe. При кристаллизации стекол эвтектического и доэвтектического составов на первой стадии сразу же формируется гексагональный теллур, а затем эвтектика Te + GeTe [528]. Морфология образующихся кристаллических фаз зависит от концентрации Ge в сплаве. Образование дендритной структуры в процессе роста кристаллической фазы авторы [530] объясняют

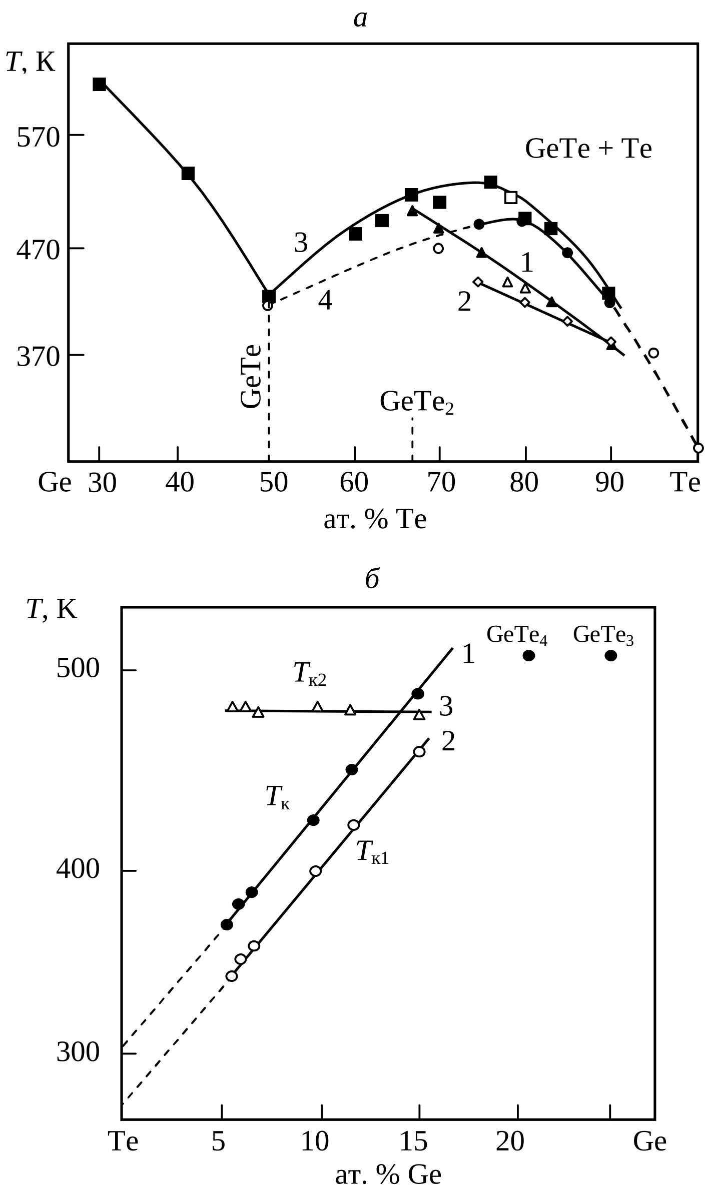


Рис. 6.5. *а* – Концентрационные зависимости температур стеклования (1, 2) и кристаллизации (3, 4) стеклообразных и аморфных сплавов системы Ge–Te (кривые 1, 3 – [509]; 2, 4 – [523]); *б* – зависимости температур кристаллизации от состава стеклообразных сплавов системы Ge–Te. $\upsilon_{нагр.}$, К/мин.: 10 (1) и 1 (2, 3) [532].

обогащением аморфной матрицы атомами Te и приближением ее состава к эвтектическому.

Характер кристаллизации аморфных пленок Ge_xTe_{1-x} ($0,1 < x < 1$), полученных дискретным испарением, также зависит от состава [536]. Для составов с $x > 2/3$ наблюдается одностадийное превращение при 653 К с образованием кристаллов Ge и GeTe высокотемпературной модификации с решеткой типа NaCl. Для составов с $x < 1/3$ наблюдается одностадийная кристаллизация, сопровождающаяся образованием смеси кристаллического Te и ромбоэдрического GeTe при 443 К. В промежуточной области концентраций Ge ($1/3 < x < 2/3$) наблюдаются две стадии кристаллизации. На первой стадии при T = 443 К выделяются кристаллы GeTe с ромбоэдрической решеткой. На второй стадии при T = 653 К происходит выделение кристаллов Ge и трансформация решетки GeTe из ромбоэдрической в кубическую (типа NaCl).

6.2. ТРОЙНЫЕ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИЕ СИСТЕМЫ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Количество перспективных с точки зрения образования стекол многокомпонентных халькогенидных систем очень велико благодаря реально достижимым в этом случае разнообразным вариантам в сочетаниях элементов. В таких многокомпонентных системах, в принципе, возможна реализация множества разновидностей большого числа параллельно идущих процессов структурных превращений. В результате в сложном по составу расплаве всегда существуют зависящие от температуры и давления, а также непрерывно меняющиеся в пространстве и времени, области нанометровых размеров, обогащенные структурными элементами возможных кристаллов, хотя и не совпадающие с ними, вообще говоря, по составу. Практически это свидетельствует о широко развитых здесь эффектах микроликвации.

При этом разные виды структурных превращений должны оказывать влияние на различные свойства формирующихся здесь сходных по составу стекол с совершенно различной интенсивностью. Таким образом, замораживание различных протекающих в многокомпонентных и многофазных материалах изменений структурных конфигураций заведомо должно иметь место при существенно различных температурах. В результате в формирующихся многокомпонентных стеклах очень сильна ликвация, причем строение атомной матрицы каждого ее члена оказывается намного более сложным, чем у бинарных стеклах, рассмотренных в предыдущем разделе. Поэтому в общем случае явление стеклообразования в многокомпонентных системах необходимо всегда рассматривать с позиций анализа одновременно его кинетических и структурных критериев.

В данном разделе описываются только наиболее широко изученные тройные халькогенидные системы, в которых образуются стекла трех кардинально различных групп, это стекла:

1) два из трех компонент которых халькогены;
2) сформированные халькогеном и двумя элементами IV группы;
3) содержащие элементы IV, V и VI групп.

Усложнение состава при переходе к тройным системам, в которых возможно взаимодействие всех трех компонентов с образованием трехкомпонентных структурных единиц, либо в которых присутствуют тройные эвтектики – способствует стеклообразованию. При этом, по крайней мере, в одной из двойных систем, составляющих тройную, должно наблюдаться стеклообразование. Исчерпывающий характер проведенных по выделенным нами системам исследований процессов стеклообразования резко сократил число новых работ по этому вопросу, поэтому изложения особенностей этих процессов в определенной степени становятся уже традиционными [9, 12].

По характеру взаимодействия компонентов в процессе стеклообразования выделенные нами тройные системы могут быть условно отнесены к следующим видам:

1) системы, в которых существуют твердые растворы на основе стеклообразующего компонента (в системе Ge–S–Se таким раствором является $GeS_{2x}Se_{2-2x}$ [541];

2) системы, в пределах области стеклообразования которых существует хотя бы одно тернарное соединение (в системе Pb–Ge–S им служит $PbGeS_3$ [542]);

3) системы, стеклообразование в которых в значительной мере определяется наличием двойных и тройных эвтектик (система Ge–Sb–Se [543]).

6.2.1. СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ С ДВУМЯ ХАЛЬКОГЕНАМИ

Система Si–SJSe. Стеклообразование в системе Si–S–Se изучено авторами [544] вдоль квазибинарного разреза SiS_2–$SiSe_2$. Стеклообразные твердые растворы $SiS_{2x}Se_{2-2x}$ (x = 0,00; 0,12; 0,25; 0,37; 0,50;

0,70 и 1,00) получали по методике вакуумного синтеза, общая навеска 1÷2 г, максимальная температура синтеза 1370 К, время выдержки 40÷60 *ч* с последующей закалкой в воду. Стекла $SiS_{2x}Se_{2-2x}$ неустойчивы на воздухе и склонны к гидролизу.

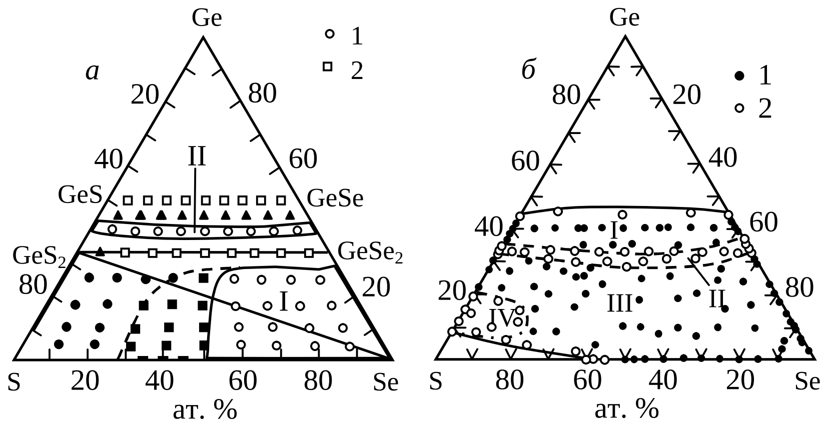
В стеклообразных твердых растворах $SiS_{2x}Se_{2-2x}$ имеет место изоэлектронное замещение атомов серы на селен с изменением состава и формирование смешанных тетраэдров $[Si(S_{4-N}Se_N)]$.

Система Si–Se–Te. Область стеклообразования в системе Si–Se–Te не установлена. В работе [545] синтезированы стекла $Si_x(Se_{1-y}Te_y)_{1-x}$ составов $0{,}333 \le x \le 0{,}43$ и $0 \le y \le 0{,}6$ и изучена их структура методом КР спектроскопии. Синтез тройных стекол проводили из элементарных компонентов (Si и Te чистоты 99,999 % и селена, подвергнутого специальной очистке) в эвакуированных до $133 \cdot 10^{-3}$ Па кварцевых ампулах длиной 8 см и внутренним диаметром 6 мм. Общая навеска компонентов составляла 1÷2 г. При максимальной температуре синтеза 1370 К расплавы выдерживали 60 *ч*, после чего охлаждали закалкой в воду. Стекла, обогащенные селеном являются гигроскопичными.

На основании данных колебательной спектроскопии [545] предложена цепочечно-кластерная модель строения стекол $Si_x(Se_{1-y}Te_y)_{1-x}$. Согласно этой модели при $y = 0$ в структуре стекла существуют цепочки тетраэдров $[SiSe_4]$, связанных между собой общими парами атомов селена (реберное сочленение), как в кристалле $SiSe_2$. При добавлении теллура структура стекла изменяется так, что соседние цепочки соединяются между собой, образуя связь тетраэдров $[Si(Se,Te)_4]$ через общие вершины. Для составов с $x \ge 0{,}35$ добавление теллура приводит к образованию структурных единиц $Si(Se,Te)_{6/2}$, подобных, как в кристалле $SiSe_2$.

Система Ge–S–Se. Исследованию стеклообразования в этой системе посвящен целый ряд работ [546–549]. Авторы [546] изготавливали сплавы Ge–S–Se методом вакуумного синтеза из элементарных компонент, причем температура его определялась конкретным содержанием германия в сплаве и составляла 1023÷1273 К. После выдержки при максимальной температуре продолжительностью 5 *ч*, охлаждение расплава общей навеской до 5 г происходило в режиме выключенной печи или осуществлялось путем закалки на воздухе. Границы реализующейся в таких условиях области стеклообразования системы Ge–S–Se приведены на рис. 6.6, *а*.

Установлено существование двух отдельных областей стеклоо б-разования. Одна из них (I) примыкает к вершине селена, причем в стеклах этих составов повышение концентрации серы сопровождается эффектами микрорасслаивания (область, выделенная пунктиром) на две стеклофазы, а также микронеоднородности. Другая область стеклообразования (II) оказалась вытянутой вдоль разреза $GeS_{1,5}$–$GeSe_{1,5}$ (эти стекла содержат в среднем до 40 ат. % Ge). Стекла ее весьма однородны, но малейшие добавки германия или халькогенов приводят к их кристаллизации. Существование второй области стеклообразного состояния обусловлено образованием эвтектической складки на поверхности ликвидуса.



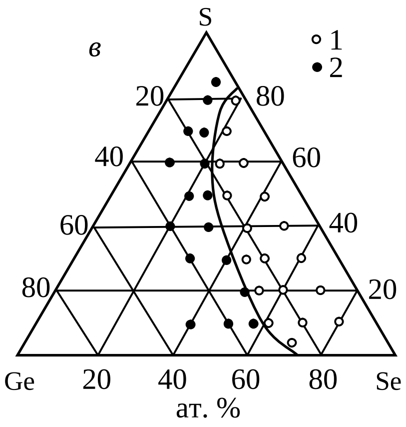


Рис. 6.6. Стеклообразование в системе Ge–S–Se по [546] (*а*) по [547] (*б*) и по [548] (*в*). 1 – стеклообразные сплавы; 2 – кристаллические сплавы. *а*) I и II – области однородных стекол, пунктиром выделена область стекол с кристаллическими включениями, темными точками показаны расслаивающиеся стекла; *б*) I и II – устойчивые стекла, получающиеся при охлаждении в режиме выключенной печи; III – стекла, получающиеся при резкой закалке; IV – расслаивающиеся стекла.

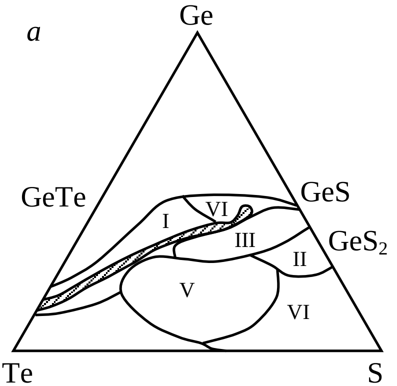
Границы области устойчивого стеклообразования и стеклообразования при резкой закалке расплава, полученные для системы Ge–S–Se в работе [547], сопоставлены на рис. 6.6, *б*. Сплавы в этой работе также получали методом вакуумного синтеза из элементарных компонент, но общая навеска составляла уже 10÷12 г, а максимальная температура синтеза превышала температуру ликвидуса.

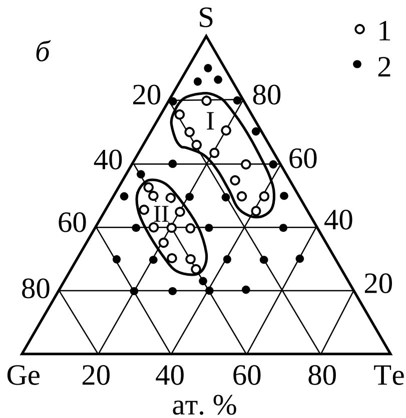
Расплавы от максимальной температуры охлаждались в режиме выключенной печи или закаливались в ледяную воду, либо жидкий азот. Увеличение скорости охлаждения расплава по сравнению с работой [546] привело к расширению границ обеих областей стеклообразования. Исходя из термических критериев получения стекол в системе Ge–S–Se авторы работы [547] разделили всю область ее стеклообразования на три перекрывающиеся зоны. Зону I формируют составы с наибольшим содержанием германия – от 45 до 37 ат. %, стекла материалов этой зоны образуются при охлаждении расплавов в режиме выключенной печи (1÷2 К/мин.). Зону II составляют сплавы с содержанием германия от 38 до 32 ат. %. Стекла материалов этой зоны можно получить только в небольших количествах, в режиме резкой закалки расплава в ледяную воду либо в жидкий азот. Зона III включает составы с содержанием германия ниже 30÷32 ат. % и тесно примыкает к частным двойных системам Ge–S и Ge–Se. Хотя элементарный селен является, конечно, лучшим стеклообразователем, нежели сера, замещение селена на серу не всегда приводит к затруднениям в осуществлении процессов стеклообразования.

Рассмотрим влияние способности вещества к изоморфному замещению элементов в кристаллическом состоянии на процессы стеклообразования. Конечно, самим по себе фактом образования твердых растворов в кристаллическом состоянии еще нельзя объяснить явление стеклообразования: для его осуществления обязательно необходимо наличие стеклообразующих компонент. Тем не менее, существование твердых растворов на основе стеклообразующих соединений способствует эффекту стеклообразования. Так, в системе Ge–S–Se, отличающейся обширной областью стеклообразования, присутствуют непрерывные ряды кристаллических твердых растворов по разрезам GeS_2–$GeSe_2$, GeS–GeSe и известны ограниченные ряды твердых растворов с эвтектикой в частной двойной системе S–Se. В стеклообразном состоянии из числа перечисленных получаются только твердые растворы $GeS_{2x}Se_{2-2x}$ [218, 541]. Однако область устойчивого стеклообразования зоны I с большим содержанием германия (рис. 6.6) простирается также вдоль линии совместного выделения твердых растворов материалов на основе системы Ge_2S_3–Ge_2Se_3 [554], примыкая к эвтектикам в двойных системах Ge–S и Ge–Se.

Следовательно, тройная система Ge–S–Se характеризуется значительной областью стеклообразования по совокупному множеству причин (критериев), главным образом структурных: наличию стеклообразного элементарного селена, бинарных стеклообразующих химических соединений GeS_2 и $GeSe_2$, формирующих между собой непрерывный ряд твердых растворов, а также бинарных эвтектик. Значения температур стеклования материалов системы Ge–S–Se в области составов с большим содержанием германия, определенные методом ДТА, составляют 613÷633К, согласно [546], или 599÷654 К, согласно [547]. При уменьшении концентрации германия эта температура убывает до 378÷475 К (составы с 5 и 10 ат. % германия, соответственно [547]. Установлено, что стекла зоны I в процессе измерения ДТА кристаллизуются [546, 548], тогда как стекла, обогащенные халькогенами, не удается закристаллизовать даже в течение месячного отжига [546].

Система Ge–S–Te. Впервые границы области стеклообразования в системе Ge–S–Te изучены в работе [550] методами ДТА, дилатометрии, рентгенографии, металлографии, электронной спектроскопии. В результате найденной границы 7 подобластей в области стеклообразования (рис. 6.7, *а*), соответствующих особенностям кристаллизации стекол, термических и механических свойств образцов (температуры стеклообразования и кристаллизации, микротвердости), определены значения ширины области расслаивания в жидком состоянии и структура некоторых кристаллизующихся фаз. Синтез сплавов авторы [550] проводили из элементарных компонент вакуумным методом в кварцевых ампулах, общая навеска составляла 0,5 г. Нагрев навески выполнялся ступенчато, с изотермической выдержкой при 273, 673, 873 и 1273 К. При максимальной температуре продолжительность выдержки достигала 12 *ч*. Необходимая для стеклования скорость охлаждения расплавов материалов этой системы зависит от конкретного состава сплава. Расплавы составов вблизи границы области стеклообразования требуют резкой закалки в смесь поваренной соли со льдом, тогда как составы внутренних частей области стеклообразования формируются при скоростях охлаждения расплава всего лишь в 5 К/мин. Наиболее устойчивыми к кристаллизации оказались стекла, вытянутые вдоль разреза, начинающегося от эвтектики в двойной системе Ge–Te и простирающегося по направлению к составу GeS. На рис. 6.7, *а*, демонстрирующем стеклообразование в системе Ge–S–Te, область указанного разреза заштрихована. Составы наиболее термически стабильных стекол (имеющих наиболее высокие температуры перехода в стеклообразное состояние) расположены по обеим сторонам квазибинарного разреза GeTe–GeS_2 с минимумом на уровне эвтектики e_1. Расслаивание в жидком состоянии приводит к разделению образцов при плавлении на две стеклообразные фазы, одна из которых, обогащенная теллуром, кристаллизуется при нагревании в процессе ДТА, тогда как вторая фаза, содержащая полисульфидные цепочки, остается стеклообразной.





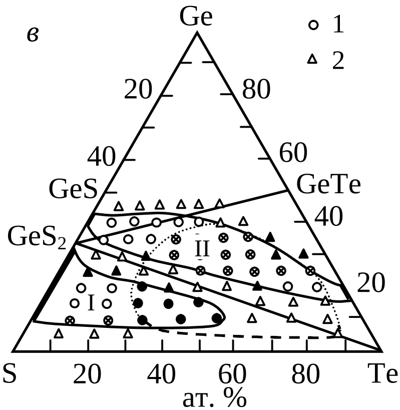


Рис. 6.7. Стеклообразование в системе Ge–S–Te по [550] (*а*), по [548] (*б*) и по [551] (*в*). 1 – стеклообразные сплавы; 2 – кристаллические сплавы.
а) I – V – области стекол, ограниченных сплошными линиями отличающихся своей кристаллизационной способностью (см. в тексте). Область наиболее устойчивых стекол заштрихована; *б*, *в*) I и II – области устойчивого стеклообразования. Пунктиром показаны границы областей расслаивания.

Стеклообразование в системе Ge–S–Te изучалось также в работах [548, 551]. Сплавы при этом изготавливались методом вакуумного синтеза из элементарных компонент, навеска составляла 5 г, максимальная температура синтеза достигала 1023÷1273 К, в зависимости от концентрации германия. При максимальной температуре продолжительность выдержки достигала 5 *ч*, после чего следовало медленное охлаждение расплава в режиме выключенной печи, со скоростью 1÷2 К/мин., или закалка на воздухе (7÷10 К/мин.) [551]. При описанных режимах синтеза и охлаждения в системе Ge–S–Te наблюдаются две области стеклообразования, как и в работе [463], однако протяженность их оказалась несколько меньшей той, которая была определена в работе [550], ввиду использования меньших скоростей охлаждения расплава (рис. 6.7, *б*).

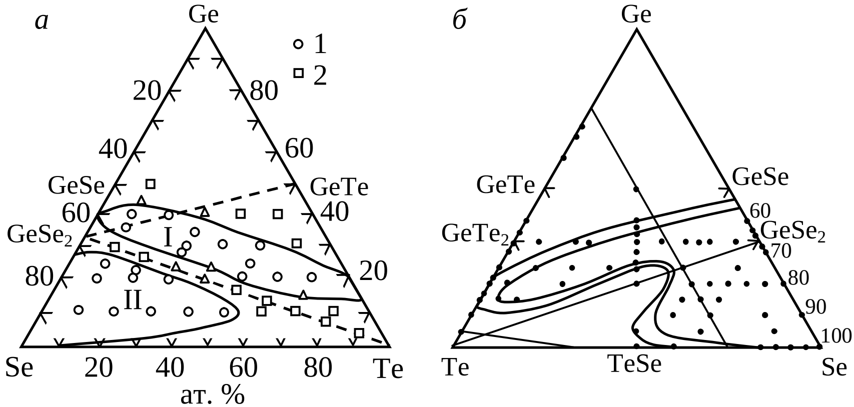
В данной системе обнаружено расслаивание стеклообразного материала на две стеклофазы [550, 551], в области которых определено направление конод – они проходят почти параллельно квазибинарному разрезу Te–GeS_2 и несколько развернуты против часовой стрелки. Разрез GeS_2–Te является квазибинарным разрезом эвтектического типа [553]. На этом разрезе имеется область расслаивания с температурой монотектического процесса 1058 K.

Стекла системы Ge–S–Te существенно различаются по своей кристаллизационной способности. Данные метода ДТА позволили установить размеры и форму отдельных зон, чьи материалы характеризуются одинаково. В зоне I величина температуры стеклования возрастает с увеличением содержания германия от 369 до 604 K, симбатно ведет себя температура кристаллизации, возрастая от 401 до 766 K. В качестве первичной фазы кристаллизации выделяется чистый Te. В зоне II также имеет место симбатное изменение температур стеклования и кристаллизации: от 573 до 673 K, и от 673 до 713 K, соответственно. Стекла зоны III в процессе записи ДТА не кристаллизуются, их удается закристаллизовать частично в результате месячного отжига при температурах на 50 K выше температуры стеклования. Последняя меняется с составом стекол этой зоны от 623 до 673 K. Температура стеклования стекол зоны IV постоянная и составляет 523 K, их не удается закристаллизовать при условиях описанного выше отжига. К аналогичному выводу о высокой устойчивости стекол этой зоны пришли также авторы работ [549, 551]. В зоне V обнаружено расслаивание стеклообразных материалов на две отдельные фазы, чьи кристаллизационные характеристики и свойства резко различаются. Наконец, стекла зоны VI характеризуются наличием двух эквоэффектов на термограммах, обусловленных кристаллизацией в качестве первичных фаз соединения GeTe, а в качестве вторичных – веществ GeS_2 или GeS.

В системе Ge–S–Te не обнаружено образования тернарных химических соединений, но имеются две тройные эвтектические и одна тройная перитектическая точки [553]. Указанные точки расположены в пределах области наиболее устойчивых стекол (рис. 6.7, *а*).

Система Ge–Se–Te. Область стеклообразования в системе

Ge–Se–Te впервые была определена в работе [555]. Сплавы изготавливались методом вакуумного синтеза, максимальная температура которого достигала 1173 K. После выдержки при этой температуре в течение нескольких часов расплавы закаливались на воздухе. В работе [556] температура синтеза сплавов была поднята до 1223 K, однако процесс закалки расплава на воздухе начинался лишь от температуры 1073÷1123 K. В обоих случаях в системе обнаружились две области стеклообразования: одна из них примыкает к углу селена, а вторая вытянута от эвтектики в двойной системе Ge–Te по направлению к составу GeSe (рис. 6.8, *а*).



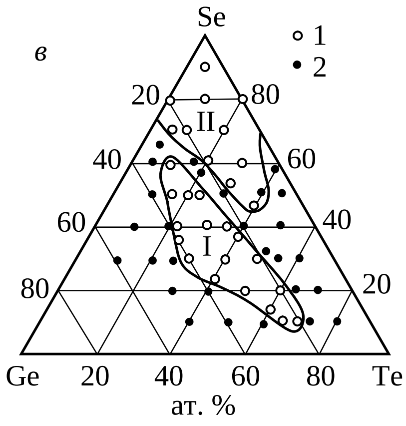


Рис. 6.8. Стеклообразование в системе Ge–Se–Te по [556] (*а*), по [509] (*б*) и по [548] (*в*). 1 – стеклообразные сплавы; 2 – кристаллические сплавы. *а*) I и II – области однородных стекол; *б*) I – область однородных стекол, II – область однофазных напыленных аморфных пленок; *в*) I и II – области однородных стекол.

Методами ДТА, сканирующей электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей в работе [557] построена фазовая диаграмма и определена область стеклообразования псевдобинарной системы $GeSe_2$–Te. Выявлена большая область ликвации, а размеры области стеклообразования зависят от метода получения стекол. Используя метод вакуумного синтеза из элементов, навеска 10÷12 г, закалка в воду (скорость охлаждения в интервале стеклования 8 К/с), авторами [559] получены стекла $(GeSe_2)_{100-x}Te_x$ составов $0 \le x \le 30$ и изучены их физические свойства.

В силу действия «эвтектического эффекта», представляющего собой экстремальное проявление «эффекта температуры ликвидуса», наибольшей склонностью к образованию трехкомпонентных стекол обладают составы, расположенные на кривых кристаллизации двойных эвтектик, а также тройные эвтектические сплавы. Поскольку эти моновариантные кривые исходят из точек двойных эвтектик, области стеклообразования, расположенные около них, должны пересекаться линиями разбавления двойных эвтектик [560]. Действительно, положение и форма второй области стеклообразования в системе Ge–Se–Te согласуется с наличием бинарных эвтектик в частных системах $GeSe_2$–GeSe и GeTe–Te, а также с составом тройной эвтектики. В этой части тройной системы стеклообразными однако получаются только сплавы с минимальной температурой ликвидуса.

Изучение стеклообразования в системе Ge–Se–Te было продолжено в работах [509, 548, 558, 561, 562]. Сплавы синтезировали из элементарных компонент в вакууме, максимальная температура достигала 1223 К. После выдержки при этой температуре в течение 16 *ч* навеска в 1 г закаливалась в воду со льдом или путем разбрызгивания мелких капель в ванну с силиконовым маслом. В обоих случаях имело место возрастание скорости охлаждения расплава, расширение границ обеих областей стеклообразования и взаимное их перекрытие (рис. 6.8, *б*). Однако использование методики медленного охлаждения (1÷2 К/мин.) всегда приводит к формированию двух стеклообразных областей (рис. 6.8, *в*).

В стеклах вблизи вершины селена температура стеклования практически не зависит от соотношения концентраций атомов халькогенов разного сорта. В богатых германием стеклах величина температуры стеклования возрастает от 362 до 609 К симбатно с ростом концентрации этого элемента.

Кристаллизация стекол в системе Ge–Se–Te изучена методами ДТА, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеновской дифракции [509, 564]. Стекла, близкие по составу к двухкомпонентным Ge–Se стеклам (5÷20 ат. % Ge), имеют наименьшую кристаллизационную способность. У тройных стекол в области состава

$Ge_{20}Se_{40}Te_{40}$ существуют два эффекта T_g, свидетельствующие о жидкостном фазовом разделении. Одна из фаз обогащена $GeSe_2$, вторая – Te. Фазовое разделение авторы [509] объясняют наибольшей прочностью связей Ge–Se и их высокой степенью ионности по сравнению с другими связями. Для состава $Ge_{20}Se_5Te_{75}$ обнаружены экзотермические пики кристаллизации при температурах 492, 556, 591 и 601 K. Установлено образование кристаллического Te после отжига при 513 K и смеси Te + GeTe – после отжига при 573, 598, 608 K. Исследована кинетика кристаллизации данных стекол при различных температурах, которая описывается уравнением Аврами. С помощью уравнения Аврами определены кинетические параметры кристаллизации. Значение энергии активации роста кристаллов при температурах 560÷640 K составляет 1,02 ± 0,12 эВ. Установлено, что кристаллизация стекла состава $Ge_{20}Se_5Te_{75}$ является двумерным процессом.

В работе [563] методом ДСК изучено стеклообразование по разрезу $GeSe_2$–$GeTe_2$ и показана возможность получения объемных стекол путем закалки расплава в холодной воде. Стабильные стекла $GeSe_{2x}Te_{2-2x}$ получаются в интервале концентраций $0,4 \le x \le 1,0$.

6.2.2. ГЕРМАНИЕВЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СТЕКЛА, СОДЕРЖАЩИЕ Si, Sn И Pb

Система Ge–Si–S. Первоначально границы области стеклообразования в системе Ge–Si–S были установлены в работах [565, 566]. Изучено стеклообразование в области составов $Si_xGe_{1-x}S_y$, где x = = 0,05; 0,1; 0,2 или 0,3, а y изменяли в пределах 1,28 ÷ 3,6. Синтез сплавов в этой системе представляет значительные технологические трудности. Поэтому авторы [565, 566] предварительно синтезировали поликристаллические вещества из элементарных компонент в вакуумированных кварцевых ампулах в двухзонной горизонтальной печи. Один конец ампулы, содержащей серу, помещали в «холодную» зону (623 K) печи, а второй – с кремнием и германием в «горячую» зону (1173 K). Синтез в таком режиме проводили в течение 48 *ч*, затем температуру обеих зон выравнивали до 1173 K и продукт реакции гомогенизировали при этой температуре в течение 24 *ч*, после чего температуру понижали до 723 K и ампулу извлекали из печи.

Полученные описанным способом поликристаллические сплавы перегружали в тонкостенные кварцевые ампулы с внутренним диаметром 3 мм, расплавляли и подвергали закалке в воду. Таким способом были исследованы составы $Si_xGe_{1-x}S_y$, где $0{,}05 \le x \le 0{,}3$; $1{,}28 \le y \le 3{,}6$.

Однако если более 30 ат. % германия замещается на кремний, то температура реакции поднимается выше 1400 К. В этих условиях свободный кремний вступает уже в химическое взаимодействие с кварцевой ампулой, а высокая упругость паров серы как правило приводит к взрыву ампулы. На рис. 6.9 приведены концентрационные области стеклообразования в системе Ge–Si–S. Сравнительно легко получаются стекла с содержанием Si до 4 ат. % при содержании S до 60÷66 ат. % (область III). Более высокие скорости закалки необходимы для получения стекол, содержащих 4÷10 ат. % Si (область II). В области I всегда получаются кристаллы.

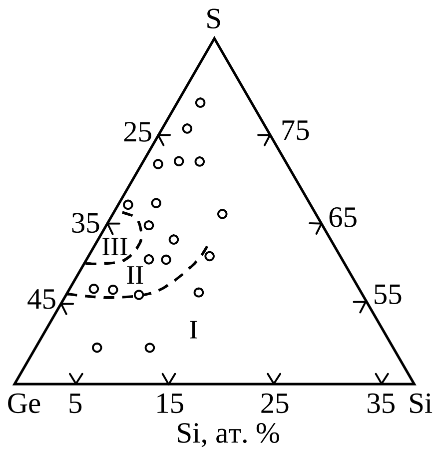


Рис. 6.9. Стеклообразование в системе Ge–Si–S [565, 566]. I – область кристаллических материалов; II – область труднообразующихся стекол; III – область легкообразующихся стекол.

Замещение германия на кремний не сопровождается повышением стеклообразующей способности материала. Вместе с тем замещение германия на кремний не сопровождается заметным изменением температур стеклования и кристаллизации стекол.

Необходимо отметить, что в представленной на рис. 6.9 области стеклообразования не нашло отражение существование стекол по квазибинарному разрезу SiS_2–GeS_2, установленное в работе [567] для всех значений $0 \le x \le 1$ ($Si_xGe_{1-x}S_2$). Методом комбинационного рассеяния света показано, что структура тройных стекол $Si_xGe_{1-x}S_2$

формируется молекулярными кластерами [SiS_4] и [GeS_4], характерными для крайних бинарных стекол SiS_2 и GeS_2. При образовании смешанного стеклообразного сплава ближний и средний порядки этих кластеров не меняются и не происходит изоэлектронного замещения Si(Ge) на Ge(Si) соответственно, вследствие чего в стеклах сосуществуют сетки разделенных тетраэдров [SiS_4] и [GeS_4]. Дальнейшее изучение с помощью комбинационного рассеяния эффекта изоэлектронного замещения в стеклах Si–Ge–S выполнено авторами [568] для нестехиометрических стекол $(Si_xGe_{1-x})_yS_{1-y}$ для $0 \le x \le 1$; $0{,}30 \le y \le 0{,}36$, т. е. состав вытянутых по обе стороны квазибинарного разреза SiS_2–GeS_2.

Система Ge–Si–Te. Стеклообразование в системе Ge–Si–Te изучено в работах [468, 569–571]. Сплавы синтезировались методом прямого сплавления элементарных компонент при 1273÷1473 K в течение 24 *ч* в вакуумированных ампулах, с применением вибрационного перемешивания. По окончании синтеза ампула с расплавом общей навеской 10–20 г закалялась в воду. Область стеклообразования в системе Ge–Si–Te (рис. 6.10) находится между двумя областями стеклообразования в частных двойных системах Si–Te и Ge–Te.

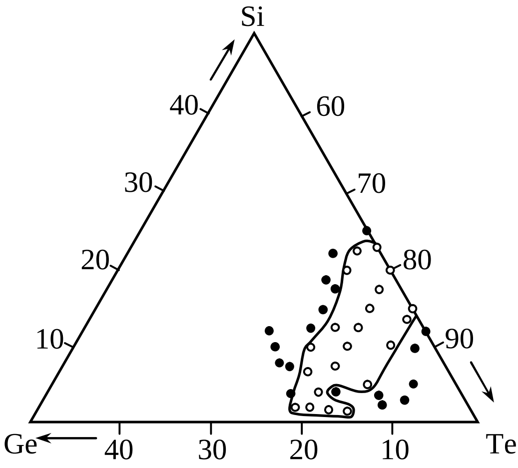


Рис. 6.10. Стеклообразование в системе Ge–Si–Te [468].

Исходя из эвтектических свойств теллурсодержащих расплавов в области с ~ 80 мол. % Te, можно предполагать, что стеклообразованию здесь способствуют относительно низкие температуры ликвидуса вдоль эвтектической линии, соединяющей обе двойные эвтектики.

В работе [571] исследовалось стеклообразование по частному разрезу $Ge_{20}Te_{80}$–$Si_{20}Te_{80}$. Сплавы получали методом вакуумного синтеза с последующей закалкой расплава в воде со льдом. Используя уплощенную форму ампул, удалось достичь скоростей охлаждения расплава 200÷250 К/с. В результате были получены стекла всех составов разреза $Ge_{20}Te_{80}$–$Si_{20}Te_{80}$.

Методом ДТА в [468, 571] измерена температура стеклования в системе Ge–Si–Te. При добавлении Ge к бинарным стеклам системы Si–Te величина температуры стеклования понижается. Уменьшение содержания Te сопровождается возрастанием температуры стеклования от 373–389 К (85 ат. % Te) до 427÷435 К (75 ат. % Te). Максимальное значение ее в этой системе достигает 443 К для стекла состава $Ge_{16}Si_{7}Te_{77}$.

Система GeJSnJS. Стеклообразование в системе Ge–Sn–S изучено методами ДТА, рентгенографии и мёссбауэровской спектроскопии [572, 573, 587]. Область существования стекол в частной системе GeS_2–GeS–SnS достаточно узкая и лимитируется, преимущественно, содержанием GeS (рис. 6.11).

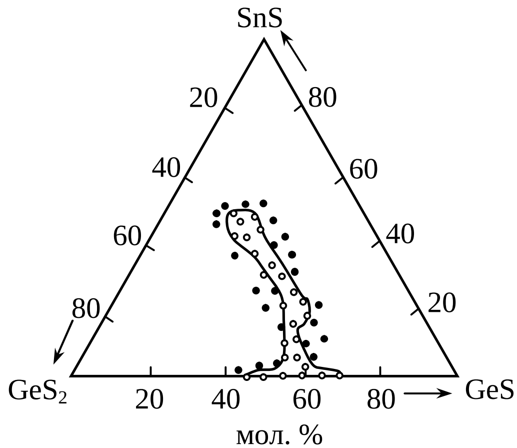


Рис. 6.11. Стеклообразование в системе GeS_2–GeS–SnS [572, 573].

Сплавы изготавливали методом вакуумного синтеза из элементарных компонент, общая навеска составляла 10 г, максимальная температура синтеза превышала температуру ликвидуса. Скорость охлаждения расплава достигала 70 К/мин. Из рис. 6.11 видно, что область стеклообразования вытянута в данной системе вдоль линии, соединяющей две эвтектики в частных двойных системах: эвтектику между SnS и SnS_2 (температура ее плавления 1011 К) и эвтектику между GeS и GeS_2 (870 К). В стекла удается ввести до 47,5 мол. %

SnS (20 ат. % Sn). По данным ДТА, температура стеклования мало зависит от состава: при увеличении содержания SnS от 10 до 47,5 мол. % величина T_g уменьшается от 548 до 508 K. Молярный объем стекол вначале уменьшается при изоморфном замещении GeS на SnS до ~ 20 мол. % SnS, а потом остается постоянным. Максимальная плотность наблюдается в стеклах состава $(SnS)_{0,46}(GeS)_{0,24}(GeS_2)_{0,30}$ [573].

Исследование мёссбауэровских спектров стекол системы $SnS–GeS–GeS_2$ различного состава [573, 587] указывает на одинаковое химическое окружение атомов Sn во всех образцах, а также тройном соединении $SnGeS_3$ и подтверждает, что степень окисления атома Sn во всех составах системы равна +2, поскольку для атомов Sn(4+) величина изомерного сдвига значительно ниже.

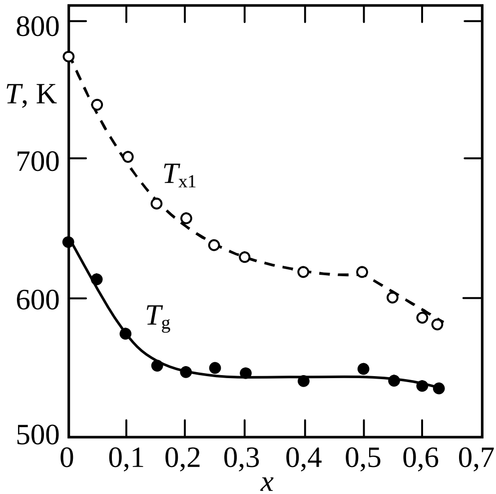


Рис. 6.12. Концентрационные зависимости температуры стеклования (T_g) и кристаллизации ($T_{к1}$) стекол $Ge_{2–}$

Несмотря на то, что в работах [572, 573] не установлено процессов стеклообразования по разрезу $GeS_2–SnS$, впоследствии [291] все же удалось получить тиогерманат олова ($SnGeS_3$) в стеклообразном состоянии и исследовать его физические свойства. Методами колебательной спектроскопии показано [291], что при переходе кристалл–стекло в $SnGeS_3$ ближний порядок сохраняется. При этом плотность понижается от 3,71 г/см^3 для кристалла до 3,56 г/см^3 для стекла, а температура стеклования T_g = 599 K.

Не нашло отражение на рис. 6.11 и стеклообразование по разрезу

Ge_2S_3–Sn_2S_3, изученное в [575, 577]. Методом ДСК исследованы температура стеклования и изотермическая кристаллизация тройных стекол $Ge_{2-2x}Sn_{2x}S_3$ ($0 < x < 0{,}62$) (рис. 6.12). Согласно [577] структурная сетка стекол с $x < 0{,}25$ состоит из двух молекулярных фаз: метастабильной этаноподобной фазы типа Ge_2S_3 и фазы типа GeS с искаженной решеткой NaCl. При $x > 0{,}25$ структурная сетка образована зигзагообразными цепями, основанными на кристаллическом $SnGeS_3$. С молекулярной структурой стекол $Ge_{2-2x}Sn_{2x}S_3$ коррелирует их кристаллизационное поведение: в области составов $x \le 0{,}25$ кристаллизация контролируется как зародышеобразованием, так и процессом роста кристаллов; при $x > 0{,}25$ доминируют явления роста [577].

При кристаллизации других составов стекол системы Ge–Sn–S в качестве первой фазы выделяются кристаллы соединения $SnGeS_3$, а вторичной фазой служит GeS. В области, богатой GeS_2, происходит выпадение кристаллов высокотемпературной кристаллической β-модификации GeS_2.

Система Ge–Sn–Se. Границы области стеклообразования в системе Ge–Sn–Se исследованы в работах [578–580] и приведены на рис. 6.13. Авторы работы [578] получили стекла в системе Ge–Sn–Se из элементарных компонентов высокой частоты обычной методикой вакуумного синтеза, максимальная температура которого составляла 1223 К, с последующей закалкой расплава на воздухе.

Область стеклообразования вытянута в сторону селена, стекла могут включать в себя до 13 ат. % Sn. Используя те же условия синтеза, что и в [578] и общую навеску компонентов 10 г, авторы [579] подтвердили область стеклообразования в системе Ge–Sn–Se (рис. 6.13, *а*). Расширение области стеклообразования стало возможным при использовании более жесткой закалки расплава в воду [580] (рис. 6.13, *б*). Однако и в этом случае область стеклообразования не охватывает стекла по двум псевдобинарным разрезам $GeSe_2$–$SnSe_2$ и Ge_2Se_3–Sn_2Se_3, полученным и изученным в работах [546–550]. Температура стеклования составов из области стеклообразования, представленной на рис. 6.13, *б*, составляет 399÷591 К. Методом мёсбауэровской спектроскопии показано [578], что в этих стеклах олово четырехвалентно и связано только с селеном. Наиболее устойчивые к кристаллизации стекла получены в случае сплавов с содержанием 70÷80 ат. % Se. Стеклообразованию в системе Ge–Sn–Se способствует наличие тройной эвтектики в этой системе с координатами: состав $GeSe_2$–$SnSe_2$–0,75SnSe и температура плавления 829 K [287].

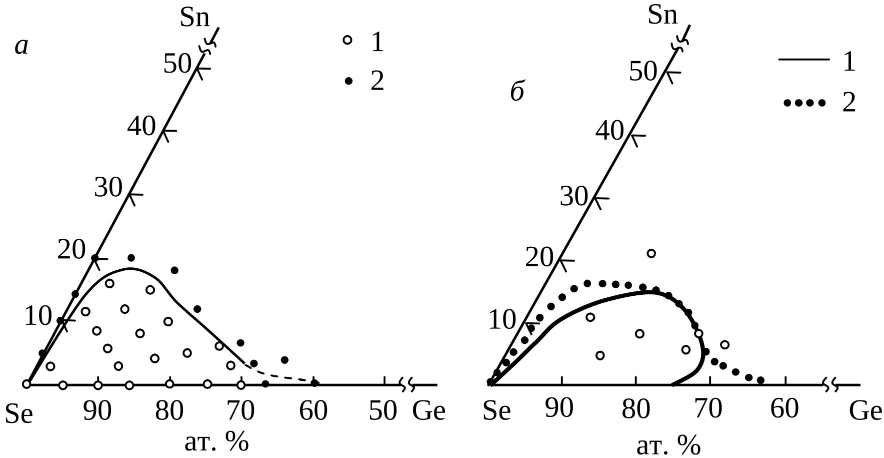


Рис. 6.13. Границы области стеклообразования в системе Ge–Sn–Se: *а* – по [579], 1 – однородные стекла, 2 – кристаллы; *б* – по [580], 1 – закалка расплава на воздухе, 2 – закалка расплава в воду со льдом.

Путем закалки расплавов в тройной системе $Ge_{2-2x}Sn_{2x}Se_3$ авторами [575, 576] получены гомогенные стекла в широком диапазоне составов ($0 < x < 0{,}72$). Образование стекол по разрезу Ge_2Se_3–Sn_2Se_3 является неожиданным результатом, т.к. катионы Sn^{2+} не являются хорошими стеклообразующими элементами. Методами ДСК и ЯГР исследована локальная молекулярная структура этих стекол. Микроскопическую природу необычного поведения системы $Ge_{2-2x}Sn_{2x}Se_3$ в отношении стеклования авторы [576] связывают с существованием молекулярных фрагментов в виде зигзагообразных цепей тетраэдров [$GeSe_4$], соединенных боковыми связями через ионы Sn^{2+}, напоминающие по своей структуре кристаллический аналог $GeSnS_3$. Аналогичные фрагменты структуры наблюдаются в стеклообразном $GeSnS_3$. В то же время кристаллическое вещество состава $GeSnSe_3$ обладает совершенно иной структурой, т.е. не является структурным аналогом стекла $GeSnSe_3$. Таким образом, ближний порядок кристаллического $GeSnSe_3$ в отличие от $GeSnS_3$ не сохраняется при переходе кристалл–стекло, что рассматривается авторами [582] как нарушение так называемого правила Иоффе-Регеля. Отсутствие стеклообразования в изученной системе при $x > 0{,}72$ обусловлено формированием микрокристаллических фрагментов SnSe и $SnSe_2$, имеющих жесткий ионный каркас.

Тройные стекла переменного состава $Ge_{1-x}Sn_xSe_{2,5}$ ($0 < x \leq 0,6$) синтезированы авторами [585, 586] и исследованы их температура стеклования, край собственного поглощения и КР спектры. Показано, что крутизна урбаховского края собственного поглощения (σ) и T_g имеют практически идентичные зависимости от состава стекла. На основе анализа экспериментальных данных обсуждаются топологические особенности структуры валентных связей в данной системе.

Система Ge–Pb–S. Изучение стеклообразования в содержащих свинец тройных системах Ge–Pb–S и Ge–Pb–Se [587–596] показало неожиданно наличие здесь довольно значительных по размерам областей устойчивых стекол. Сама эта неожиданность обусловлена тем, что в большинстве других исследованных халькогенидных систем свинец всегда проявлял сравнительно низкую способность к взаимодействию с халькогенами и бинарными халькогенидами. Границы области стеклообразования в системе Ge–Pb–S приведены на рис. 6.14.

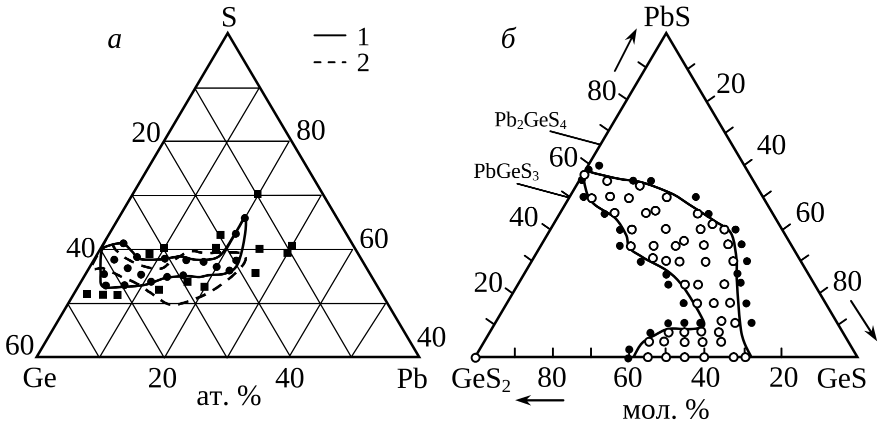


Рис. 6.14. *а* – Стеклообразование в системе Ge–Pb–S по [590] (сплошная линия), по [588] (пунктир), квадратиками отмечены закристаллизовавшиеся сплавы; *б* – область стеклообразования в системе PbS–GeS–GeS_2 [588].

Обращает на себя внимание близость размеров и формы областей стеклообразования, полученных двумя группами авторов [587–590]. Авторы работы [588] сообщают, что на границе стеклообразования можно застеклить 10÷20 г вещества при методике закалки расплава в воду. Для сплавов из области интервала концентраций 30÷47 мол. % PbS, 20÷45 мол. % GeS, 26÷45 и 25÷35 мол. % GeS_2 в стеклообразном состоянии можно получить до 50–100 г вещества методом закалки на воздухе. Обе группы авторов [588, 590] изучали главным образом стеклообразование у частной системы $PbS–GeS–GeS_2$.

Несмотря на то, что в двойной системе $PbS–GeS_2$ существуют два тернарных соединения – Pb_2GeS_4 и $PbGeS_3$, – ни в одной из цитированных работ не упоминается о получении их в стеклообразном состоянии. И лишь в работе [542], опубликованной значительно позже, указывается на возможность изготовления стеклообразного $PbGeS_3$ путем закалки расплава, находящегося при температуре 1123÷1173 К, в воду. При этом общая масса навески может составлять 10÷12 г. Температура стеклования $PbGeS_3$ определенная методом ДТА, равна 525 К, а плотность – 4,90 г/см^3. Электронные и колебательные свойства стеклообразного $PbGeS_3$ изучены в работах [291, 542, 591].

Плотность нестехиометрических стекол Ge–Pb–S монотонно возрастает по мере увеличения содержания в них свинца, в противоположность микротвердости и температуре стеклования, величины которых резко снижаются при переходе от бессвинцового стекла к стеклу с содержанием свинца в 11 ат. %. Температура стеклования в системе $PbS–GeS–GeS_2$ составляет 533–563 К [588].

Система GeJPbJSe. Стеклообразование в системе Ge–Pb–Se изучалась в работах [592–597]. На треугольной диаграмме рис. 6.15, *а* представлена область стеклообразования для частной системы $PbSe–GeSe–GeSe_2$ при концентрациях компонентов $GeSe_2$ – 24÷38, GeSe – 30÷55 и PbSe – 15÷46 мол. %. Из этого рисунка следует, что при использовании обычных скоростей охлаждения (закалка в воду) в составе стекол двойной системы Ge–Se может находиться до 22 ат. % свинца. Тройные сплавы получали методом вакуумного сплавления из элементарных компонент в течении 8 *ч* при температурах 1070÷1120 К. Общая навеска закаливаемого в воду расплава (8 К/с) составляла 10 г на границе области стеклообразования. Составы в середине этой области можно получить в количестве 50÷100 г при закалке расплава на воздухе.

О высокой стеклообразующей способности рассматриваемых тройных сплавов свидетельствует в частности тот факт, что материал состава $(PbSe)_{0,4}$ $(GeSe)_{0,3}$ $(GeSe_2)_{0,3}$ можно получить в количестве 1 кг обычным охлаждением его расплава на воздухе [594]. В области составов, богатых селеном, наблюдается расслаивание стекла. Авторы работ [592–594] отмечают слабое влияние состава рассматриваемых стекол на значение температуры стеклования, которое лежит в интервале величин 509÷517 К.

Как следует из диаграммы состояния, представленной на рис. 6.15 в системе PbSe–$GeSe_2$ существует одно стабильное тернарное соединение $PbGeSe_4$, которое может быть получено в стеклообразном состоянии. Существование другого химического соединения – состава $PbGeSe_3$ – в системе Ge–Pb–Se не установлено, однако и этот состав может быть легко получен в стеклообразном состоянии [291].

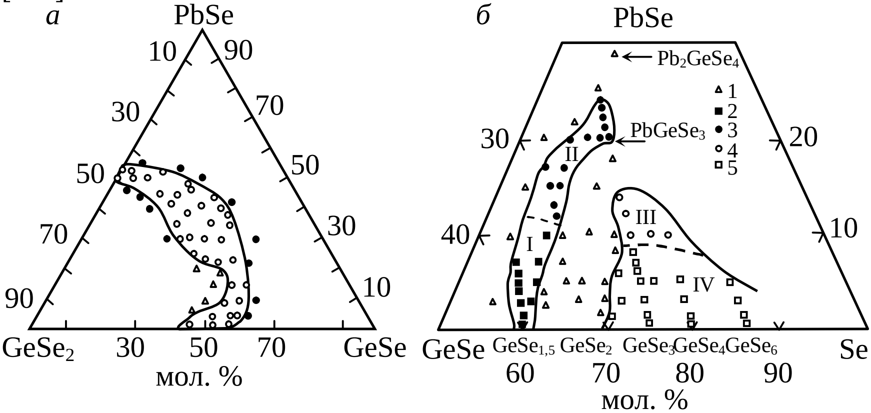


Рис. 6.15. Стеклообразование в системе Ge–Pb–Se по [592, 593] (*а*) и по [597] (*б*). *а*) для частной системы GeSe–$GeSe_2$–PbSe; *б*) 1 – кристаллические сплавы, 2 – однородные хрупкие стекла, 3 – устойчивые к механическому воздействию однородные стекла, 4 – неоднородные расслаивающиеся сплавы, 5 – неоднородные сплавы, обогащенные селеном и селенидом германия.

Замечательной особенностью тройных стекол Ge–Pb–Se является возможность осуществления в них инверсии типа проводимости с *p* на *n* путем изменения химического состава [596].

Более детальное изучение критериев стеклообразования и свойств стекол системы Ge–Pb–Se было проведено авторами работы [597] для разрезов $GeSe_{1,5}$–Pb, $GeSe_2$–Pb, $GeSe_3$–Pb, $GeSe_4$–Pb, $GeSe_6$–Pb и $GeSe_{1,5}$–PbSe. Сплавы синтезировались при этом из элементарных компонент методом вакуумной техники. Максимальная температура синтеза составляла 1073÷1123 К, длительность выдержки при ней достигала 6 *ч*. Охлаждение расплава проводилось закалкой на воздухе со средней скоростью 2 К/с.

Эти исследования показали, что в системе Ge–Pb–Se существуют на самом деле две области стеклообразования (рис. 6.15, *б*). Обе они примыкают к бинарной стеклообразной системе GeSe, причем одна из них вытянута вдоль разреза $GeSe_{1,5}$–PbSe, а вторая – по разрезу

$GeSe_3$–Pb. Между двумя областями стеклообразования в концентрационном треугольнике имеется большой участок кристаллизующихся сплавов, в основном по разрезам $GeSe_2$–Pb и $GeSe_2$–PbSe. На указанных разрезах лишь сплавы с повышенным содержанием свинца (12÷17 ат. %) на разрезе $GeSe_2$-Pb (~ 22 ат. %), на разрезе $GeSe_2$–PbSe были получены в стеклообразном состоянии. По разрезу $GeSe_3$–Pb в состав стеклообразных сплавов входит в двух областях стеклообразования от 0 до 10÷12, и от 20 до 23 ат. % свинца. Таким образом, в режиме охлаждения расплавов на воздухе в состав стеклообразных селенидов германия можно ввести до 23 ат. % Pb. Стеклообразованию в системе Ge–Pb–Se способствует взаимодействие всех ее элементов с образованием в расплаве сложных трехкомпонентных структурных единиц, содержащих свинец [597]. По всем указанным выше разрезам плотность стекол линейно возрастает с увеличением концентрации свинца. Температуры стеклования этих стекол изменяются в интервале величин от 503 до 523 K. Для разрезов $GeSe_{1,5}$–Pb, $GeSe_{1,5}$–PbSe и $GeSe_2$–Pb с увеличением содержания свинца величина температуры стеклования уменьшается, приближаясь к некоторому постоянному значению ~ 523 K, характерному для стекла $PbGeSe_3$ (плотность – 5,60 г/см^3).

Тройные стекла Ge–Pb–Se устойчивы по отношению к кислотам – не окислителям [592]. Концентрированный раствор NaOH медленно разрушает их.

6.2.3. СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ A^{IV}–B^{V}–C^{VI}

Система Ge–Sb–S. Изучению стеклообразования в этой системе посвящены многочисленные работы [598–604], причем, как правило, результаты различных авторов между собой не согласуются (рис. 6.16). Это, по-видимому, в первую очередь связано с существенно различными условиями получения таких стекол, использовавшимися при каждом конкретном исследовании. Немаловажную роль играет также степень чистоты исходных элементарных компонентов, применявшихся при синтезе.

Впервые стеклообразование в системе Ge–Sb–S исследовалось по частному квазибинарному разрезу GeS_2–Sb_2S_3 в [598]. Сплавы получали сплавлением химических соединений GeS_2 и Sb_2S_3 в атмосфере азота. Согласно [598], область стеклообразования по данному разрезу простирается от 45 до 68 мол. % GeS_2. Используя более чистые исходные компоненты и закалку расплава в воду, авторами [604, 605] были получены стекла полностью по всему разрезу GeS_2–Sb_2S_3, включая стеклообразный Sb_2S_3. При изготовлении стеклообразного Sb_2S_3 общая навеска не превышала 5 г, а скорость охлаждения расплава составляла более 100 К/с.

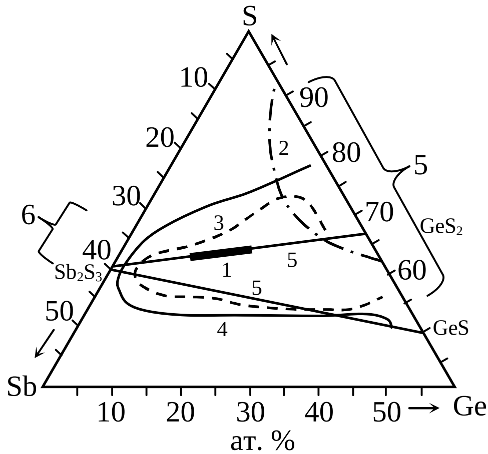


Рис. 6.16. Стеклообразование в системе Ge–Sb–S: 1 – по [598], 2 – по [599], 3 – по [603], 4 – по [600, 601], 5 – по [603, 604], 6 – по [605].

При исследовании области стеклообразования в четверной системе Ge–Sb–S–J авторы работы [599] определили форму этой области и для частной тройной системы (рис. 6.16). По данным [599], область стеклообразования в тройной системе Ge–Sb–S примыкает к стороне Ge–S концентрационного треугольника. Эти же авторы отмечают, что тройные стекла с большим содержанием серы являются в данной системе неоднородными.

Значительно более широкая область стеклообразования в системе Ge–Sb–S была установлена в работах [600–603]. Сплавы получались во всех этих работах методом вакуумного синтеза из элементарных компонентов, общей навеской 5 г. Максимальная температура расплава, от которой производилась закалка, определялась линией ликвидуса в двойных системах Ge–S и Sb–S и изменялась от 973 до 1273 К. После длительной выдержки расплава при такой температуре использовалась методика закалки его на воздухе или в воду, при которой достигалась скорость охлаждения 100 К/мин. Большая часть области стеклообразования расположена в частной системе, образованной тремя бинарными сульфидами (GeS–GeS_2–Sb_2S_3), а сама область сильно вытянута в направлении соединения Sb_2S_3

(рис. 6.16). Согласно [600], область стеклообразования в системе Ge–Sb–S простирается в интервале 55÷80 ат. % S, 10÷40 ат. % Ge, 5÷40 ат. % Sb.

В системе Ge–Sb–S обнаружены две области расслаивания, которые соответствуют двум областям расслаивания в частной системе Sb–S. При большом содержании серы в частной системе GeS_2–Sb_2S_3 стеклообразные фазы сосуществуют с верхним слоем, богатым серой, а в частной системе GeS–Sb_2S_3–Sb – с нижним кристаллическим слоем, сильно обогащенным сурьмой.

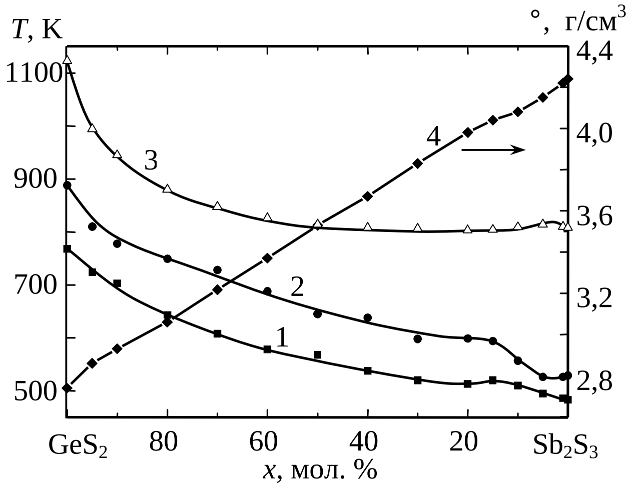


Рис. 6.17. Концентрационные зависимости температур стеклования (1), кристаллизации (2), плавления (3) и плотности (4) стекол $(GeS_2)_x(Sb_2S_3)_{100-x}$.

Концентрационные зависимости термических характеристик и плотности стекол $(GeS_2)_x(Sb_2S_3)_{100-x}$ представлены на рис. 6.17. Среди известных к настоящему времени ХСП дисульфид германия имеет наивысшую температуру стеклования T_g = 768 K. Добавление в стеклообразный дисульфид германия Sb_2S_3 приводит к уменьшению T_g. Немонотонный характер изменения температур стеклования T_g, кристаллизации стекол $T_к$ и плавления закристаллизованных сплавов $T_{пл.}$ в области составов $0 \le x \le 30$ и $80 \le x \le 100$ для системы $(GeS_2)_x(Sb_2S_3)_{100-x}$ (рис. 6.17) позволяет предположить, что происходит неаддитивное проявление пространственно различающихся тетраэдрических $[GeS_4]$ и ассоциированных тригональных $[SbS_3]$ структурных единиц и частное топологическое разупорядочение. Характер изменения концентрационной зависимости плотности свидетельствует об образовании структурных группировок [SbS_3], которые по сравнению с тетраэдрическими структурными единицами [GeS_4] занимают меньший объем и более плотную упаковку. Положительные отклонения от аддитивности значений плотности (кривая 4, рис. 6.17) свидетельствуют о статистическом характере распределения данных структурных группировок в матрице стекол данной системы.

Температура стеклования нестехиометрических стекол системы Ge–Sb–S понижается при уменьшении содержания германия от 630 K для $Ge_{35}Sb_{16,25}S_{48,75}$ до 495 K для стекла $Ge_{7,5}Sb_{23,12}S_{69,38}$ [602, 603]. Вблизи области стеклообразования кристаллизуются фазы GeS, GeS_2, Sb_2S_3. Выделения кристаллов тернарных соединений в результате кристаллизации стекол этой системы не обнаружено.

Кинетика кристаллизации стекла состава $(GeS_2)_{0,3}(Sb_2S_3)_{0,7}$ в изотермическом режиме изучена авторами [641]. Из сопоставления экспериментальных кривых зависимости доли закристаллизованной фазы от времени выдержки с теоретическими кривыми сделан вывод о достоверности модели Джонсона-Аврами.

Система Ge–Sb–Se. Изучение стеклообразования в системе Ge–Sb–Se также выполнялось в большом числе работ [606–618, 634]. Эта система имеет обширную область стеклообразования, примыкающую к вершине селена, концентрационного треугольника непосредственно к стеклообразной области бинарной системы Ge–Se (рис. 6.18, *а*).

В тройной системе Ge–Sb–Se имеется значительная область устойчивых к кристаллизации стекол, получаемых методом закалки расплава на воздухе, которая охватывает составы с содержанием германия 10÷20 ат. % и сурьмы до 20 ат. % [614]. Устойчивые к кристаллизации стекла могут быть получены также путем медленного охлаждения расплава.

Влияние структурно-химического состава стекол на их кристаллизационную способность можно проследить по сплавам сечения $GeSe_2$–Sb_2Se_3. Введение сурьмы в соединение $GeSe_2$ способствует стеклообразованию; по мере увеличения ее концентрации возрастает стабилизация стеклообразного состояния и лишь при содержании в стекле свыше 20 ат. % Sb повышается его кристаллизационная способность. Немонотонное изменение кристаллизационной способности тройных стекол связано с эвтектическим видом диаграммы плавкости системы $GeSe_2$–Sb_2Se_3 [615, 617, 618] и GeSe–Sb_2Se_3 (рис. 6.18, *б*) [642]. Разрез $GeSe_2$–Sb_2Se_3 является квазибинарным с эвтектикой

$GeSe_2 + Sb_2Se_3$, расположенной при 757 К и 15 ат. % Ge. Состав эвтектики ~ 60 мол. % $GeSe_2$ расположен как раз в пределах области стеклообразного состояния [615, 616]. В системе $GeSe–Sb_2Se_3$ обнаружено тернарное соединение $Ge_4Sb_2Se_7$, образующееся по перитектической реакции при 781 К. Эвтектика в этой системе образована тройным соединением и твердым раствором на основе сесквиселенида сурьмы. Эвтектической точке отвечает температура 745 К и состав 59 ± 2 мол. % GeSe. Наличие эвтектики способствует образованию стекол по разрезу $GeSe–Sb_2Se_3$ в области составов 45÷65 мол. % GeSe [642].

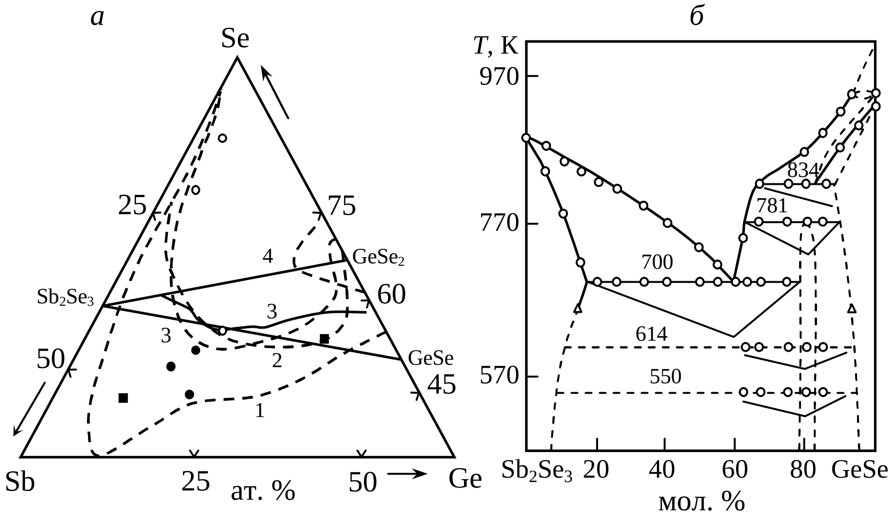


Рис. 6.18. *а* – Стеклообразование в системе Ge–Sb–Se: 1–по [611, 612], 2 – по [608], 3 – по [609], 4 – по [613]; *б* – диаграмма состояния системы $GeSe–Sb_2Se_3$ [642].

Значительные размеры области стекол Ge–Sb–Se, устойчивых к кристаллизации, являются результатом их сложного, разнородного структурно-химического состава, возникшего в связи с образованием множества пространственно различающихся структурных единиц ($SeSe_{2/2}$, $GeSe_{4/2}$, $SbSe_{3/2}$, $GeSe_{2/2}$ и др.) [616]. В данной системе можно выделить фактически даже две области с различным характером структурно-химического взаимодействия. Стеклообразованию сплавов с относительно высоким содержанием германия и сурьмы способствует наличие тройной эвтектики, куда сходятся ветви кристаллизации из эвтектик частных систем $GeSe–GeSe_2$, $GeSe–Sb_2Se_3$ и $GeSe_2–Sb_2Se_3$. Ограничение области стеклообразования в тройной системе Ge–Sb–Se пределами частной системы $GeSe–Sb_2Se_3–Se$ обусловлено неспособностью к стеклообразованию бинарных соединений GeSe, Sb_2Se_3 и тернарного соединения $Ge_4Sb_2Se_7$, состав которого расположен на разрезе $GeSe–Sb_2Se_3$ [615, 642].

В области устойчивого стеклования системы Ge–Sb–Se можно получить образцы стекол массой до нескольких килограммов. Исследования результатов кристаллизации стекол в системе Ge–Sb–Se показали, что здесь происходит выпадение кристаллов Sb_2Se_3, GeSe, $GeSe_2$ и $Ge_4Sb_2Se_7$ [614, 617].

Установлено [613], что структура стекол Ge–Sb–Se оказывает более сильное воздействие на плотность и температуру стеклования, чем в случае стекол системы Ge–Sb–S. Температура стеклования T_g у стекол Ge–Sb–Se ниже, чем в стеклах системы Ge–Sb–S и для всех разрезов с повышением содержания германия и сурьмы растет, достигая максимального значения на псевдобинарном разрезе $GeSe_2–Sb_2Se_3$, после чего она начинает снижаться. Причиной этого служит накопление в составе указанных стекол пространственных структурных единиц $[GeSe_4]$ и $[SbSe_3]$ при закономерном снижении числа цепочек селена. Стекла разреза $GeSe_2–Sb_2Se_3$ формируются уже исключительно указанными пространственными единицами, а может быть даже тройными единицами [543, 616].

Процессы кристаллизации стекол системы Ge–Sb–Se изучены методами ДТА и рентгенографии в изотермическом режиме и при постоянной скорости нагрева [617, 618]. Экспериментальные результаты хорошо соответствуют уравнению Джонсона-Мейла-Аврами-Ерофеева (ДМАЕ) и соотношению Аррениуса: $K(T) = K_0 \cdot \exp(-E/RT)$, где K_0 – предэкспоненциальный фактор, E – эффективная энергия активации, R – универсальная газовая постоянная. Величины K_0 и E увеличиваются при повышении содержания Sb, составляя значения $10^6 \div 10^{16}$ c^{-1} и 74÷227 кДж/моль соответственно, тогда как для показателя степени n в уравнении ДМАЕ, находящемся в пределах 1,1÷2,5, не обнаружено четкой зависимости от состава.

Система Ge–Bi–S. Стеклообразование в системе Ge–Bi–S изучено в работах [619–625]. Сплавы получали прямым вакуумным синтезом из элементарных компонент высокой чистоты, максимальная температура синтеза достигала 973÷1273 K, выдержка при этой температуре составляла 4÷15 *ч* с последующей закалкой расплава на воздухе или в воду. В отдельных случаях ампулы перед закалкой выдерживались несколько часов при температурах 773÷973 K. Границы области стеклообразования приведены на рис. 6.19.

Область стеклообразования в системе Ge–Bi–S примыкает к области стеклообразования в двойной системе Ge−S и вытянута вдоль разрезов GeS_3–Bi [624], $GeS_{3,5}$–Bi [631] и $Ge_{20}Bi_xS_{80-x}$ [630]. В стекло GeS_3 удается ввести до 16 ат. % Bi [624].

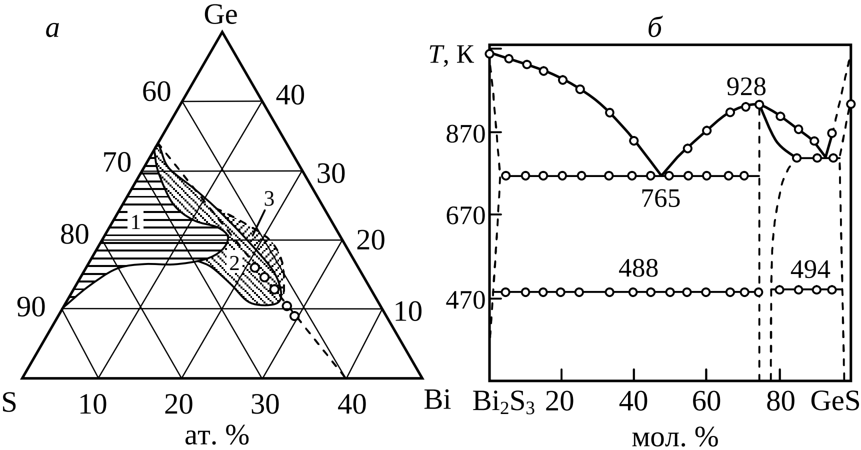


Рис. 6.19. *а* – Граница области стеклообразования в тройной системе Ge–Bi–S: 1 – данные [620], 2 – [623], 3 – [621];
б – диаграмма состояния системы GeS–Bi_2S_3 [643].

Первоначально [619, 620] (рис. 6.19) только несколько составов квазибинарного разреза GeS_2–Bi_2S_3 попали в область стеклообразования, находящуюся вблизи дисульфида германия. Дальнейшие исследования, выполненные авторами [621], показали, что тройные стекла по разрезу GeS_2–Bi_2S_3 легко получаются от GeS_2 до состава с 50 мол. % Bi_2S_3. Максимальной стеклообразующей способностью обладает сплав $(GeS_2)_{0,6}(Bi_2S_3)_{0,4}$, близкий к эвтектическому [621]. Наиболее трудно изготавливаются стекла $(GeS_2)_x(Bi_2S_3)_{1-x}$ в области составов $0{,}9 \leq x \leq 1{,}0$. В этой области общая навеска не может превышать 5÷7 г, а скорости охлаждения расплавов должны составлять ~ 200 К/с. Используя высокие скорости закалки, можно получить в стеклообразном состоянии даже материал состава $(GeS_2)_{0,4}(Bi_2S_3)_{0,6}$ [625, 626].

Концентрационные зависимости температур стеклования T_g, кристаллизации стекол T_c и плавления закристаллизованных сплавов и плотности стекол $(GeS_2)_x(Bi_2S_3)_{1-x}$ представлены на рис. 6.20. Наблюдается немонотонный характер изменения термических характеристик в области составов $0{,}9 \le x \le 1{,}0$ и $0{,}4 \le x \le 0{,}7$.

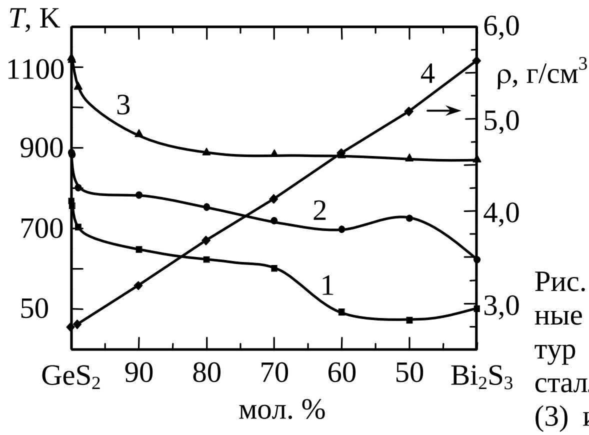


Рис. 6.20. Концентрационные зависимости температур стеклования (1), кристаллизации (2), плавления (3) и плотности (4) стекол

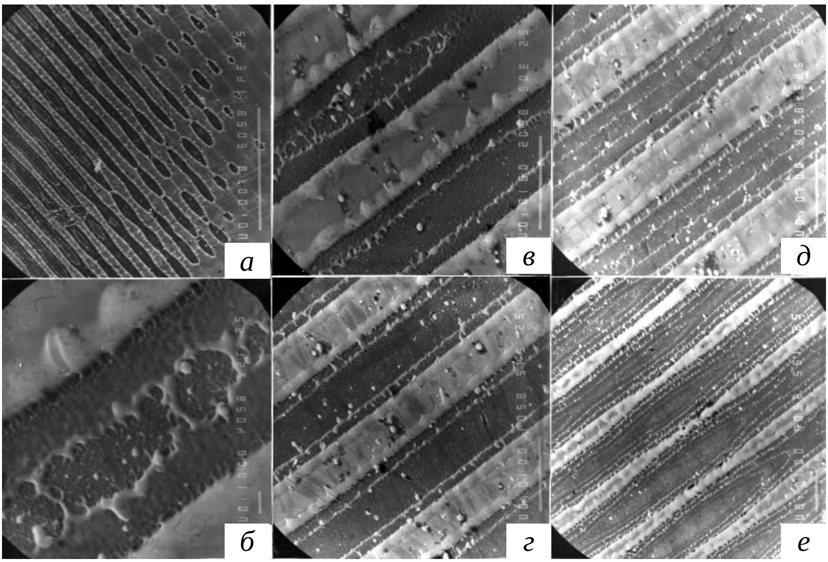


Рис. 6.21. Электронно-микроскопичесике снимки голографических решеток, записанных на поверхности пленок $(GeS_3)_{0,8}Bi_{0,2}$, на различных стадиях процесса образования рельефа [628].

Стекла в системе Ge–Bi–S обладают высокой кристаллизационной способностью, с выделением фаз Bi_2S_3 и GeS_2, на всех термограммах отмечается 1–2 экзотермических эффекта кристаллизации

[623]. Максимальная величина температуры стеклования таких стекол составляет 636 К.

Кинетика кристаллизации Bi_2S_3 при непрерывном нагреве стекол $(GeS_2)_{0,5}(Bi_2S_3)_{0,5}$ изучена методом ДТА в работе [622]. Скорость нагрева образцов варьировалась в интервале от 0,083 до 0,83 К/с. Из сопоставления экспериментальных результатов с различными теориями, описывающими механизм кристаллизации, сделан вывод, что наилучшее согласие с экспериментом дает функция $f(\alpha) = \alpha^m(1–\alpha)^n$, где α – доля закристаллизовавшегося вещества, m = 0,56, n = 1,21.

В заключение этого параграфа укажем на практическую возможность использования аморфных слоев $(GeS_3)_{1–x}Bi_x$ $(0 \leq x \leq 0,2)$ в качестве сред для записи голографических решеток с необычной формой штриха [628]. Этими авторами впервые обнаружена слоистая структура в борозде голографической решетки (рис. 6.21), вызванная кристаллизацией аморфной пленки после ее нагрева лазерным излучением и выделением кристаллических фаз слоистых полупроводников GeS_2 и Bi_2S_3.

Система Ge–Bi–Se. Границы области стеклообразования и некоторые свойства стекол в системе Ge–Bi–Se, где возможно образование сложных структурных единиц с тремя компонентами, исследованы в работах [632, 633]. Сплавы получали методом вакуумного синтеза из элементарных компонент. Максимальная температура синтеза составляла 1223 К с последующей выдержкой при этой температуре 2÷3 *ч*, а затем температуру расплава медленно понижали на 100 К и еще раз выдерживали постоянной в течение часа, после чего осуществляли закалку расплава на воздухе или в воду. Границы полученной области стеклообразования приведены на рис. 6.22, *а* (пунктирная линия).

На этом рисунке (сплошная линия) указаны также границы области стеклообразования, установленные другой группой авторов [635, 636], которые получали стекла тем же методом синтеза. Однако максимальная температура синтеза была у них выше и составляла 1323 К, а длительность процесса синтеза достигала 48 *ч*. Применяя более жесткие условия закалки в ледяную воду, авторы работ [635, 636] существенно расширили границы области стеклообразования в системе Ge–Bi–Se (рис. 6.22, *а*). Авторам [623, 638] удалось ввести в тройные стекла Ge–Bi–Se до 15 ат. % Bi. Наибольшая область образования стекла с висмутом получена для сплавов, содержащих от 20 до 30 ат. % Ge и от 70 до 80 ат. % Se. В этой системе стеклообразованию способствует наличие эвтектики по разрезу $GeSe_2$–Bi_2Se_3

(рис. 6.22,*б*). Эвтектическая точка соответствует составу ~ 60 мол. % $GeSe_2$, а ее температура плавления – 863 K [644].

Температура стеклования тройных стекол Ge–Bi–Se возрастает от 351 до 569 K при увеличении содержания в них Ge и Bi [632, 633]. Значительное возрастание температуры стеклования демонстрируют стекла, содержащие больше 7 ат. % Bi. Аналогичным образом ведет себя величина микротвердости тройных стекол.

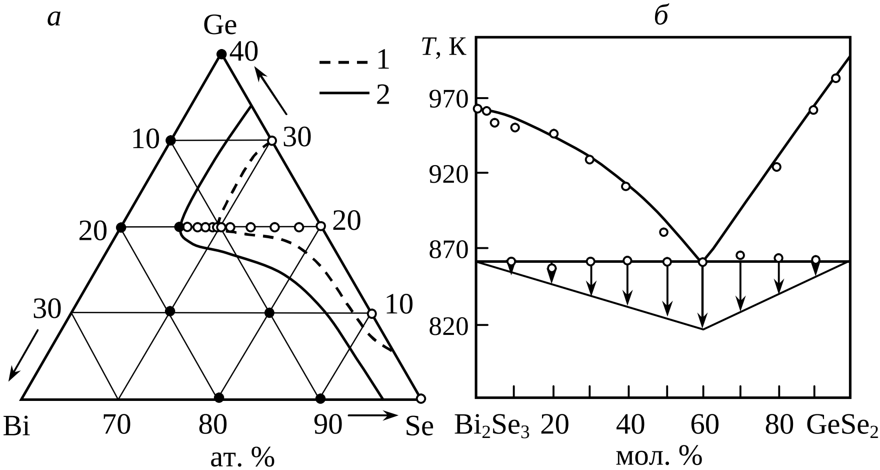


Рис. 6.22. *а* – Стеклообразование в системе Ge–Bi–Se: 1 – по [632], 2 – по [636]; *б* – диаграмма плавкости системы $GeSe_2$–Bi_2Se_3 [644].

Из сравнения областей стеклообразования (рис. 6.18 и 6.22), полученных при охлаждении расплавов в режиме закалки на воздухе, в системах Ge–Sb–Se и Ge–Bi–Se видно, что при замене сурьмы на висмут происходит снижение способности сплавов к стеклообразованию. Область стеклообразования в системе Ge–Bi–Se примерно в 7 раз меньше области стеклообразования в системе Ge–Sb–Se [632]. При замене мышьяка на сурьму в соответствии с нарастанием степени металлизации химических связей в ряду As→Sb→Bi повышается координационное число атомов и способность сплавов к стеклообразованию снижается, о чем свидетельствует уменьшающаяся область стеклообразования. Размер области стеклообразования сокращается с увеличением атомного номера элемента подгруппы.

Стекла системы Ge–Bi–Se обладают повышенной кристаллизационной способностью, причем наибольшей кристаллизационной способностью обладают стекла с максимальным содержанием Bi.

Согласно рентгеноструктурным данным, при кристаллизации таких трехкомпонентных стекол в качестве основных кристаллических фаз выделяются Bi_2Se_3 и $GeSe_2$ [633].

Замечательной особенностью стекол Ge–Bi–Se, обогащенных висмутом, является наличие в них *n*-типа проводимости [635–640].

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В., Скуднова Е. В., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. – М.: Наука, 1967. – 175 с.
2. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV} B^{VI}$. – М.: Наука, 1975. – 196 с.
3. Равич Ю. И. Ефимова Б. А. Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. – М.: Наука, 1967. – 384 с.
4. Зломанов В. П., Новоселова А. В. *p–T–x*-диаграммы состояния систем металл-халькоген. – М.: Наука, 1987. – 208 с.
5. Новоселова А. В., Пашинкин А. С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. – М.: Наука, 1978. – 112 с.
6. Шелимова Л. Е., Томашик В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge , Sn, Pb). – М.: Наука, 1991. – 368 с.
7. Коржуев М. А. Теллурид германия и его физические свойства. – М.: Наука, 1986. – 103 с.
8. Соболев В. В. Собственные энергетические уровни соединений $A^{IV} B^{VI}$. – Кишинев: Штиница, 1981. – 284 с.
9. Виноградова Г. З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. – М.: Наука, 1984. – 174 с.
10. Захаров В. П., Герасименко В. С. Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии. – Киев: Наукова думка, 1976. – 280 с.
11. Полтавцев Ю. Г. Структура полупроводниковых расплавов. – М.: Металлургия, 1984. – 176 с.
12. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. – М.: Мир, 1986. – 556 с.
13. Блецкан Д. И. Фононные спектры и электронные явления в упорядоченных и неупорядоченных халькогенидах германия. Диссертация на соискание уч. ст. доктора физ.-мат.наук. – Киев, 1984. – 447 с.
14. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. В 2-х томах. – Т. 2. – М.: Металлургиздат, 1962. – 1488 с.
15. Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды. – М.: Металлургия, 1972. – 303 с.
16. Бережной А. С. Кремний и его бинарные системы. – Киев: Изд-во АН УССР, 1958. – 131 с.
17. Emons H.-H., Theisen L. Dampfaruckmessungen an Siliciummochalkogenide // Monatsh. Chem. – 1972. – Bd. 103. – № 1. – S.62–71.
18. Emons H.-H., Theisen L. Über das Siliciummonoselenid // Z. anorg. allg. Chem. – 1968. – Bd. 361. – № 5-6. – S. 321–327.
19. Kohlmeier E. S., Retzlaff H. W. Über Aluminiumsulfide, Siliciumsulfide und das System Al–Si–S // Z. anorg. Ghem. – 1950. – Bd. 26l. – S. 248–260.
20. Schumb W. C., Bernard W. J. The formation of silicon monosulfide // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – V. 77. – № 4. – P. 904–905.

21. Emons H.-H., Hellmold P., Möhlhenrich S. Über die Chemie der Silicium-monochalkogenide // Z. Chem. – 1975. – Bd. 15. – № 7. – S. 249–258.
22. Peters J., Krebs B. Silicon disulphide and silicon diselenide: a reinvestigation // Acta Crystallogr. B. – 1982. – V. 38. – № 4. – P. 1270–1272.
23. Silverman M. S., Soulen J. R. High pressure synthesis of new silicon sulfides // Inogran. Ghem. – 1965. – V. 4. – №. 1. – P. 129–130.
24. Griffiths J. E., Malyj M., Espinosa G. P., Remeika J. P. Grystalline $SiSe_2$ and Si_xSe_{1-x} glasses: Syntheses, glass formation, structure, phase separation, and Raman spectra // Phys.Rev. B. – 1984. – V. 30. – № 12. P. – 6978–6990.
25. Johnson R. W., Susman S., McMillan J., Volin K. J. Preparation and characterization of Si_xSe_{1-x} glasses and determination of the equilibrium phase diagram // Mater. Res. Bull. – 1986. – V. 21. – № 1. – P. 41–47.
26. Gabriel H., Alvarez-Tostado C. Silicon disulfide and silicon diselenide // J. Amer. Chem. Soc. – 1952. – V. 74. – № 1. – P. 262–264.
27. Hillel R., Cueilleron J. Preparation et étude du séléniure de silicium: $SiSe_2$ // Bull. Soc. Chim. France. – 1971. – V. 15. – № 2. – P. 394–398.
28. Weiss A., Weiss A. Die Kristallstruktur des Siliciumdiselenids // Z. Naturforsch. B. – 1952. – Bd.7. – № 8. – S. 483–484.
29. Bailey L. G. Preparation and properties of silicon telluride // J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – V. 27. – № 10. – P. 1593–1598.
30. Legendre B., Souleau C., Hancheng C., Rodier N. The ternary system gold–silicon–tellurium; a contribution to the study of the binary systems silicon–tellurium and gold–silicon, and the structure of Si_2Te_3 // J. Chem. Res. Synop. – 1978. – № 5. – P. 165–169.
31. Один И. Н., Иванов В. А. $p_{общ}$–T–x-диаграмма состояния системы Si–Te // Ж. неорган. химии. – 1991. – Т. 36. – № 5. – С. 1314–1319.
32. Petersen K. E., Birkholz U., Adler D. Properties of crystalline and amorphous silicon telluride // Phys. Rev. B. – 1973. – V.8. – № 4. – P. 1453–1460.
33. Exsteen G., Drowart J., Van der Auwera-Mahieu A., Callaerts R. Termodynamic study of silicon sesquitelluride using a mass spectrometer // J. Phys. Chem. – 1967. – V.71. – № 12. – P. 4130-4131.
34. Brebrick R. F. Si–Te system: partial pressures of Te_2 and SiTe and thermodynamic properties from optical density of the vapor phase // J. Chem. Phys. – 1968. – V. 49. – № 6. – P. 2584–2592.
35. Smirous K., Stourac L., Bednar J. Die halbleitende Verbindung SiTe // Czech. J. Phys. – 1957. – Bd. 7. – № 1. – S. 120–122.
36. Weiss A., Weiss A. Siliciumchalkogenide. IV. Zur Kenntnis von Siliciumditellurid // Z. anorg. allg. Chem. – 1953. – Bd. 273. – № 3–5. – S. 124–128.
37. Lambros A. P., Economou N. A. The optical properties of silicon ditelluride // Phys. Status Solidi (b). – 1973. – V. 57. – № 2. – P. 793–799.
38. Rau J. W., Kannewurf C. R. Intrinsic absorption and photoconductivity in single crystal $SiTe_2$ // J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – V. 27. – № 6/7. – P. 1097–1101.

39. Лю Цюнь-Хуа, Пашинкин А. С., Новоселова А. В. Исследование системы германий-сера // Докл. АН СССР. – 1963. – Т.151. – № 6. – С. 1335–1338.
40. Ross L., Bourgon M. Thermal analysis of germanium (II) sulfide // Canad. J. Chem. – 1968. – V. 46. – № 14. – P. 2464–2468.
41. Viaene W., Moh G. H. The condensed germanium-sulfur system // Neues Jahrbuch für Mineralogie. – 1970. – Bd. 21. – № 6. – S. 283–285.
42. Пашинкин А. С., Григорович С. М., Стрижков Б. В. О диаграмме плавкости системы Ge–S // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1971. – Т. 7. – № 8. – С. 1441.
43. Novoselova A. V., Zlomanov V. P., Karbanov S. G., Matveyev O. V. Gas’kov A. M. Physico-chemical study of the germanium, tin, lead chalcogenides // Prog. Solid State Chem. – Oxford: Pergamon Press, 1972. – V. 7. – P. 85–115.
44. Карбанов С. Г., Зломанов В. П., Новоселова А. В. *pJTJx* фазовые диаграммы систем германий–сера, германий–селен, германий–теллур // Вестн. Моск. ун–та. Сер. Химия. – 1970. – Т. 11. – № 1. – С. 51–55.
45. Карбанов С. Г., Зломанов В. П., Украинский Ю. М. О высокотемпературных модификациях моносульфида и моноселенида германия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6. – № 1. – С. 125–126.
46. Maneglier-Lacordaire S., Rivet J., Khodadad P., Flahaut J. Le systéme ternaire germanium–tellure–soufre // Bull. Soc. chim. France. – 1974. – № 11. – Part 1. – P. 2451–2452.
47. Сидоров И. А., Магунов Р. Л., Заколодяжная О. В., Белюга Ю. В. Система GeS–GeSe // Ж. неорган. химии. – 1976. – Т. 21. – № 3. – С. 856–858.
48. Блецкан Д. И., Герасименко В. С., Миголинец И. М., Шкоба Т. И., Сичка М. Ю. К вопросу о существовании непрерывного ряда твердых растворов GeS_xSe_{1-x} // Укр. физ. журнал. – 1978. – Т. 23. – № 3. – С. 511–513.
49. Блецкан Д. И., Герасименко В. С., Химинец В. В. Образование твердых растворов в системах GeS–SnS и GeSe–SnSe и исследование их колебательных спектров // Ж. неорган. химии. – 1981. – Т. 26. – № 3. – С. 761–764.
50. Spandau H., Klanberg P. Über das thermiche Verhalten der Sulfide des Germaniums // Z. anorg. allg. Chem. – 1958. – Bd. 295. – № 5–6. – S. 291–296.
51. Feltz A. О соединениях, известных до сих пор только в непериодических решетках, и нескольких произведенных от них стеклообразных системах // Tagungsber. Conf. Amorphous semiconductors’ 74. – Reinhardsbrunn, 1974. – Teil I. – S. 113–122.
52. Глазов В. М., Павлова Л. М., Гаев Д. С. Построение *pJTJx*-диаграмм систем A^{IV}–Se (A^{IV}– Ge, Sn, Pb) на основе данных по кривизне ликвидуса в точке плавления конгруэнтно плавящихся соединений // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1984. – Т. 20. – № 9. – С. 1476–1482.
53. Лю Цюнь-Хуа, Пашинкин А. С., Новоселова А. В. О диселениде германия // Ж. неорган. химии. – 1962. – Т. 7. – № 9. – С. 1259–2161.

54. Лю Цюнь-Хуа, Пашинкин С. А., Новоселова А. В. Исследование системы германий–селен // Докл. АН СССР. – 1962. – Т.146. – № 5. – С. 1092–1093.
55. Карбанов С. Г., Зломанов В. П., Новоселова А. В. Исследование системы германий–селен // Вестн. Моск. ун–та. Сер. Химия. – 1968. – Т.9. – № 3. – С. 96–98.
56. Зломанов В. П., Новожилов А. Ф. Изучение $pJTJx$-диаграммы состояния системы Ge–Se // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1979. – Т. 15. – № 10. – С. 1752–1756.
57. Карбанов С. Г., Статнова Е. А., Зломанов В. П., Новоселова А. В. Изучение системы германий–селен вблизи моноселенида германия и выращивание его монокристаллов // Вестн. Моск. ун–та. Сер. Химия. – 1972. – Т. 13. – № 5. – С. 531–534.
58. Виноградова Г. З., Дембовский С. А., Сивкова Н. Б. Уточнение диаграммы состояния системы Se–Ge в области GeSe–$GeSe_2$ // Ж. неорган. химии. – 1968. – Т. 13. – № 7. – С. 2029.
59. Ross L., Bourgon M. The germanium–selenium phase diagram // Canad. J. Chem. – 1969. – V. 47. – № 14. – P. 2555–2559.
60. Quenez P., Khodadad P., Ceolin R. Étude complémentaire du diagramme Ge–Se et sa nouvelle interprétation // Bull. Soc. chim. France. – 1972. – № 1. – P. 117–120.
61. Ipser H., Cambino M., Schuster W. The germanium–selenium phase diagram // Monatsh. Chem. – 1982. – V.113. – № 4. – P. 389–398.
62. Wiedemeier H., Siemers P. A. The thermal expansion and high temperature transformation of GeSe // Z. anorg. allg. Chem. – 1975. – Bd. 411. – № 1. – S. 90–96.
63. Klemm W., Frischmuth G. Das system Germanium–Tellur // Z. anorg. Chem. – 1934. – Bd. 218. – S. 249–251.
64. McHugh J. P., Tiller W. A. The germanium–tellurium phase diagram in the vinicity of the compound GeTe // Trans. Metallurg. Soc. AIME. – 1960. – V. 218. – № 1. – P. 187–188.
65. Шелимова Л. Е., Абрикосов Н. Х., Жданова В. В. Система Ge–Te в области соединения GeTe // Ж. неорган. химии. – 1965. – Т. 10. – № 5. С. 1200–1205.
66. Strauss A. J., Brebrick R. F. Deviations from stoichiometry and lattice defects in IV–VI compounds, and theier alloys. Ceneral features and experimental methods // J. Phys. – 1968. – V. 29. – № 11–12. – P. 21–33.
67. Карбанов С. Г., Зломанов В. П., Новоселова А. В. О фазовой диаграмме системы германий–теллур // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1969. – Т. 5. – № 7. – С. 1171–1174.
68. Legedre B., Souleau C. Gontribution a l’etude du diagramme d’équilibre des phases du systéme germanium–tellure autour de $GeTe_{1\pm x}$ // C. r. Acad. Sci. C. – 1977. – V. 284. – № 7. – P. 315–318.
69. Абрикосов Н. Х., Карпинский О. Г., Шелимова Л. Е., Коржуев М. А. Физико-химическое исследование теллурида германия в области фазовых переходов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1977. – Т. 13. – № 12. – С. 2160–2164.

70. Глазов В. М., Глаголева Н. Н., Махмудова Н. М. К вопросу об отклонениях от стехиометрии теллуридов германия и олова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1969. – Т. 5. – № 9. – С. 1508–1512.
71. Корень Н. Н., Левченко В. И., Дикарева В. В., Казущик А. В. Фазовая диаграмма системы Ge–Te вблизи теллурида германия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1985. – Т. 21. – № 4. – С. 578–580.
72. Гогишвили О. Ш., Кононыхин В. С., Лавриненко И. П., Лалыкин С. И., Резниченко А. А. Область гомогенности монотеллурида германия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1979. – Т. 16. – № 10. – С. 1879–1882.
73. Бигвава А. Д., Габедава А. А., Кунчулия Э. Д., Моисеенко С. С., Швангирадзе Р. Р. Исследование области гомогенности GeTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12. – № 5. – С. 835–837.
74. Абрикосов Н. Х., Коржуев М. А., Шелимова Л. Е. Электросопротивление и эффект Холла в области фазовых переходов в теллуриде германия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1977. – Т. 13. – № 10. – С. 1757–1762.
75. Карпинский О. Г., Шелимова Л. Е., Абрикосов Н. Х., Коржуев М. А. Исследование фазовых превращений в закаленном теллуриде германия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1978. – Т.14. – № 3. – С.451–455.
76. Бигвава А. Д., Габедава А. А., Кунчулия Э. Д., Швангирадзе Р. Р. Особенности фазовых превращений в монотеллуриде германия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1981. – Т. 17. – № 12. – С. 2162–2167.
77. Карбанов С. Г., Зломанов В. П., Новоселова А. В. О полиморфизме теллурида германия // Докл. АН СССР. – 1968. – Т. 182. – № 4. – С. 832–833.
78. Анисимов Б. Б., Джамагидзе Ш. З., Куция А. А., Пешков А. Н., Редька Н. С., Швангирадзе Р. Р. Влияние $\alpha \to \gamma$-превращения на электрические и оптические свойства GeTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1984. – Т. 20. – № 7. – С.1098–1102.
79. Дубровина А. Н., Василевский М. С. Фазовые превращения и упорядочение нестехиометрических дефектов структуры в теллуриде германия с повышенным содержанием теллура // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1982. – Т. 18. – № 4. – С. 581–585.
80. Гогишвили О. Ш., Кононыхин В. С., Лавриненко И. П., Лалыкин С. П. Антиструктурное разупорядочение в GeTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1975. – Т. 11. – № 11. – С. 1974–1978.
81. Кочелап В. А., Соколов В. Н., Венгалис Б. Ю. О фазовой диаграмме теллурида германия при больших концентрациях свободных носителей // Укр. физ. журнал. – 1986. – Т. 31. – № 8. – С. 1240–1247.
82. Colin R., Drowart J. Thermodynamic study of germanium monotelluride using a mass spectrometer // J. Non-Cryst. Solids. – 1964. – V. 68. – P.428–435.
83. Tsunetomo K., Sugishima T., Imura T., Osaka Y. Stability of metastable $GeTe_2$ in thin films // J. Non-Gryst. Solids. – 1987. – V. 95–96. – Pt. l. – P. 509–516.
84. Albers W., Schol K. The *pTx* phase diagram of the system Sn–S // Philips Res. Repts. – 1961. – V. 16. – № 4. – P. 329–342.

85. Albers W., Haas C., Vink H.J., Wasscher J.D. Investigations on SnS // J. Appl. Phys. – 1961. – V. 32. – № 10. – P. 2220–2225.
86. Караханова М. И., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. О диаграмме плавкости олова–серы // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1966. – Т. 2. – № 6. – С. 991–996.
87. Chattopadhyay T., Pannetier J., Von Schnering H. G. Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe // J. Phys. Chem. Solids. – 1986. – V. 47. – № 9. – P. 879–885.
88. Fano V., Ortalli I. Properties of binary tin chalcogenides determined by Mössbauer spectroscopy // J. Chem. Phys. – 1974. – V. 61. – № 12. – P. 5017–5021.
89. Orr R. L., Christensen A. U. High temperature heat contents of stannous and stannic sulfides // J. Phys. Chem. – 1958. – V. 62. – № 1. – P. 124–125.
90. Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов. – Т.2 – М.: Металлургия, 1970. – Т. 2. – 472 с.
91. Болтакс Б. И., Перепеч К. В., Серегин П. П., Шипатов В. Т. Исследование соединений олова с элементами VI группы методом ЯГР // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6. – № 4. – С. 818–819.
92. Караханова М. И., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. Определение давления диссоциации твердых сульфидов олова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1967. – Т. 3. – № 11. – С. 1979–1983.
93. Волынский И. С., Севрюков Н. Н. Сульфиды олова // Ж. общей химии. – 1955. – Т. 25. – № 13. – С. 2380–2388.
94. Вок L. D. C., Boeyens I. C. A. Preparation of double metal sulphides of the type AB_2S_4. Part.II. Compounds of tin // J. South Afric. Chem. Inst. – 1957. – V. 10. – № 2. – P.49–53.
95. Mootz D., Puhl H. Die Kristallstruktur von Sn_2S_3 // Acta Crystallogr. – 1967. – V. 23. – № 3. – P. 471–476.
96. Бартенев Г. М., Цыганов А. Д., Дембовский С. А., Михайлов В. И. Изучение систем Sn–S и Sn–Se с помощью эффекта Мёссбауэра // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1971. – Т. 7. – № 8. – С. 1442–1443.
97. Albers W., Verberkt J. The SnSe–$SnSe_2$ eutectic: a *p-n* multiplayer structure // J. Mater. Sci. – 1970. – V. 5. – № 1. – P. 24–28.
98. Rau H. High temperature equilibrium of atomic disorder in SnS // J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – V. 27. – № 4. – P. 761–765.
99. Lichanot A., Gromb S. Domaine d’existence du sulfure d’etain et phenomene d’associations des lacunes d’etain // J. Phys. Chem. Solids. – 1971. – V. 32. – № 8. – P. 1947–1957.
100. Алешина Е. А., Зломанов В. П., Новоселова А. В. Исследование *p*J*T*J*x*-диаграммы системы Sn–Se // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1982. – Т. 18. – № 6. – С. 913–916.
101. Кулюхина Е. А., Зломанов В. П., Новоселова А. В. *p*J*T*-проекция диаграммы состояния системы SnSe–Se // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1977. – Т. 13. – № 2. – С. 237–240.

102.Пашинкин А. С., Малкова А. С., Суркова В. А., Зотова Т. В. Давление пара над жидким SnSe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1981. – Т. 17. – № 1. – С. 169–171.
103.Караханова М. И., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. О диаграмме плавкости системы олово–селен // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1966. – Т. 2. – № 7. – С. 1186–1189.
104.Гаськов А. М., Зломанов В. П., Сапожников Ю. А., Новоселова А. В. Изучение диаграммы состояния системы олово–селен // Вестн. Моск. ун–та. Сер. Химия. – 1968. – № 3. – С. 48–51.
105.Schnering H. G., Wiedemeier H. The high temperature structure of β-SnS and β-SnSe and the B16-to-B33 type λ-transition path // Z. Kristallogr. – 1981. – Bd. 156. – № 1–2. – S. 143–150.
106.Жданова В. В. Фазовый переход второго рода в SnSe // Физ. тверд. тела. – 1961. – Т. 3. – № 5. – С. 1619–1620.
107.Дембовский С. А., Егоров Б. Н., Пашинкин А. С., Поляков Ю. А. К вопросу о фазовом переходе второго рода у SnSe // Ж. неорган. химии. – 1963. – Т. 8. – № 4. – С. 1025–1026.
108.Dumon A., Lichanot A., Gromb S. Proprietes electroniques du seleniure d’etain SnSe fritte: domaine d’existence // J. Phys. Chem. Solids. – 1977. – V. 38. – № 3. – P. 279–288.
109.Логачев Ю. А., Мойжес Б. Я. Об отклонении от стехиометрии в PbTe, SnTe и GeTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6. – № 10. – С. 1792–1797.
110.Minagawa T. Common polytypes of SnS_2 and $SnSe_2$ // J. Phys. Soc. Japan. – 1980. – V. 49. – № 6. – P. 2317-2318.
111.Likhter A. I., Pel E. G., Prysyazhnyuk S. I. Elektrical properties of tin diselenide under prossure // Phys. Status Solidi (a). – 1972. – V. 14. – P. 265–270.
112.Lichanot A., Gromb S. Propriétés électroniques du sulfure d’étain fritté // J. chim. phys. et phys.-chim. biol. – 1970. – V. 67. – № 6. – P. 1239–1251.
113.Brebrick R. F. Deviations from stoichiometry and electrical properties in SnTe // J. Phys. Chem. Solids. – 1963. – V. 24. – № 1. – P. 27–36.
114.Шелимова Л. Е., Абрикосов Н. Х. Система Sn–Te в области соединения SnTe // Ж. неорган. химии. – 1964. – Т. 9. – № 8. – С. 1879–1882.
115.Глухих Л. Е., Абрикосов Н. Х. Исследование системы Sn–Te в области соединения SnTe // Ж. неорган. химии. – 1963. – Т. 8. – № 7. – С. 1792.
116.Османов Т. Г., Новрузов О. Н., Пирзаде М. М., Сендрзаева М. М. Дефекты в твердых растворах $(SnTe)_{1-x}(PbTe)_x$ при $x \le 0,1$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12. – № 9. – С. 1681–1684.
117.Рогачева Е. И., Горне Г. В., Жигарева Н. К., Иванова А. Б. Область гомогенности монотеллурида олова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1991. – Т. 27. – № 2. – С. 267–270.

118.Рогачева Е. И., Горне Г. В., Лаптев С. А., Аринкин А. В., Весене Т. Б. Концентрационные зависимости свойств в области гомогенности SnTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – Т. 22. – № 1. – С. 41–44.
119.Baltrünas D., Motiejünas S., Rogacheva E. I. Effect of the deviation from stoichiometry on the Mössbauer parameters of SnTe // Phys. Status Solidi (a). – 1986. – V. 97. – № 2. – P. K131–K133.
120.Акчурин Р. Х., Уфимцев В. Б. Расчет границ областей гомогенности теллуридов свинца и олова // Ж. физ. химии. – 1979. – Т. 53. – № 6. – С. 1441–1445.
121.Lin J., Ngai T. L., Chang Y. A. Thermodynamic properties and defect structure of semiconducting compound phasses: thin telluride // Metallurgical Transactions. – 1968. – V. 17A. – № 7. – P. 1241–1245.
122.Новикова С. И., Шелимова Л. Е. Низкотемпературный фазовый переход в теллуриде олова // Физ. тверд. тела. – 1967. – Т. 9. – № 5. – С. 1336–1338.
123.Fano F. V., Fedeli G., Ortalli I. Phase transition in SnTe by Mössbauer spectroscopy // Solid State Commun. – 1977. – V. 22. – № 7. – P. 467–470.
124.Iizumi M., Hamaguchi Y., Komatsubara K. F., Kato Y. Phase transition in SnTe with low carrier concentration // J. Phys. Soc. Japan. – 1975. – V. 38. – № 2. – P. 443–449.
125.Kabayashi K. L. I., Kato Y., Katayama Y., Komatsubara K. F. Resistance anomaly due to displacive phase transition in SnTe // Solid State Commun. – 1975. – V. 17. – № 7. – P. 875–879.
126.Kobayashi K. L. I., Kato Y., Katayama Y., Komatsubara K. F. Carrierconcentration-dependent phase transition in SnTe // Phys. Rev. Lett. – 1976. – V. 37. – № 12. – P. 772–774.
127.Prewitt C. T., Young H. S. Germanium and silicon disulfides: structure and synthesis // Science. – 1965. – V. 149. – № 3683. – P. 535–537.
128.Блецкан Д. И., Кабаций В. Н., Сакал Т. А. Получение и структура слоистых кристаллов Si_2Te_3. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 9. – С. 22–25.
129.Ploog K., Stetter W., Nowitzki A., Schönherr E. Crystal growth and structure detrmination of silicon telluride Si_2Te_3 // Mater. Res. Bull. – 1976. – V. 11. – № 8. – P. 1147–1154.
130.Gregoriades P. E., Bleris G. L., Stoemenos J. Electron diffraction study of the Si_2Te_3 structural transformation // Acta Crystallogr. B. – 1983. – V. 39. – № 4. – P. 421–426.
131.Блецкан Д. И., Ворошилов Ю. В., Алексик Л. В. Кристаллическая структура халькогенидов кремния // Науковий вісник Ужгородського ун–ту. Сер. Фізика. – 1999. – № 4. – С. 159–167.
132.Блецкан Д. И., Герасименко В. С., Сичка М. Ю. Три полиморфных формы кристаллов $GeSe_2$ // Кристаллография. – 1979. – Т. 24. – № 1. – С. 83–89.

133.Блецкан Д. И., Стефанович В. А., Поторий М. В., Ворошилов Ю. В., Сливка В. Ю. Полиморфизм дисульфида германия // Кристаллография. – 1987. – Т. 32. – № 2. – С. 385–393.
134.Zachariasen W. H. The crystal structure of germanium disulphide // J. Chem. Phys. – 1936. – V. 4. – P. 618–619.
135.Rubenstein M., Roland G. A monoclinic modification of germanium disulfide, GeS_2 // Acta Crystallogr. B. – 1971. – V. 27. – № 2. – P. 505–506.
136.Караханова М. И., Соколова Л. П., Новоселова А. В., Пашинкин А. С. Изучение системы Ge–S–Se по разрезу GeS_2 – $GeSe_2$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12. – № 8. – С. 1484–1485.
137.Dittmar G., Schäfer H. Die Kristatllstruktur von H. T.-GeS_2 // Acta Crystallogr. B. – 1975. – V. 31. – № 8. – P. 2060–2064.
138.Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von L. T.-GeS_2 // Acta Crystallogr. B. – 1976. – V. 32. – № 4. – P. 1188–1192.
139.Shimada M., Dachille F. Crystallization of amorphous GeS_2 and $GeSe_2$ under pressure // Inorganic Chemistry. – 1977. – V. 16. – № 8. – P. 2094–2097.
140.Иванов-Эмин Б. Н. Селениды германия // Ж. общей химии. – 1940. – Т. 10. – № 21. – С. 1813–1818.
141.Burgeat J., Roux G., Brenac A. Sur une nouvelle forme crystalline de $GeSe_2$ // J. Appl. Cryst. – 1975. – V. 8. – № 2. – P. 325–327.
142.Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von germanium diselenid // Acta Crystallogr. B. – 1976. – V. 32. – № 9. P. 2726–2728.
143.Goldlewsky E., La Rnelle P. Relabions structurales entre $GeSe_2$ et GeS_2.– H. T. // J. Appl. Cryst. – 1977. – V. 10. – № 1. – P. 202–204.
144.Hatta I., Kobayashi K. L. I. A mean-field behavior of the specific heat at the phase transition of SnTe with a low carrier concentration // Solid State Commun. – 1977. – V. 22. – № 12. – P. 775–777.
145.Valassiades O., Economou N. A. On the phase transformation of SnTe // Phys. Status Solidi (a). – 1975. – V. 30. – № 1. – P. 187–195.
146.Шаскольская М. П. Кристаллография.– М.: Высшая школа, 1976. – 391 с.
147.Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. – М.: Мир, 1969. – 274 с.
148.Ramsdell L. S. Studies on silicon carbide // Amer. Miner. – 1974. – V. 32. – № 1. – P. 64–82.
149.Белов Н. В. Систематика плотнейших плотноупакованных упаковок // Докл. АН СССР. – 1939. – Т. 23. – № 2. – С. 171–175.
150.Жданов Г. С. Числовой комплекс плотной сферовой упаковки и его применение в теории плотных шаровых упаковок // Докл. АН СССР. – 1945. – Т. 48. – № 1. – С. 40–43.
151.Sato H., Toth R. S., Honjo G. Long period stacking order in close packed structures of metals // J. Phys. Chem. Solids. – 1967. – V. 28. – № 1. – P. 137–160.

152.Prasad R. Present state of polytypism in cadmium iodide crystals // Phys. Status Solidi (a). – 1976. – V. 38. – № 1. – P. 11–44.

153.Hazen R. M., Finger I. W. The crystal structures and compressibilities of layer minerals at high pressure. I. SnS_2 berndtite // Amer. Miner. – 1978. – V. 63. – № 3–4. – P. 289–292.

154.Acharya S., Srivastava O. N. Occurrence of polytypism in $SnSe_2$ // J. Cryst. Growth. – 1981. – V. 55. – № 2. – P. 395–397.

155.Palosz B. Reasons for polytypism of crystals of the type MX_2. II. Classification of faults and structural series of polytypes; conditions of polytypic growth of CdI_2, PbI_2, $CdBr_2$, SnS_2, $SnSe_2$ and $Ti_{1,2}S_2$ // Phys. Status Solidi (a). – 1983. – V. 80. – № 1. – P. 11–41.

156.Polosz B., Steurer W., Schulz H. Refinement of SnS_2 polytypes 2H, 4H and 18R // Acta Crystallogr. B. – 1990. – V. 46. – № 4. – P. 449–455.

157.Guenter J.R., Oswald H.R. Neue polytype Form von Zinn-(IV) − sulfid // Naturwissenschaften. – 1968. Bd. – 55. – № 4. – S. 177.

158.Mitchell R. S., Fujiki Y., Ishizawa Y. Structural polytypism of SnS_2 // Nature. – 1974. – V. 247. – № 5442. – P. 537–538.

159.Whitehouse C. R., Balchin A. A. Polytypism in tin disulphide // J. Cryst. Growth. – 1979. – V. 47. – № 2. – P. 203–212.

160.Minagawa T. Common polytypes of SnS_2 and $SnSe_2$ // J. Phys. Soc. Japan. – 1980. – V. 49. – № 6. – P. 2317–2318.

161.Palosz B., Palosz W., Gierlotka S. Polytypism of crystals of tin disulphide; structures of 21 polytypes of SnS_2 // Acta Crystallogr. C. – 1985. – V. 41. – № 6. – P. 807–811.

162.Bacewicz R., Palosz B., Palosz W., Gierlotka S. Absorption edge of SnS_2 polytypes // Solid State Commun. – 1985. – V. 54. – № 3. – P. 283–285.

163.Palosz B., Salje E. Lattice parameters and spontaneous strain in AX_2 polytypes: CdI_2, PbI_2, SnS_2 and $SnSe_2$ // J. Appl. Cryst. – 1989. – V. 22. – № 6. – P. 622–623.

164.Busch G., Fröhlich C., Hulliger F. Steigmeier E. Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von $SnSe_2$ // Helv. Phys. Acta. – 1961. – Bd. 34. – № 4. – S. 359–368.

165.Frank F. C. The growth of carborundum: dislocations and polytypism // Phil. Mag. – 1951. – V. 42. – № 3. – P. 1014–1021.

166. Jagodzinski H. Fehlordwungsersheinugen und ihr zuzammenhag mit derb polytytie des SiC // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. – 1954. – Bd. 3. – № 1. – S. 49–65.

167.Schneer C. J. Polytypism in one dimention // Acta Crystallogr. – 1955. – V. 8. – № 1–2. – P. 279–285.

168.Блецкан Д. И., Копинец И. Ф., Миголинец И. М., Микуланинец С. В. Получение и исследование свойств монокристаллов SnS_2 // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12. – № 12. – С. 2138–2141.

169.Блецкан Д. И., Ворошилов Ю. В., Алексик Л. В. Политипизм дихалькогенидов олова // Науковий вісник Ужгородського ун–ту. Сер. Фізика. – 1999. – № 4. – С. 145–154.
170.Блецкан Д. И., Ворошилов Ю. В., Мадяр Й. Й. Полиморфизм и механизм фазовых превращений в соединениях типа $A^{IV}B^{VI}$ // Науковий вісник Ужгородського ун–ту. Сер. Фізика. – 2000. – № 6. – С. 241–258.
171.Mak T. C. W, Cong-Du-Zhou. Crystallography in Modern Chemistry. – J. Wiley-Interscience, 1992. – 1323 p.
172.Bissert G., Hesse K.-F. Verfeinerung der Struktur von Germanium (II)-sulfid, GeS // Acta Crystallogr. B. – 1978. – V. 34. – № 4. – P. 1322–1323.
173.Wiedemeier H., Schnering H. G. Refinement of the structures of GeS, GeSe, SnS and SnSe // Z. Kristallogr. – 1978. – Bd. 148. – S. 295–303.
174. Okazaki A. The crystal structure of germanium selenide GeSe // J. Phys. Soc. Japan. – 1958. – V. 13. – № 10. – P. 1151–1155.
175. Kannewurf C. R., Kelly A., Cashman R. J. Comparison of three structure determinations for germanium selenide, GeSe // Acta Crystallogr. – 1960. – V. 13. – № 6. – P. 449–450.
176. Dutta S. N., Jeffrey G. A. On the structure of germanium selenide and related binary IV/VI compounds // Inorganic Chemistry. – 1965. – V. 4. – № 9. – P. 1363–1366.
177. Asanabe S., Okazaki A. Electrical properties of germanium selenide, GeSe // J. Phys. Soc. Japan. – 1960. – № 6. – P. 989–997.
178. Okazaki A., Ueda I. The crystal structure of stannous selenide – SnSe // J. Phys. Soc. Japan. – 1956. – № 4. – P. 470–472.
179. Chattopadhyay T., Von Schnering H. G., Grosshans W. A., Holzapfel W. B. High pressure X-ray diffraction study on the structural phase transitions in PbS, PbSe and PbTe with synchrotron radiation // Physica. BC. – 1986. – V. 139–140. – P. 356–360.
180. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. – М.: Мир, 1971. – 304 с.
181.Wiedemeier H., Siemers P. A. The thermal expansion of GeS and GeTe // Z. anorg. allg. Chem. – 1977. – Bd. 431. – № 4. – S. 299–304.
182. Wiedemeier H., Csillag F. I. The thermal expansion and high temperature transformation of SnS and SnSe // Z. Kristallogr. – 1979. – Bd. 149. – № 1–2. – S. 17–19.
183. Schiferl D. Bonding and crystal structures of average-valence – <5> compounds: A spectroscopic approach // Phys. Rev. B. – 1974. – V. 10. – № 8. – P. 3316–3329.
184. Littlewood P. B. The crystal structure of IV–VI compounds: I. Classification and description // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1980. – V. 13. – № 5. – P. 4855–4873.
185. Littlewood P. B. The crystal structure of IV–VI compounds: II. A microscopic model for cubic/rhombohedral materials // J. Phys. C.: Solid State Phys. – 1980. – V. 13. – № 5. – P. 4875–4892.

186. Блецкан Д. И., Голубев Л. В., Водопьянов Л. К., Конгерлинский Л. Ю., Фазовый переход в монокристаллах GeS // Физ. тверд. тела. – 1982. – Т. 24. – № 5. С. 1562–1563
187. Schubert K., Fricke H. Kristallstruktur von GeTe // Z. Naturforsch. – 1951. – Bd. 6. – № 12. – S. 781–782.; Schubert K., Fricke H. Kristallchemie der B-Metall: Diskussion und Untersuchung trigonal verzerrten NaCl-strukturen // Z. Metallkunde. – 1953. – Bd. 44. – № 9. – S. 457–461.
188. Жукова Т. Б., Заславский А. И. Исследование фазового превращения и структуры α-GeTe // Кристаллография. – 1967. – Т. 12. – № 1. – С. 37–41.
189. Goldak J., Barrett C. S., Innes D., Youdelis W. Structure of alpha GeTe // J. Chem. Phys. – 1966. – V. 44. – № 9. – P. 3323–3325.
190. Венгалис Б. Ю. О γ-фазе GeTe // Физ. тверд. тела. – 1978. – Т. 20. – № 12. – С. 3621–3626.
191. Ерофеева Р. С. Интерпретация полиморфных превращений в GeTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1978. – Т. 14. – № 8. С. 1422–1425.
192. Скумс В. Ф., Скоропанов А. С., Вечер А. А. Фазовые превращения в халькогенидах элементов подгруппы германия и сплавах на их основе при высоких давлениях // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 270–274.
193. Mariano A. N., Chopra K. L. Polymorphism in some IV-VI compounds induced by high pressure and thin-film epitaxial growth // Appl. Phys. Letters. – 1967. – V. 10. – № 10. – P. 282–284.
194. Кабалкина С. С., Серебряная Н. Р., Верещагин Л. Ф. Фазовые переходы в соединениях IV–VI групп при высоких давлениях // Физ. тверд. тела. – 1968. – Т. 10. – № 3. – С. 733–739.
195. Chattopadhyay T., Werner A., Schnering H. G., Pannetier J. Temperature and pressure induced phase transition in IV–VI compounds // Rev. Phys. Appl. – 1984. – V. 19. – № 9. – P. 807–813.
196. Chattopadhyay T., Boucherle J. X., Von Schnering H. G. Neutron diffraction study on the structural phase transition in GeTe // J. Phys. C.: Solid State Phys. – 1987. – V. 20. – № 10. – P. 1431–1440.
197. Брандт Н. Б., Гицу Д. В., Попович Н. С., Сидоров В. И., Чудинов С. М. Фазовые переходы в соединениях PbS и $TlSbS_2$ под действием давления до 300 кбар // Физ. и техн. полупроводников. – 1976. – Т. 10. – № 1. – С. 194–196.
198. Fujii Y., Kitamura K., Onodera A., Yamada Y. A. New high-pressure phase of PbTe above 16 GPa // Solid State Comun. – 1984. – V. 49. – № 2. – P. 135–139.
199. Тимофеев Ю.А., Виноградов Б.В., Бегоулев В.Б., Яковлев Е.Н. Сверхпроводимость теллурида олова при давлении до 50 ГПа // Физика и техника высоких давлений. – Киев: Наукова думка, 1986. – Вып. 21. – С. 13–17.
200. Bhatia K. L., Parthasarathy G., Gopal E. S. R. Electrical transport in layered crystalline semiconductors GeS doped with Ag, P impurities at high pressure // J. Phys. Chem. Solids. – 1984. – V. 45. – № 11/12. – P. 1189–1191.;

Bhatia K. L., Parthasarathy G., Gopal E. S. R. Pressure induced first-order transition in layered crystalline semiconductor GeSe to metallic phase // Phys. Rev. B. – 1986. – V. 32. – № 2. – P. 1492–1494.
201.Onodera A., Fujii Y., Sugai S. Polymorphism and amorphism at high pressure // Physica BC. – 1986. – V. 139–140. – P. 240–245.
202. Курнаков А. С. Введение в физико-химический анализ. – М.: Изд-во АН СССР, 1940.
203.Медведев С. А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. – М.: Высшая школа, 1970. – 503 с.
204. Хабаров Э. Н. К вопросу о критериях образования твердых растворов полупроводниковых соединений со структурой сфалерита // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1966. – Т. 2. – № 6. – С.1141–1143.
205.Блецкан Д. И., Герасименко В. С., Миголинец И. М., Сичка М. Ю., Шкоба Т. И. Образование твердых растворов в системе GeS–GeSe и их физические свойства // Укр. физ. журнал. – 1976. – Т. 21. – № 10. – С. 1585–1590.
206. Koren N. N., Krasnova V. V., Matyas E. E. Investigation of alloys of the system GeS–GeSe // Phys. Status Solidi (a). – 1978. – V. 46. – P. K1–K3.
207.Koren N. N., Kindyak V. V., Matyas E. E. Phase diagram of the system GeS–GeSe // Phys. Status Solidi (a). – 1983. – V. 80. – № 1. – P. K105–K108.
208.Блецкан Д.И., Полажинец Н.В., Чепур Д.В. Поляризационные исследования фотопроводимости слоистых кристаллов GeS_xSe_{1-x} // Физ. и техн. полупроводников. – 1983. – Т. 17. – № 7. – С. 1270–1274.
209.Гогишвили О. Ш., Гварамия З. Г., Кононыхин В. С. Исследование твердых растворов систем GeTe–GeS(Se) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1983. – Т. 19. – № 9. – С. 1442–1446.
210.Шелимова Л. Е., Абрикосов Н. Х., Жданова В. В., Сизов В. В. Исследование систем PbSe–GeSe и GeSe–GeTe // Изв. АН СССР. Неогран. материалы. – 1966. – Т. 2. – № 12. – С. 2103–2109.
211.Muir J. A., Cashman R. G. The system Ge–Te–Se and the preparation and properties of the new non-stoichiometric compound $GeSe_{0,75}Te_{0,25}$ // J. Phys. Chem. Solids. – 1967. – V. 28. – № 6. – P. 1009–1016.
212.Абрикосов Н. Х., Карпинский О. Г., Шелимова Л. Е., Авилов Е. С. Некоторые особенности твердых растворов на основе теллурида германия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1980. – Т. 16. – № 2. – С. 237–240.
213.Muir J. A., Beato V. Phase transformations in the system GeSe–GeTe // J. Less-Common Metals. – 1973. – V. 33. – № 3. – P. 333–340.
214.Абрикосов Н. Х., Карпинский О. Г., Радкевич О. В., Шелимова Л. Е., Баранов В. М. Система $Ge_{0,98}Te$–GeSe и тройное соединение $GeSe_{0,75}Te_{0,25}$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1988. – Т. 24. – № 1. – С. 46–51.
215.Абрикосов Н. Х., Авилов Е. С., Карпинский О. Г., Радкевич О. В., Шелимова Л.Е. Физико-химическое исследование сплавов $Ge_{1-y}(Te_{1-x}Se_x)_y$ // Изв. СССР. Неорган. материалы. – 1984. – Т. 20. – № 1. – С. 28–32.

216. Абрикосов Н. Х., Авилов Е. С., Карпинский О. Г., Радкевич О. В., Шелимова Л. Е. Разрез $GeTe–GeSe_2$ тройной системы Ge–Te–Se // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1985. – Т. 21. – № 10. – С. 1659–1663.
217. Абрикосов Н. Х., Карпинский О. Г., Радкевич О. В., Шелимова Л. Е. Фазовые переходы в сплавах $Ge_{1-y}(Te_{1-x}Se_x)_y$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1984. – Т. 20. – № 1. – С. 33–37.
218. Блецкан Д. И., Герасименко В. С., Химинец В. В. ИК-спектры твердых растворов $GeS_{2x}Se_{2-2x}$ в кристаллическом и стеклообразном состояниях // Ж. неорган. химии. – 1981. – Т. 26. – № 1. – С. 35–40.
219. Караханова М. И., Соколова Л. П., Новоселова А. В. Диаграмма состояния системы $SnSe_2–GeSe_2$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12. – № 8. – С. 1486–1487.
220. Караханова М. И., Тамм М. Е., Новоселова А. В. Твердые растворы системы моноселенид олова – моносульфид олова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12. – № 5. – С. 942–944.
221. Albers W., Hass C., Ober H., Schödder G. R., Wasscher J. D. Preparation and properties of mixed crystals SnS_xSe_{1-x} // J. Phys. Chem. Solids. – 1962. – V. 23. – № 3. – P. 215–220.
222. Мелех Б. Т., Серегин П. П., Шипатов В. Т. Изучение твердых растворов в полупроводниковой системе Sn–S–Se методом Мессбауэра // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1971. – Т. 7. – № 2. – С. 502–503.
223. Elli M. // Atti Acad. naz Lincei. Rend Cl. Sci. fis., mat. e nature. – 1963. – V. 35. – № 6. – P. 538-547.
224. Насиров Я. Н., Фейзиев Я. С. Термоэлектрические свойства твердых растворов в системах SnTe–Sn(Se, S) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1969. – Т. 5. – № 2. – С. 380–382.
225. Totani A., Okazaki H., Nakajima S. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. – 1968. – V. 242. – № 4. – P. 709–712.
226. Krebs H., Langner D. Über Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. XVI. Mischkristallsysteme zwischen halbleitenden Chalkogeniden der virten Hauptgruppe. II // Z. anorg. allg. Chem. – 1964. – Bd. 334. – № 1–2. – S. 37–49.
227. Krebs H., Grün K., Kallen D. Über Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. XIV. Mischkristallsysteme zwischen halbleitenden Chalkogeniden der virten Hauptgruppe // Z. anorg. allg. Chem. – 1961. – Bd. 312. – № 5–6. – S. 307–313.
228. Васильев Л. Н., Крыльников Ю. В., Мелех Б. Т., Синько Т. В., Серегин П. П. Эффект Мёссбауэра в твердых растворах SnS–SnTe и SnSe–SnTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12. – № 1. – С. 119–120.
229. Harbec J. Y., Paouet Y., Jandl S. Crystallography and temperature dependance of the resistivity of $SnS_{2-2x}Se_{2x}$ solid solutions // Can. J. Phys. – 1978. – V. 58. – № 9. – P. 1136–1139.
230. Al-Alamy F. A. S., Balchin A.A. The growth by iodine vapour transport and the crystal structures of layer compounds in the series SnS_xSe_{2-x} ($0 \le x \le 2$), $Sn_xZr_{1-x}Se_2$ ($0 \le x \le 1$), and TaS_xSe_{2-x} ($0 \le x \le 2$) // J. Cryst. Growth. – 1977. – V. 38. – № 2. – P. 221–232.

231. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. О неквазибинарности разрезов GeTe–SnTe и GeTe–PbTe систем Ge–Sn(Pb)–Te // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – Т. 22. – № 7. – С. 1109–1114.
232. Абрикосов Н. Х., Вассерман А. М., Порецкая Л. В. Исследование системы GeTe–SnTe // Докл. АН СССР. – 1958. – Т. 123. – № 2. – С. 279–281.
233. Bierly J. N., Muldawer L., Beckman O. The continuous rhombohedral–cubic transformation in GeTe–SnTe alloys // Acta Metallurg. – 1963. – V. 11. – № 3. – P. 447–454.
234. Mazelsky R., Lubell M. S., Kramer W. E. Phase studies of the group IV–A tellurides // J. Chem. Phys. – 1962. – V. 37. – № 1. – P. 45–47.
235. Новикова С. И., Джабуа З. У., Шелимова Л. Е., Абрикосов Н. Х. Фазовый переход в сплавах системы германий–олово–теллур // Физ. тверд. тела. – 1974. – Т. 16. – № 12. – С. 3610–3613.
236. Абрикосов Н. Х., Карпинский О. Г., Шелимова Л. Е., Авилов Е. С., Джабуа З. У. Исследование фазовых превращений в твердых растворах системы GeTe–SnTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1980. – Т. 16. – № 2. – С. 241–246.
237. Абрикосов Н. Х., Новикова С. И., Шелимова Л. Е., Жданова В. В. Исследование фазовых переходов в сплавах системы GeTe–SnTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1969. – Т. 5. – № 11. – С. 1895–1898.
238. Абрикосов Н. Х., Авилов Е. С., Карпинский О. Г., Шелимова Л. Е. Фазовые переходы в твердых растворах $(Ge_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1990. – Т. 26. – № 7. – С. 1416–1420.
239. Hatta X., Rehwald W. Specific heat of $Sn_xGe_{1-x}Te$ crystals of the structural phase transition // J. Phys. C.: Solid State Phys. – 1977. – V. 10. – № 12. – P. 2075–2081.
240. Clarke P. X-ray study of the structural phase transition in $Sn_xGe_{1-x}Te$ // Phys. Rev. B. – 1978. – V. 18. – № 9. – P. 4920–4926.
241. Шелимова Л. Е., Карпинский О. Г., Авилов Е. С. Фазовый переход $\gamma \rightarrow \beta$ в твердых растворах на основе теллурида германия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1990. – Т. 26. – № 12. – С. 2507–2512
242. Lefkowirz I., Shields M., Dolling G. Crystalgrowth and neutron studies of large single crystals of the alloy series SnTe–GeTe // J. Cryst. Growth. – 1970. – V. 6. – № 2. – P. 143–146.
243. Rehwald W., Lang G. K. Ultrasonic studies of phase trarsitions in the tin telluride-germanium telluride system $Sn_xGe_{1-x}Te$ // J. Phys. C.: Solid. State Phys. – 1975. – V. 8. – № 20. – P. 3287–3296.
244. Nikolič P. M. Solid solution of lead-germanium chalcogenide alloys and some of their optical properties // Brit. J. Appl. Phys. D. – 1969. – V. 2. – № 3. – P. 383–388.
245. Керимов Я. К., Андреев Ю. В., Лаверко Е. Н., Будим Н. И. Свойства образцов системы PbSe–GeSe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – Т. 22. – № 11. – С. 1808–1811.
246. Шелимова Л.Е., Абрикосов Н.Х., Бессонов В.И. Диаграмма состояния системы PbSe–GeSe // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело. – 1964. – № 1. – С. 180–183.

247. Hohnke D. K., Holloway H., Kaiser S. Phase relations and transformations in the system PbTe–GeTe // J. Phys. Chem. Solids. – 1972. – V. 33. – № 11. – P. 2053–2062.
248. Woolley J. C., Nikolič P. Some properties of GeTe–PbTe alloys // J. Electrochem. Soc. – 1965. – V. 112. – № 1. – P. 82–84.
249. Таиров С. М., Ормонт Б. Ф., Шостак А. О. Исследование системы Pb–Sn–Te вблизи псевдобинарного разреза PbTe–SnTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6. – № 9. – С. 1584–1588.
250. Карабанов С. Г., Зломанов В. П., Новоселова А. В., Метлин Ю. Г. Физико-химическое изучение системы PbTe–GeTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1969. – Т. 5. – № 2. – С. 270–274.
251. Абрикосов Н. Х., Авилов Е. С., Карпинский О. Г., Шелимова Л. Е. Физико-химическое исследование сплавов системы GeTe–PbTe в области твердых растворов на основе GeTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1981. – Т. 17. – № 9. – С. 1586–1560.
252. Гогишивили О. Ш., Кононов Г. Г., Кононыхин В. С., Лавриненко И. П. Влияние отклонения от стехиометрии на растворимость теллурида свинца в теллуриде германия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1983. – Т. 19. – № 6. – С. 893–895.
253. Takaoka S., Murase K. Anomalous resistivity near the ferroelectric phase transition in (Pb, Ge, Sn) Te alloy semiconductors // Phys. Rev. B. – 1979. – V. 20. – № 7. – P. 2823–2829.
254. Бигвава А. Д., Кунчулия Э. Д., Моисеенко С. С., Сабо Е. П., Швангирадзе Р. Р. Рентгенографическое исследование сплавов системы GeTe–PbTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1972. – Т. 8. – № 12. – С. 2089–2091.
255. Русаков А. А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977.
256. Калинин Э. А., Тананаева О. И., Зломанов В. П., Новоселова А. В. Направленная кристаллизация $Pb_{1-x}Ge_xTe$ из расплава // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23. – № 1. – С. 161–163.
257. Massimo M., Cadoff I.B. $Pb_{1-x}Ge_xTe$ solubilites, electrical and optical properties // J. Electrochem. Mater. – 1976. – V. 5. – № 6. – P. 601–605.
258. Parker S.G., Pinnel J.E., Swink. Determination of the liquides-solidus curves for the system PbTe–GeTe // J. Mater. Sci. – 1974. – V. 9. – № 11. – P. 1829.
259. Морозов И. С., Чи-Фа Ли. Взаимная система $SnCl_2 + PbS \Leftrightarrow SnS + PbCl_2$ // Ж. неорган. химии. – 1963. – Т. 8. – № 7. – С. 1688–1692.
260. Кузнецов В. Г., Чи-Фа Ли. Рентгенографическое исследование системы SnS–PbS // Ж. неорган. химии. – 1964. – Т. 9. – № 5. – С. 1201–1206.
261. Латыпов З. М., Файзуллина Н. Р., Савельев В. П., Давлетшин Р. Ю. Исследование системы SnS–PbS // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12. – № 2. – С. 206–209.
262. Нуриев И. Р., Салаев Э. Ю., Набиев Р. Н. Исследование фазового состава пленок $Pb_{1-x}Sn_xS$ методом дифракции быстрых электронов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – Т. 22. – № 2. – С. 204–207.

263.Hoffman V. W. Ergebnisse der Strukturbestimung komplexez sulfide // Z. Kristallogr. – 1935. – Bd. 92. – S. 161–164.
264.Минералы. Справочник. – М.: Из-во АН СССР, 1960. – Т. 1.
265.Yamaoka S., Okai B. Preparations of $BaSnS_3$, $SrSnS_3$ and $PbSnS_3$ at high pressure // Mater. Res. Bull. – 1970. – V. 5. – № 10. – P. 789–794.
266.Fenner J., Mootz D. Die Kristallstruktur von $SnGeS_3$. Ein neuer Strukturtyp // Naturwissenschaften. – 1974. – Bd.61. – № 3. – S. 127.
267.Woolley J. C., Berolo O. Phase studies of the $Sn_xPb_{1-x}Se$ alloys // Mater. Res. Bull. – 1968. – V. 3. – № 5. – P. 445–450.
268.Латыпов З.М., Савельев В.П., Аверьянов И.С. Исследование системы PbSe–SnSe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1971. – Т. 7. – № 8. – С. 1331–1333.
269.Zlomanov V. P., White W. B., Roy R. Phase relation in the system Pb–Sn–Se // Metal. Trans. – 1971. – V. 2. – № 1. – P. 121–125.
270.Штанов В. И., Зломанов В. П., Новоселова А. В. Исследование системы PbSe–SnSe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1974. – Т. 10. – № 2. – С. 224–227.
271.Латыпов З. М., Савельев В. П., Зломанов В. П. Исследование разрезов тройной системы Pb–Sn–Se // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1973. – Т. 9. – № 8. – С. 1431–1432.
272.Абрикосов Н. Х., Дюльдина К. А., Данилян Т. А. Исследование системы SnTe–PbTe // Ж. неорган. химии. – 1958. – Т. 3. – № 7. – С. 1632–1636.
273.Wagner J., Woolley J. C. Phase studies of the $Sn_xPb_{1-x}Te$ alloys // Mater. Res. Bull. – 1967. – V. 2. – № 11. – P. 1055–1062.
274.Bis R. F., Dixon J. R. Applicatibity of vegard’s law to the $Pb_xSn_{1-x}Te$ alloys system // J. Appl. Phys. – 1969. – V. 40. – № 4. – P. 551-555.
275.Блецкан Д. И., Тербан В. П., Гурзан М. И., Поторий М. В. Получение, структура и фотоэлектрические свойства кристаллов $PbGeS_3$ и Pb_2GeS_4 // Известия АН СССР. Неорган. материалы. – 1990. – Т. 26. – № 3. – С. 509–514.
276.Соколов В. В., Белоусов В. И., Шольц В. Б., Сидоров Л. Н. Масс-спектр насыщенного пара систем PbTe–SnTe и PbTe–PbSe // Ж. физ. химии. – 1966. – Т. 40. – № 7. – С. 1637–1638.
277.Соколов В. В., Рязанцев А. А., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. Давление насыщенного пара в системе PbTe–SnTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1969. – Т. 5. – № 2. – С. 275–278.
278.Hagenmuller P., Párez G. L’orthothiosilicate de plomb Pb_2SiS_4 // C. r. Acad. sci. – 1965. – V. 260. – № 1. – P. 167–169.
279.Iglesias J. E., Steinfink H. Thernary Chalcogenide compounds AB_2X_4: The crystal structures of $SiPb_2S_4$ and $SiPb_2Se_4$ // J. Solid State Chem. – 1973. – V. 6. – № 1. – P. 93–98.
280.Elli M., Mugnoli A. Sui solfogermanati di plombo: sistema PbS–GeS_2 // Atti Accad. nac. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e nature. – 1962. – V. 33. – № 5. – P. 315–319.
281.Feltz A., Ludwig W., Senf L., Simon C. Glass formation and properties of chalcogenide systems XII. The phase diagram of the system PbSe–$GeSe_2$ and

on the compound Pb_2GeSe_4 // Kristall und Technik. – 1980. – Bd. 15. – № 8. – S. 895–901.
282.Рустамов П. Г., Абилов Ч. И., Ильясов Т. М. Система $PbTe–GeSe_2$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1988. – Т. 24. – № 1. – С. 52–54.
283.Jumas J.-C., Ribes M., Philippot E., Maurin M. Sur le systéme SnS_2–PbS. Structure crystalline de $PbSnS_3$ // C. r. Acad. sci. C. – 1972. – V. 275. – № 4. – P. 269–272.
284.Латыпов З. М., Савельев В. П., Аверьянов И. С., Ульданов А. С. Исследование системы $PbSe–SnSe_2$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1971. – Т. 7. – № 11. – С. 2092–2094.
285.Штанов В. И., Зломанов В. П., Новоселова А. В. Физико-химическое исследование системы $PbSe–SnSe_2$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1975. – Т. 11. – № 2. – С. 358–360.
286.Feltz A., Ludwig W., Seiss R. Über Glasbildung und Eeigenschaften von Chalkogenidsystemen (XII). Das Phasendiagramm $SnS–GeS_2$ // Krist. und Technik. – 1978. – Bd. 13. – № 4. – S. 405–408.
287.Baldé L., Khodadad P. Etude du systéme Ge–Sn–Se: description des équilibres entre $GeSe_2$, $SnSe_2$ et SnSe // C. r. Acad. sci. C. – 1974. – V. 278. – № 4. – P. 243–246.
288.Головей В. М., Оболончик В. А., Головей М. И. Система Ga_2S_3–PbS // Ж. неорган. химии. – 1981. – Т. 26. – № 7. – С. 1976–1978.
289.Chilouer A., Mazurier A., Guittard M. Systeme Ga_2S_3–PbS. Diagramme de phase, etude cristallographiqu // Mater. Res. Bull. – 1979. – V. 14. – № 9. – P. 1119–1124.
290.Eholie R., Flahaut J. Étude de quelques sections du systeme ternaire Pb–Ga–Se // Bul. Soc. chim. France. – 1972. – V. 4. – № 4. – P. 1245–1249.
291.Bletskan D. I., Kabacij V. N., Sakal T. A., Stefanovych V. A. Structure and vibrational spectra of $M^{II}A^{IV}B_3^{VI}$-type crystalline and glassy semiconductors // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – V. 326–327. – P. 77–82.
292.Ribes M., Qlivier-Fourcade J., Philippot E., Maurin M. Structure Cristalline d'un Tiogermanate de Plomb a Chaines Infinies $(PbGeS_3)_n$ // Acta Crystallogr. B. – 1974. – V. 30. – № 6. – P. 1391–1395.
293.Fenner J., Mootz D. Über Sulfide der vierten Hauptgruppe vom Typ $A^{II}B^{IV}S_3$ und die Kristallstruktur des $SnGeS_3$ // Z. anorg. allg. Chem. – 1976. – Bd. 427. – № 2. – S. 123-130.
294.Eholié R., Kamsu K. J., Flahaut J. Etude des systemes $PbSe–Ga_2Se_3$ et PbSe–GaSe // C. r. Acad. sci. C. – 1969. – V. 268. – № 8. – P. 700–702.
295.Bletskan D. I., Voroshilov Yu. V., Durdinets L. M., Migalko P. P., Stefanovich V. A., Kabacij V. N. Crystal structure and specific features of formation of vibrational spectra of Pb_2GeS_4 // Crystallog. Reports. – 2003. – V. 48. – № 4. – P. 573–575.
296.Susa K., Steinfink H. Ternary sulfide compounds AB_2S_4: the crystal structures of $GePb_2S_4$ and $SnBa_2S_4$ // J. Solid State Chem. – 1971. – V. 3. – № 1. – P. 75–82.
297.Bletskan D. I., Voroshilov Yu. V., Durdinats L. M., Kabacij V. M., Holovey V. M. Structure and photo-electric properties of crystals $PbGa_2S_4$ and $PbGa_2Se_4$ // Науковий вісник Ужгородського ун–ту. Сер. Фізика. – 1999. – № 4. – С. 168–176.

298. Klee W., Schäfer H. Zur Kenntnis von $PbAl_2Se_4$ und $PbGa_2Se_4$ // Mat. Res. Bull. – 1980. – V. 15. – № 7. – P. 1033–1038.
299. Eholie R., Gorochov O., Guittard M., Mazurier A., Flahaut J. Les composés de type $PbGa_2Se_4$: EuM_2X_4, SrM_2X_4 et PbM_2X_4 (avec M = Al, Ga et X = S, Se) // Bull. Soc. chim. France. – 1971. – V. 9. – № 3. – P. 747–750.
300. Peters T. E., Baglio J. A. Luminescence and structural properties of thiogallate phosphors Ce^{3+} and Eu^{+2} – activated phosphors. Part I // J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology. – 1972. – V. 119. – № 2. – P. 230–236.
301. Гордиенко С. П., Головей В. М., Оболончик В. А. Исследование состава паров $PbGa_2S_4$ и $PbIn_2S_4$ // Укр. хим. журнал. – 1981. – Т. 47. – № 9. – С. 931–933.
302. Mazuries P. A., Jaulmes S., Guittard M. Structure du Pentasulfure de Digallium et de Diplomb // Acta Crystallogr. B. – 1980. – V. 36. – № 9. – P. 1990–1993.
303. Thévet F., Dagron C., Flahaut J. Contribution á l'étude du systéme formé par les sulfures de gallium et d'etain II. Mise en évidence de deux sulfures mixtes: $SnGa_6S_{10}$ et $Sn_2Ga_2S_5$ // C. r. Acad. sci. – 1981. – Ser. 2. – V. 293. – № 4. – P. 275–277.
304. Головей В. М., Оболончик В. А., Лада А. В. Получение и исследование некоторых свойств $PbGa_2S_4$ // Изв. АН СССР. Неорган. материаллы. – 1981. – Т. 17. – № 3. – С. 540–541.
305. Колинько С. А., Рубиш И. Д., Микуланинец С. В., Риган М. Ю. Исследование термического испарения селеногаллата свинца. – Ужгород. ун-т. Ужгород, 1986. 7 с. (Рукопись деп. в Укр. НИИНТИ 09.06.86. № 1295–Ук).
306. Mazuries P. A., Thevet F., Jaulmes S. Structure du pentasulfure de digallium et de Diétain, $Ga_2Sn_2S_5$ // Acta Crystallogr. C. – 1983. – V. 39. – № 7. – P. 814–816.
307. Alapini F., Guittard M., Julien-Pouzol M. Systéme Ga_2Se_3–SnSe: composé $SnGa_4Se_7$ // C. r. Acad. sci. C. –1980. – V. 290. – № 22. – P. 433–435.
308. Alapini F., Fluhaut J., Fourcroy P. H., Guittard M., Pouzol J. M. Diagramme de phases du systeme ternaire GaSe–SnSe–Se. Domaine formateur de verres // Ann. chim. (France). – 1981. – V. 6. – № 6. – P. 501–504.
309. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. – М.: Мир, 1975. – 278 с.
310. Уфимцев В. Б., Лобанов А. А. Гетерогенные равновесия в технологии полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия, 1981. – 215 с.
311. Ерофеев Р. С. Зависимость предельной растворимости примесей в полупроводниках от характера их энергетического спектра // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1981. – Т. 17. – № 12. – С. 2194–2198.
312. Палатник Л. С., Рогачева Е. И., Мелихова А. Н., Дзюбенко Н. И. Характер растворимости третьего компонента в бинарном полупроводниковом соединении // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1977. – Т. 13. – № 4. – С. 591–594.
313. Абрикосов Н. Х., Карпинский О. Г., Макалатия Т. Ш., Шелимова Л. Е. Легирование теллурида германия медью и соединением Cu_2Te // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1982. – Т. 18. – № 4. – С. 586–590.
314. Лев Е. Я., Сысоева Л. М., Коломоец Н. В. Действие примесей на концентрацию носителей тока и тепловое сопротивление решетки теллури-

да германия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1966. – Т. 2. – № 11. – С. 1925–1929.
315.Грузинов Б. Ф., Константинов П. П., Лев Е. Я., Сысоева Л. М. Влияние примеси меди на кинетические эффекты в ромбоэдрической и кубической модификациях GeTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1980. – Т. 16. – № 1. – С. 31–35.
316.Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Лев Е. Я., Сысоева Л. М., Соколова И. Ф. Исследование системы GeTe–Cu_2Te // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6. – № 5. – С. 864–867.
317.Сысоева Л. М., Лев Е. Я., Коломоец Н. В. Исследование электрических свойств твердых растворов в системах GeTe–$A^{III}Te$ // Физ. и техн. полупроводников. – 1970. – Т.4. – № 7. – С. 1359–1364.
318.Рогачева Е. И., Панасенко Н. М., Мелихова А. Н. Диаграмма состояния системы GeTe–Ga_2Te_3 // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1974. – Т. 10. – № 7. – С. 1226–1229.
319.Абрикосов Н. Х., Данилова-Добрякова Г. Т., Шаламберидзе Р. В. Исследование системы GeTe–Ga_2Te_3 // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12. – № 4. – С. 605–609.
320.Абрикосов Н. Х., Данилова-Добрякова Г. Т. Исследование области твердого раствора на основе теллурида германия, легированного галлием // Свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1977. – С. 78–80.
321.Рогачева Е. И., Мелихова А. Н., Воинова Л. Г., Серегин П. П. Исследование области гомогенности GeTe в системе Ge–In–Te // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1977. – Т. 13. – № 4. – С. 636–640.
322.Близнюк Г.С., Лев Е.Я., Сысоева Л.М., Жукова Т.Б., Коломоец Н.В. Особенности твердых растворов замещения на основе GeTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1974. – Т. 10. – № 2. – С. 213–216.
323.Сысоева Л. М., Лев Е. Я., Коломоец Н. В. Изменение энергетического спектра носителей тока теллурида германия путем создания твердых растворов на его основе // Физ. и техн. полупроводников. – 1969. – Т. 3. – № 4. – С. 604–607.
324.Абрикосов Н. Х., Данилова-Добрякова Г. Т. Исследование области твердого раствора сурьмы в GeTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1974. – Т. 10. – № 5. – С. 811–814.
325.Абрикосов Н. Х., Данилова-Добрякова Г. Т. Исследование диаграммы состояния Bi_2Te_3–GeTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1965. – Т. 1. – № 1 . – С. 57–60.
326.Абрикосов Н. Х., Данилова-Добрякова Г. Т. Исследование области твердого раствора висмута в теллуриде германия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1972. – Т. 8. – № 5. – С. 808–811.
327.Абрикосов Н. Х., Карпинский О. Г., Макалатия Т. Ш., Шелимова Л. Е. Легирование теллурида германия теллуридами висмута // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1981. – Т. 17. – № 12. – С. 2168–2175.
328.Рогачева Е. И., Лаптев С. А., Дудкин Л. Д., Коломоец А. В., Объедков А.Г. Зависимости состав–свойство твердых растворов на основе GeTe в системе Ge–Bi–Te // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – Т. 22. – № 11. – С. 1827–1831.

329.Гогишвили О. Ш., Лалыкин С. П., Овсянко И. И., Юрченко Л. И. Влияние BiTe на механические свойства теллурида германия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1983. – Т. 19. – № 4. – С. 578–582.
330.Абрикосов Н. Х., Данилова-Добрякова Г. Т. Система Ge–Bi–Te // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6. – № 10. – С. 1798–1801.
331.Курбанова Р. Д., Мовсум-заде А. А., Аллазов М. Р. Система SnS–Sb // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23. – № 11. – С. 1796–1798.
332.Новоселова А. В., Господинов Г. Г., Один И. И., Поповкин Б. А. Исследование системы $SnS–Sb_2S_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1972. – Т. 8. – № 1. – С. 173–174.
333.Рустамов П. Г., Мовсум-заде А. А., Курбанова Р. Д., Абилов Ч. И. Электрофизические свойства твердых растворов на основе SnS в системах $SnS–Bi(Bi_2S_3)$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1985. – Т. 21. – № 1. – С. 142–143.
334.Алиджанов М. А., Ализаде М. З., Гуршумов А. П. Система SnSe–Sb // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1985. – Т. 21. – № 9. – С. 1471–1472.
335.Umeda J. Electrical properties of Sb–doned *n*-type SnSe // J. Phys. Soc. Japan. – 1961. –V. 16. – № 1. – P. 124.
336.Господинов Г. Г., Один И. Н., Новоселова А. В. Исследование взаимодействия SnSe со Sb_2Se_3 // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1975. – Т. 11. – № 7. – С. 1211–1214.
337.Алиджанов М. А., Ализаде М. З., Гуршумов А. П., Асланов Г. А., Пейсахова А. Ю. Система SnSe–Bi // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – Т. 22. – № 5. – С. 733–735.
338.Шер А. А., Один И. Н, Новоселова А. В. Исследование взаимодействия в системе Sn–Bi–Se // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1978. – Т. 14. – № 7. – С. 1270–1276.
339.Один И. Н., Господинов Г. Г., Новоселова А. В., Шер А. А. Исследование взаимодействия в системах $SnTe–Bi_2Te_3$, $SnSe–Bi_2Se_3$ // Вестн. Моск. ун–та. Сер. Химия. – 1974. – Вып. 3. – С. 285–287.
340.Дзюбенко Н. И., Косевич В. М., Объедков А. Г., Рогачева Е. И. Поведение элементов IV группы в монотеллуриде олова и сплавах на его основе // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1981. – Т. 17. – № 1. – С. 34–38.
341.Дзюбенко Н. И., Рогачева Е. И., Косевич В. М., Лаптев С. А., Аринкин А. В. Влияние индия, галлия, сурьмы и висмута на свойства теллурида олова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1983. – Т. 19. – № 9. – С. 1457–1461.
342.Бушмарина Г. С., Грузинов Б. Ф., Лев Е. Я., Сысоева Л.М. Особенности растворения примесей в соединениях переменного состава $Ge_{1–x}Te$ и $Sn_{1–x}Te$ // Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок. – Новосибирск: Наука, 1977. – Ч. I. – С. 286–290.

343.Рогачева Е. И., Дзюбенко Н. И. Растворимость примесей в нестехиометрическом SnTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1984. – Т. 20. – № 5. С. 858–860.
344.Дудкин Л. Д., Ерасова Н. А., Кайданов В. И., Калашникова Т. Н., Косолапова Э. Ф. Влияние примеси индия на электрофизические свойства теллурида олова // Физ. и техн. полупроводников. – 1972. – Т. 6. – № 11. – С. 2294–2296.
345.Бокий Г. Б. Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971.
346.Абрикосов Н. Х., Цхадая Р. А. Свойства твердых растворов InTe и In_2Te_3 в SnTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1975. – Т. 11. – № 9. – С. 1702–1703.
347.Рогачева Е. И., Дзюбенко Н. И., Евдокимов А. И., Воинова Л. Г. Особенности твердых растворов на основе SnTe в системе Sn–In–Te // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12. – № 11. – С. 1960–1963.
348.Рогачева Е. И., Дзюбенко Н. И., Лаптев С. А., Косевич В. М., Объедков А. Г. Влияние индия на свойства SnTe с различной степенью отклонения от стехиометрии // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1983. – Т. 19. – № 4. – С. 573–577.
349.Рогачева Е. И. Горне Г. В., Жигарева Н. К., Иванова А. Б. Влияние термической обработки на растворимость индия в монотеллуриде олова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1991. – Т. 27. – № 2. – С. 271–275.
350. Абрикосов Н. Х., Скуднова Е. В., Порецкая Л. В. Исследование разрезов SnTe–Sb и SnTe–SnSb в тройной системе Sb–Te–Sb // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1968. – Т. 4. – № 10. – С. 1670–1675.
351.Рогачева Е. И., Горне Г. В., Лаптев С. А., Русинов Н. В., Объедков А. Г. Концентрационные зависимости свойств твердых растворов на основе SnTe системы Sn–Sb–Te // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23. – № 11. – С. 1830–1834.
352.Рогачева Е. И., Лаптев С. А., Объедков А. Г., Коломоец Н. В. Исследование свойств твердых растворов на основе SnTe в системе SnTe–Sb_2Te_3 // Физ. электроника. – 1985. – Вып. 31. – С. 23–27.
353.Рогачева Е. И. Горне Г. В., Жигарева Н. К., Иванова А. Б. Рентгенографическое исследование комплексообразования в твердых растворах на основе SnTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – Т. 22. – № 1. – С. 45–48.
354.Горне Г. В., Жигарева Н. К., Иванова А. Б., Рогачева Е. И. Рентгенографическое исследование механизма образования твердых растворов на основе монотеллурида олова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1989. – Т. 25. – № 6. – С. 955–959.
355.Ambe F., Ambe S. A site distribution study of dilute ^{119}Sb and ^{119m}Te on solidification of SnTe and SnSb by Mössbauer emission spectroscopy of ^{119}Sn // J. Chem. Phys. – 1981. – V. 75. – № 5. – P. 2463–2465.
356.Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. – М.: Мир, 1971. – Т. 1. – 560 с.
357.Блецкан Д. И., Копинец И. Ф., Погорецкий П. П., Салькова Е. М., Чепур Д. В. Получение монокристаллов GeS, исследование их морфологии

и ее влияния на запись голографических решеток // Кристаллография. – 1975. – Т. 20. – № 5. – С. 1008–1012.
358.Блецкан Д. И., Будянский В. И., Копинец И. Ф., Микуланинец С. В. Фотоэлектрические свойства монокристаллов GeS, полученных из газовой фазы // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12. – № 2. – С. 202–205.
359.Блецкан Д. И., Полажинец Н. В., Галл М.М. Фотоэлектрические свойства слоистых кристаллов GeS, легированного Sb // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1989. – Т. 25. – № 10. – С. 1623–1627.
360.Блецкан Д. И., Полажинец Н. В., Поторий М. В., Чепур Д. В. Электрические и фотоэлектрические свойства слоистых кристаллов $GeSe_2$, полученных различными методами // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1985. – Т. 21. – № 2. – С. 214–220.
361.Блецкан Д.И. Получение, оптические и фотоэлектрические свойства 2*H*- и 4*H*-политипов SnS_2 // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1984. – Т. 20. – № 9. – С. 1454–1458.
362.Блецкан Д. И., Евстигнеев А. М., Копинец И. Ф., Миголинец И. М., Тягай В. А. Электроотражение монокристаллов SnS // Изв. АН ССС. Неорган. материалы. – 1974. – Т. 10. – № 4. – С. 735–736.
363.Блецкан Д. И., Мадяр Й. Й., Микуланинець С. В., Сичка М. Ю. Электрические и фотоэлектрические свойства слоистых кристаллов GeS, полученных различными методами // Неорган. материалы. – 2000. – Т. 36. – № 6. – С. 663–671.
364.Дембовский С. А., Лойцкер Э. Н. Получение и исследование некоторых свойств монокристаллов дихалькогенидов германия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1967. – Т. 3. – № 11. – С. 2092–2094.
365.Гавалешко Н. П., Курик М. В., Савчук А. Й. Край поглощения $GeSe_2$ // Физ. и техн. полупроводников. – 1967. – Т. 1. – № 7. – С. 1099–1101.
366.Гавалешко Н. П., Савчук А. Й., Ватаманюк П. П., Ляхович А.Н. Получение и оптические свойства монокристаллов GeS_2 // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1981. – Т. 17. – № 3. – С. 538–539.
367.Mikkelsen J. C. Polytype characterization of SnS_2 crystals grown from Sn-rich melts // J. Cryst. Growth. – 1980. – V. 49. – № 2. – P. 253–260; Mikkelsen J. C. Tree-zone Bridgman–Stockbarger crystal growth furnace // Rev. Sci. Instrum. – 1980. –V. 51. – № 11. – P. 1564–1566.
368.Lefkowitz I., Shields M., Dolling G. Crystal growth and neutron studies of large single crystals of the alloy series SnTe–GeTe // J. Cryst. Growth. – 1970. – V. 6. – № 2. – P. 143–146.
369.Calawa A. R., Hatman T. C., Finn M., Youtz P. Crystal growth, annealing, and diffusion on lead-tin chalcogenides // Trans. Metallurg. Soc. AIME. – 1968. – V. 242. – № 3. – P. 374–383.
370.Kobayashi K. L. I., Kato Y., Komatsubara K. F. Crystal growth and assessment of $Sn_xPb_{1-x}Te$ mixed crystals // Progr. Cryst. Growth and Charact. – 1978. – V. 1. – № 2. – P. 117–149.
371.Huang Yu., Debram William J., Fripp Archibald L. Interface shaps during vertical Bridgman growth of (Pb, Sn)Te crystals // J. Cryst. Growth. – 1990. – V. 104. – № 2. – P. 315–326.
372.Bensoussan M., Brenac A., Thomas J., Tronc P. Elaboration de monocristaux de $GeSe_2$ // J. Cryst. Growth. – 1972. – V. 15. – № 1. – P. 79–80.

373.Шелимова Л. Е., Джабуа З. У., Абрикосов Н. Х. Получение монокристаллов SnTe методом Чохральского // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1973. – Т. 9. – № 7. – С. 1254–1255.
374.Baughman R. J., Lefever R. A. Czochralski encapsulation growth of GeTe, SnTe and PbTe single crystals // Mat. Res. Bull. – 1969. – V. 4. – № 10. – P. 721–726.
375.Hiscocks S. E. R. The capillary seed technique in crystal pulling // J. Mater. Sci. – 1969. – V. 4. – № 4. – P. 310–312.
376.Михайлов В. Ф., Пелевин О. В., Соколов Е. Б., Соколов А. М. Особенности выращивания монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ методом Чохральского на капилляр // Сб. науч. тр. по пробл. микроэлектрон. Моск. ин-т электрон. тех. – 1976. – Вып. 24. – С. 38–41.
377.Weller P. F. Single crystal growth of SnTe and GeTe // J. Electrochem. Soc. 1966. – V. 113. – № 1. – P. 90–92.
378.Metz E. P. A., Miller R. C., Mazelsky R. A technique for pulling single crystals of volatile materials // J. Appl. Phys. – 1962. – V. 33. – № 6. – P. 2016–2017.
379.Irene E. A., Wiedemeier H. The sublimation kinetics of GeSe single crystals // Z. anorg. allg. Chem. – 1975. – Bd. 411. – № 2. – S. 182–192.
380.Schönherr E. The growth of large crystals from the vapor phase. – Growt and Properties. Springer. Berlin, 1980. – P.51–118.
381.Kyriakos D. S., Karkostas T. K., Economou N. A. Growth of germanium monoselenide single crystals // J. Cryst. Growth. – 1976. – V. 35. – P. 223–226.
382.Schönherr E. Measurements of growth parameters during the crystal growth from the vapor in closed ampules // J. Cryst. Growth. – 1978. – V. 44. – № 5. – P. 604–608.
383.Блецкан Д. И., Копинец И. Ф., Миголинец И. М., Микуланинец С. В., Рубиш И. Д., Сичка М. Ю. Получение, исследование физических свойств материалов типа $A^{IV}B^{VI}$ и возможность их применения в микроэлектронике // Полупроводниковая техника и микроэлектроника. – Киев: Наукова думка, 1977. – № 25. – С. 3117–3125.
384.Корень Н. Н., Постнова Л. И. Выращивание монокристаллов теллурида германия из газовой фазы // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1979. – Т. 15. – № 12. – С. 2106–2108.
385.Блецкан Д. И., Переш Е. Ю., Редько В. А. Фотоэлектрические свойства кристаллов $PbGeS_3$ // Укр. физ. журнал. – 1983. – Т. 27. – № 12. – С. 1890–1892.
386.Lévy F. Single-crystal growth of layered crystals // Nuovo Cimento. B. – 1977. – V. 38. – № 2. – P. 359–368.
387.Wiedemeier H., Irene E.A., Chaudhuri A.K. Crystal growth by vapor transport of GeSe, $GeSe_2$ and GeTe and transport mechanism and morphology of GeTe // J. Cryst. Growt. – 1972. – V. 13/14. – № 1. – P.393–396.
388.Wiedemeier H., Irene E. A. The chemical transport rates and crystal morphology of GeSe // Z. anorg. allg. Chem. – 1973. – Bd. 400. – № 1. – S. 59–66.

389.Wiedemeier H., Klaessig F., Irene E. A., Wey Song J. Crystal growth and transport rates of GeSe and GeTe in micro-gravity environment // J. Cryst. Growth. – 1975. – V. 31. – P. 36–43.
390.Wiedemeier H., Chandra D., Klaessig F. C. Diffusive and convective vapor transport in the GeSe–GeI_4 system // J. Cryst. Growth. – 1980. – V. 51. – № 2. – P. 345–361.
391.Palosz V., Wiedemeier H. On the mass transport properties of the GeSe–GeJ_4 system under normal and reduced gravity conditions // J. Cryst. Growth. – 1988. – V. 89. – № 2–3. – P. 242–250.
392.Wiedemeier H., Csillag F. J. Transport properties of the systems SnS_2–SnJ_4 and SnS_2–J_2 // J. Cryst. Growth. – 1979. – V. 46. – № 2. – P. 189–197.
393.Buchan N. I., Rosenberger F. Mass spectroscopic characterization of the GeSe:GeI_4 vapor transport system // J. Cryst. Growth. – 1987. – V. 84. – № 3. – P. 359–370.
394.Wiedemeier H. Vapor transport processes of metal chalcogenide-halide systems under normal and reduced gravity conditions // High Temp. Lamp Chem. Proc. Symp. Sci. and Technol. Toronto. May, 12–17, 1985. – Pennington, 1985. – P. 38–46.
395.Wiedemeier H., Trivedi S. B., Zhong X. R., Whiteside R. C. Crystal growth and transport rates of the GeSe-xenon system under microgravity conditions // J. Electrochem. Soc. – 1986. – V. 133. – № 5. – P. 1015–1021.
396.Wiedemeier H., Trivedi S. B. Initial observations of GeSe-xenon transport experiments performed on the D1 space flight // Naturwissenschaften. – 1986. – Bd. 73. – № 7. – S. 375–377.
397.Van den Dries J. G. A. M., Lieth R. M. A. Growth rate and some electrical properties of GeS single crystals // Phys. Status Solidi (a). – 1971. – V. 5. – № 3. – P. K 171–K173.
398.Варшава С. С., Бекеша С. Н., Курило И. В., Пелех Л. Н. Морфология и свойства кристаллов SnTe и PbTe, выращенных из газовой фазы // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23. – № 8. – С. 1286–1290.
399.Воропаева Л. П., Фирсанова Л. А., Нечаев В. В. Получение кристаллов теллурида олова газотранспортной реакцией с йодом в замкнутом объеме // Структура и свойства термоэлектрических материалов. – М.: Наука, 1973. – С. 10–14.
400.Безродная Л. И., Макарова Н. И., Струкова Е. П., Харионовский Ю. С., Юдин С. Г. Выращивание некоторых полупроводниковых кристаллов методом транспортной реакции // Рост кристаллов. – М.: Наука, 1972. – Т. 9. – С. 231–235.
401.Parker S. C., Pinnell J. E., Johnson R. E. Growth of large crystals of (Pb, Ge)Te and (Pb, Sn)Te // J. Electron. Mater. – 1974. – V. 3. – № 4. – P. 731–746.
402.Доронин В. Н., Егоров Л. А., Николаева Л. Г., Чукалин В. И. Рентгеноспектральное исследование монокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xSe$, выращенных методом газотранспортных реакций // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1975. – Т. 2. – № 3. – С. 546–547.
403.Pizzarello F. Vapor phase crystal growth of lead sulfide crystals // J. Appl. Phys. – 1954. – V. 25. – № 6. – P. 804–805.

404.Schönherr E., Stetter W. Growth of germanium monosulfide single crystals by sublimation // J. Cryst. Growth. – 1975. – V. 30. – № 1. – P. 96–98.
405.Hartmann E., Schönherr E. Determination of crystal growth rates from the vapour by relaxation // J. Cryst. Growth. – 1981. – V. 51. – № 1. – P. 140–142.
406.Lauck R., Schönherr E. One dimensional diffusion model of crystal growth from the vapor in a cone // J. Cryst. Growth. – 1984. – V. 66. – № 1. – P. 121–124.
407.Hrubý A. A technique of growing bulk single crystals by means of vapour phase transport // Czech. J. Phys. B. – 1975. – V. 25. – № 12. – P. 1413–1415.
408.Karbanov S. G., Petrov P., Ivanov S. New method of obtaining monocrystals from germanium monoselenide by means of vacuum sublimation // Докл. Болг. АН. – 1969. – Т. 22. – № 12. – С. 1381–1384.
409.Yu J. G., Yue A. S., Stafsudd O. M. Growth and electronic properties of the SnSe semiconductor // J. Cryst. Growth. – 1981. – V. 54. – № 2. – P. 248–252.
410.Albers W., Verberkt J. Isothermal substitutional growth of single crystals // Philips Res. Repts. – 1970. – V. 25. – № 1. – P. 17–20.
411.Акчурин Р. Х., Вигдорович В. Н., Лобанов А. А., Марычев В. В., Уфимцев В. Б. Получение и физико-химические характеристики кристаллов твердых растворов PbTe–SnTe при выращивании их методом направленной кристаллизации // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12. – № 5. – С. 838–842.
412.Курбанов К. Р., Яценко О. Б., Зломанов В. П. Выращивание кристаллов $Sn_xPb_{1-x}Te$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12. – № 11. – С. 2076–2077.
413.Matsumoto K., Kaneko S. Characterization of SnS_2 films formed from the vapour phase in a closed tube // Thin Solid Films. – 1984. – V. 121. – № 3. – P. 227–232.
414.Hauschild E. A., Kannewurf C. R. Optical transmission in single crystal silicon diselenide // J. Phys. Chem. Solids. – 1969. – V. 30. – № 2. – P. 353–357.
415.Клинкова Л. А., Гартман В. К., Гулдява Л. П., Зверьков С. А. Свойства монокристаллов теллуридов свинца, выращенных методом горизонтальной сублимации // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23. – № 7. – С. 1132–1135.
416.Kinoshita K., Miyazawa S. Large homogeneous $Pb_{1-x}Sn_xTe$ single crystal growth by vapor–melt–solid mechanism // J. Cryst. Growth. – 1982. – V. 57. – P. 141–144.
417.Блецкан Д. И., Полажинец Н. В., Чепур Д. В. Фотоэлектрические свойства кристаллического и стеклообразного $GeSe_2$ // Физ. и техн. полупроводников. – 1984. – Т. 18. – № 2. – С. 223–228.
418.Nakata R., Yamaguchi M., Zemautsu S., Sumita M. Crystal growth and photoconductive effects of stannic chalcogenides // J. Phys. Soc. Japan. – 1972. – V. 32. – P. 1153–1157.
419.Greenaway D. L., Nitsche R. Preparation and optical properties of group IV–VI_2 chalcogenides having the CdI_2 structure // J. Phys. Chem. Solids. – 1965. – V. 26. – № 9. – P. 1445–1458.

420.Rau H. Thermodynamische Messungen an SnS // Ber. Bunsenges phys. Chem. – 1965. – Bd. 69. – № 8. – S. 731–736.
421.Башкиров Ш. Ш., Добряков И. А., Либерман А. Б., Царевский С. С. Мёссбауэровские и рентгеновские исследования высокотемпературного фазового перехода в SnTe // Кристаллография. – 1985. – Т. 30. – № 5. – С. 1016–1017.
422.Al-Alamy F. A. S., Balchin A. A. Applications of the temperature oscilation method to the growth of layer compounds by iodine vapour transport // J. Cryst. Growth. – 1977. – V. 39. – № 2. – P. 275–286.
423.Мелех Б. Т., Шипатов В. Т., Серегин П. П. Спектры ЯГР в системе олово–селен // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6. – № 8. – С. 1530–1531.
424.Franc F. C. The influence of dislocations on crystal growth // Disc. Faraday Soc. – 1949. – V. 5. – P. 48–54.
425.Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф. Рост кристаллов и равновесная структура их поверхностей // Элементарные процессы роста кристаллов. – М.: ИЛ, 1959. – С. 11–109.
426.Лемлейн Г. Г., Дукова Е. Д. Образование винтовых дислокаций в прцессе роста кристалла // Кристаллография. – 1956. – Т. 1. – № 3. – С. 352–355.
427.Варма А. Рост кристаллов и дислокация. – М.: ИЛ, 1958. – 392 с.
428.Чернов А. А. Слоисто-спиральный рост кристаллов // Успехи физ. наук. – 1961. – Т. 73. – № 2. – С. 227–331.
429.Schönherr E., Stetter W. Growt spirals on a GeS crystal // J. Cryst. Growth. – 1973. – V. 20. – № 2. – P. 158–159.
430.Hartmann E., Mecseki A., Schönherr E. The relaxation curve of a crystal–vapour system using BCF theory // J. Cryst. Growth. – 1982. – V. 57. – № 3. – P. 616–617.
431.Блецкан Д. И., Таран В. И., Сичка М. Ю. Эффект переключения в слоистых кристаллах $A^{IV}B^{VI}$ // Укр. физ. журнал. – 1976. – Т. 21. – № 9. – С. 1436–1441.
432.Блецкан Д. И. Механизм роста слоистых монокристаллов $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B_2^{VI}$ из газовой фазы // Укр. физ. журнал. – 1979. – Т. 24. – № 9. – С. 1321–1325.
433.Петров Т. Г., Трейвус Е. Б., Касаткин А. П. Выращивание кристаллов из растворов. – Л.: Недра, 1967. – 175 с.
434.Новиков И. И. Дефекты кристаллической решетки металлов. – М.: Металлургия, 1968. – 188 с.
435.Karakostas T. H. Planar defects in GeSe and GeS crystals // J. Meter. Sci. – 1988. – V. 23. – № 9. – P. 3099–3105.
436.Гиваргизов Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. – М.: Наука, 1977. – 304 с.
437.Вагнер Р. Рост кристаллов по механизму ПЖК // Монокристальные волокна и формированные ими материалы. – М.: Мир, 1973. – С. 42–114.
438.Блецкан Д. И., Индус Е. Ю. Получение, электрические и фотоэлектрические свойства нитевидных кристаллов GeS, легированных индием //

Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1982. – Т. 18. – № 4. – С. 544–548.
439.Finkelman R. B., Larson R., Dwornik E. J. Naturally occurring vapor–liquid–solid (VLS) whisker growth of germanium sulfide // J. Cryst. Growth. – 1974. – V. 22. – № 2. – P. 159–160.
440.Дембовский С. А. Некоторые аспекты стеклообразования в халькогенидных системах // Физ. и хим. стекла. – 1978. – Т. 4. – № 5. – С. 522–528.
441.Кокорина В. Ф. О необходимых и достаточных условиях стеклообразования // Физ. и хим. стекла. – 1999. – Т. 25. – № 2. – С. 130–139.
442.Hume-Rothery W. The crystal structure of elements of the B-sybgroups and their connection with the Periodic Table and atomic structures // Phil. Mag. – 1930. – V. 7. – № 9. – P. 65–71.
443.Zachariasen W. H. The atomic arrangement in glasses // J. Amer. Chem. Soc. – 1932. – V. 54. – № 10. – P. 3841–3851.
444.Мюллер Р. Л. Химические особенности полимерных стеклообразующих веществ и природа стеклообразования // Стеклообразное состояние. Тр. III Всес. совещ. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – С. 61–71.
445.Стох Л. Гибкость структуры и способность к стеклообразованию. Химический подход // Физ. и хим. стекла. – 2001. – Т. 27. – № 2. – С. 256–267.
446.Smecal A. On the structure of glass // J. Soc. Glass Technol. – 1951. – V. 35. – P. 411–414.
447.Cornet J. The eutectic law for binary Te-based systems: a correlation between glass formation and the eutectic composition // Тр. 6-й Междунар. конф. по аморфн. и жидк. полупроводн. 1975. Структура и свойства некристал. полупроводн. – Л.: Наука, 1976. – С. 72–77.
448.Школьников Е. В. О стеклообразующей способности расплавов вблизи эвтектических составов // Физ. и хим. стекла. – 1987. – Т. 13. – № 1. – С. 145–149.
449.Фунтиков В. А. К вопросу о строении стекол и физико-химическом анализе стеклообразных систем // Физ. и хим. стекла. – 1996. – Т. 22. – № 3. – С. 279–285.
450.Порай-Кошиц Е. А. О строении стекла: проблемы и перспективы // Физ. и хим. стекла. – 1992. – Т. 18. – № 6. – С. 3–9.
451.Barrow R. F., Jevons W. The band spectrum of silicon monosulphide and its relation to the band spectra of silimar molecules // Proc. Roy. Soc. London A. – 1939. – V. 169. – P. 45–65.
452.Tenhover M., Hazle M. A., Grasselli R. K. Atomic structure of SiS_2 and $SiSe_2$ glasses // Phys. Rev. Letters. – 1983. – V. 51. – № 5. – P. 404–406.
453.Tenhover M., Hazle M. A., Grasselli R. K. Raman-effect studies of Si_xS_{1-x} glasses // Phys. Rev. B. – 1984. – V. 29. – № 12. – P. 6732–6735.
454.Weiss A., Weiss A. Zur Kenntnis von Siliciumdiselenid–Glas (III Mitt. über Siliciumchalkogenide) // Z. Naturforsch. – 1953. – Bd. 8b. – № 2. – S. 104–105.
455.Koós M., Kósa Somogyi I. Photoluminescence and distribution of T_g values in the Ge_xSe_{1-x} system // J. Non-Cryst. Solids. – 1985. – V. 77–78. – P. 1145–1148.

456.Герасименко В. С., Школьников Е. В., Смирнов В. Д. Колебательные спектры стекол системы Si–Se // Физ. и хим. стекла. – 1978. – Т. 4. – № 3. – С. 370–372.
457.Selvanathan D., Bresser W. J., Boolchand P., Goodman B. Thermally reversing window and stiffness transitions in chalcogenide glasses // Solid State Commun. – 1999. – V. 111. – P. 619–624.
458.Selvanathan D., Bresser W. J., Boolchand P. Stiffness transitions in Si_xSe_{1-x} glasses from Raman scattering and temperature-modulated differential scanning calorimetry // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – № 22. – P. 15061–15076.
459.Hilton A. R., Jones C. E., Dobrott R. D., Klein H. M., Bryant A. M., George T. D. Non-oxide IVA–VA–VIA chalcogenide glasses. Part 3. Structural studies // Phys. Chem. Glasses. – 1966. – V. 7. – № 4. – P. 116–126.
460.Алтунян С. А., Минаев В. С., Минаждинов М. С., Скачков Б. К. Стеклообразование в системах Si–Te и диодные переключающие структуры с «памятью» на основе полупроводникового стекла в этой системе // Физ. и техн. полупроводников. – 1970. – Т. 4. – № 11. – С. 2214–2215.
461.Petersen K. E., Birkholz U., Adler D. Properties of crystalline and amorphous silicon telluride // Phys. Rev. B. – 1973. – V. 8. – № 4. – P. 1453–1461.
462.Bromme H., Just T., Zirke J. Structural and bonding studies of glassy tellurium–silicon alloys // Тр. 6-й Междунар. конф. по аморфн. и жидк. полупроводн. 1975. Структура и свойства некристаллических полупроводников. – Л.: Наука, 1976. – С. 49–53.
463.Bartsch G. E. A., Bromme H., Just T. Radial distribution studies of glassy tellurium–silicon alloys // J. Non-Cryst. Solids. – 1975. – V. 18. – № 1. – P. 65–75.
464.Аблова М. С., Андреев А. А., Мелех Б. Т., Маслова З. В., Идрисова Р. М., Жукова Т. Б. Электрофизические свойства эвтектических стекол системы Si–Te // Физ. и хим. стекла. – 1988. – Т. 14. – № 3. – С. 413–417.
465.Мелех Б. Т., Аблова М. С., Берман И. В., Жукова Т. Б., Маслова З. В. Эвтектические теллуридные стекла, особенности стеклования и проявления физико-химических и физических свойств // Матер. конф. "Некристаллические полупроводники-89". – Ужгород, 1989. – Т. 1. – С. 136–138.
466.Andreev A. A., Ablova M. S., Malek B. T., Nasredinov F. S., Seregin P. P., Turaev E. Eutectic glassy semiconductors in the A^{III} –Te and A^{IV} – Te systems // Amorphous and Liquid Semiconductors; 7th Intern. Conf. Edinburgh, 1977. – P. 44–47.
467.Мелех Б. Т., Маслова З. В., Бульченко В. П., Зуев С. Н., Жукова Т. Б., Дедегкаев Т. Т., Насрединов Ф. С., Подхалюзин В. П., Андреев А. А. Получение, физико-химические свойства и структура стекол в двойных и тройных системах $A^{III}(A^{IV})$–Te и A^{III} –A^{IV} –Te // Стеклообразные полупроводники. – Л.: АН СССР, 1985. – С. 145–146.
468.Feltz A., Maul W., Schönfeld I. Über Glasbildung und Eigenschaften von Chalkogenidsystemen. II. Zur Glasbildung in den Systemen As–Ge–Si–Te und Ge–Si–Te // Z. anorg. allg. Chem. – 1973. – Bd. 396. – № 1. – S. 103–107.

469. Минаев В. С., Шипатов В. Т. Исследование структуры стекол в системе кремний–теллур с помощью эффекта Мёссбауэра // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1980. – Т. 16. – № 9. – С. 1526–1529.

470. Кулакова Л. А., Мелех Б. Т., Яхкинд Э. З., Картенко Н. Ф., Бахарев В. И., Яковлев Ю. П. Физические свойства сплава $Si_{20}Te_{80}$ с различной степенью структурного совершенства и его применение в акустооптических устройствах // Физ. и техн. полупроводников. – 2001. – Т. 35. – № 6. – С. 658–664.

471. Vengrenovitch R. D., Podolyanchuk S. V., Lopatniuk I. A., Stasik M. O., Tkachova S.D. Preparation of amorphous Si_xTe_{1-x} alloys and their crystallization // J. Non-Cryst. Solids. – 1994. – V. 171. – P. 243–248.

472. Asokan S., Parthasarathy G., Gopal E. S. R. Crystallization studies on bulk Si_xTe_{100-x} glasses // J. Non-Crystal. Solids. – 1986. – V. 86. – № 1–2. – P. 48–64.

473. Asokan S., Parthasarathy G., Gopal E. S. R. Evidence for a cristical composition in group-IV–VI chalcogenide glasses // Phys. Rev. B. – 1978. – V. 35. – № 15. – P. 8269–8272.

474. Asokan S., Parthasarathy G., Gopal E.S.R. Double glass transition and double stage crystallization of bulk $Si_{20}Te_{80}$ glass // J. Mater. Sci Lett. – 1985. – V. 4. – № 5. – P. 502–504.

475. Gauer M. K., Dézsi I., Gonser U., Langouche G., Ruppersberg H. The crystallization of amorphous Si_xTe_{1-x} // J. Non-Cryst. Solids. – 1989. – V. 109. – № 2–3. – P. 247–254.

476. Norban B., Pershing D., Enzweiler R. N., Boolchand P., Griffiths J. E., Phillips J. C. Coordination-number-induced morphological structural transition in a network glass // Phys. Rev. B. – 1987. – V. 36. – № 15. – P. 8109–8114.

477. Балявичюс С., Декснис А., Лисаускас В., Пошкус А., Шикторов Н. Условия стабильности наносекундного переключения в аморфных пленках теллуридов In, Ga, Ge, Si // Литовский физический сборник. – 1984. – Т. 24. – № 2. – С 95–101.

478. Shufflebotham P. K., Card H. C., Kao K. C., Thanailakis A. Amorphous silicon–tellurium alloys // J. Appl. Phys. – 1986. – V. 60. – № 6. – P. 2036–2040.

479. Tsunetomo K., Shimizu R., Imura T., Osaka Y. EXAFS and X-ray diffraction studies on the local structure of sputterdeposited amorphous Si_xTe_{1-x} alloy // J. Non-Cryst. Solids. – 1990. – V. 116. – № 2–3. – P. 262–268.

480. Lasocka M., Matyja H. Thermal stability of chalcogenide glasses Te–A^{IV} in relation to the atomic number of the A^{IV} element // Phys. Status Solidi (a). – 1974. – V. 26. – № 2. – P. 671–680.

481. Asokan S., Gopal E. S. R., Parthasarathy G. Pressure-induced polymorphous crystallization in bulk $Si_{20}Te_{80}$ glass // J. Mater. Sci. – 1986. – V. 21. – № 2. – P. 625–629.

482. Asokan S., Parthasarathy G., Subbanna G. N., Gopal E. S. R. Electrical transport and crystallization studies of glassy semiconducting $Si_{20}Te_{80}$ alloy at high pressure // J. Phys. Chem. Solids. – 1986. – V. 47. – № 4. – P. 341–348.

483.Мюллер Р. Л., Орлова Г. М., Тимофеева В. Н., Терновая Г. И. Граница стеклообразования у системы мышьяк–сера–германий // Вестн. Ленинг. ун–та. Сер. Физика. Химия. – 1962. – № 22. – Вып. 4. – С. 146–150.
484.Hilton A. R., Jones C. E., Brau M. New high temperature infrared transmitting glasses: II // Infrared Phys. – 1964. – V. 4. – № 4. – P. 213–221.
485.Nielsen S. Note on the preparation and properties of glasses containing germanium disulphide // Infrared Phys. – 1962. – V. 2. – № 4–6. – P. 117–119.
486.Savage J. A., Nielsen S. Paper № 105. Proc. VIIth International Congress on Glass, Brussels. Belgium. 1965. P.4. Institut National du Verre. Charleroi. Belgium, 1966.
487.Imaoka M. Chalcogenide glasses of germanium disulfide systems // Asahi Garasu Kagyo Gijutsu Shoreikai Kenhyu Hokoku. – 1967. – V. 13. – P. 421–432.
488.Feltz A., Burckhardt W., Sene L., Voigt B., Zickmüller K. Über Glasbildung und Eigenschaften von Chalcogenidsystemen. IX. Zur Struktur der GeS/GeS_2- und GeSe/$GeSe_2$- Gläser // Z. anorg. allg. Chem. – 1977. – Bd. 435. – № 8. – S. 172–178.
489.Kawamoto Y., Tsuchihashi S. Glass–forming regions and structure of glasses in the system Ge–S // J. Amer. Ceram. Soc. – 1969. – V. 52. – № 11. – P. 626–627; Kawamoto Y., Tsuchihashi S. Properties and structure of glasses in the system Ge–S // J. Amer. Ceram. Soc. – 1971. – V. 54. – № 3. – P. 131–135; Kawamoto Y., Tsuchihashi S. Thermal analysis of Ge–S glasses // J. Amer. Ceram. Soc. – 1971. – V. 54. – № 10. – P. 526–527.
490.Блецкан Д. И., Герасименко В. С., Сичка М. Ю. Оптические свойства стекол GeS_x // Физ. тверд. тела. – 1976. – Т. 10. – № 10. – С. 3160–3162.
491.Блецкан Д. И., Кролевец Н. М., Сичка М. Ю. Излучательная рекомбинация стекол $GeSe_x$ // Физ. и техн. полупроводников. – 1976. – Т. 10. – № 10. – С. 1817–1820.
492.Červinka L., Hrubý A. Structure and glassforming regions in amorphous GeS_x // Amorphous and Liquid Semiconduct. Proc. 5-th Int. Conf. Carmisch-Partenkirchen. 1973. V. 1. – London, 1974. – P. 431–438.
493.Hrubý A. Glass-forming tendency in the GeS_x system // Czech. J. Phys. B. – 1973. – V. 23. – № 11. – P. 1263–1272.
494.Voigt B. Über Glasbildung und Eigenschaften von Chalkogenid-systemen. XVII. Zur Glaschemie des Germaniumdisulfides // Z. anorg. allg. Chem. – 1978. – Bd. 447. – № 10. – S. 153–160.
495.Illekova E., Kubičar L. Softening and crystallization kinetics of Ge–S system glasses // Acta Phys. Slov. – 1978. – V. 28. – № 4. – P. 292–300.
496.Málek J., Klikorka J. Crystallization kinetics of glassy GeS_2 // J. Thermal Analisis. – 1987. – V. 32. – P. 1883–1893; Málek J. The glass transition and crystallization of germanium–sulphur glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 1989. – V. 107. – P. 323–327.
497.Блецкан Д. И., Тягай В. А., Растренко Н. А., Попов В. Б. Эллипсометрия стеклообразных халькогенидов германия переменного химического состава // Укр. физ. журнал. – 1976. – Т. 21. – № 8. – С. 1265–1270.
498.Айо Л. Г., Кокорина В. Ф. Оптические стекла, прозрачные в инфракрасной области спектра до λ = 11–15 мк. Ч. 2. Принципы стеклообразования и некоторые свойства сульфоселенидных стекол простых со-

ставов // Оптико-механическая промышленность. – 1961. – № 6. – С. 48–53.
499.Борисова З. У., Мюллер Р. Л., Цзин Чен Цай. К вопросу об электропроводности стеклообразного $GeSe_x$ // Ж. прикл. химии. – 1962. – Т. 35. – № 4. – С. 774–777.
500.Немилов С. В. Вязкость и структура стекол системы селен–германий // Ж. прик. химии. – 1964. – Т. 37. – № 5. – С. 1020–1024.
501.Аветикян Г. Б., Байдаков Л. А., Страхов Л. П. Исследование магнитной восприимчивости стекол системы Ge–Se // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1969. – Т. 5. – № 10. – С. 1667–1669.
502.Ležal D., Srb I. Synthesis of chalcogenide glasses of the Se–Ge and Se–As systems without traces of oxygen // Collect. Czech. Chem. Communs. – 1971. – V. 36. – № 6. – P. 2091–2097.
503.Блецкан Д. И., Герасименко В. С., Сичка М. Ю. ИК-спектры пропускания и структура стекол $GeSe_x$ // Укр. физ. журнал. – 1976. – Т. 21. – № 9. – С. 1480–1484.
504.Feltz A., Lippmann F.-J. Über Glasbildung und Eigenschaften von Chalkogenidsystemen. III. Zur Glasbildung im System Germanium–Selen // Z. anorg. allg. Chem. – 1973. – Bd. 398. – № 2. – S. 157–166.
505.Azoulay R., Thibierge H., Brenac A. Devitrification characteristics of Ge_x-Se_{1-x} glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 1975. – V. 18. – № 1. – P. 33–53.
506.Boolchand P., Bresser W. J. Mobile silver ions and glass formation in solid electrolytes // Nature. – 2001. – V. 410. – P. 1070–1073.
507.Ota R., Yamate T., Soga N., Kunugi M. Elastic properties of Ge–Se glass under pressure // J. Non-Cryst. Solids. – 1978. – V. 29. – № 1. – P. 67–76.
508.Блецкан Д. И., Герасименко В. С. Влияние изменения локального окружения в стеклах $GeSe_x$ на их оптические свойства // Укр. физ. журнал. – 1978. – Т. 23. – № 7. – С. 1106–1112.
509.Sarrach D. J., De Neufville J. P., Haworth W. L. Studies of amorphous Ge–Se–Te alloys (I): preparation and calorimetric observations // J. Non-Cryst. Solids. – 1976. – V. 22. – № 2. – P. 245–267.
510.Uemura O., Sagara Y., Muno D., Satow T. The structure of liquid As_2Se_3 and $GeSe_2$ by neutron diffraction // J. Non-Cryst. Solids. – 1978. – V. 30. – № 2. – P. 155–162.
511.Полтавцев Ю. Г. Структура полупроводников в некристаллических состояниях // Успехи физ. наук. – 1976. – Т. 12. – № 7. – С. 1106–1112.
512.Дембовский С. А., Виноградова Г. З. Пашинкин А. С. Кристаллизация стекол системы Ge–Se // Ж. неорган. химии. – 1965. – Т. 10. – № 7. – С. 1657–1660.
513.Дембовский С. А., Лужная Н. П., Виноградова Г. З. Физико-химический анализ халькогенидных стеклообразующих систем // Ж. неорган. химии. – 1980. – Т. 25. – № 1. – С. 291–299.

514.Фунтиков В. А. Влияние химических и фазовых равновесий на средний порядок и физико-химические свойства халькогенидных стекол // Физ. и хим. стекла. – 2001. – Т. 27. – № 5. – С. 651–663.
515.Laugier A., Chaussemy G., Fornazero J. Viscosity of the glass-forming Ge–Se liquid solutions // J. Non-Cryst. Solids. – 1977. – V. 23. – № 2. – P. 419–429.
516.Ruska J., Thurn H. Change of short-range order with temperature and composition in liquid Ge_xSe_{1-x} as shown by density measurements // J. Non-Cryst. Solids. – 1976. – V. 22. – № 2. – P. 277–290.
517.Saiter J. M., Assou A., Grenet J., Vautier C. Relaxation processes and structural models in glassy chalcogenide materials. Application to the $Se_{1-x}Ge_x$ alloys // Phil. Mag. B. – 1991. – V. 64. – № 1. – P. 33–47.
518.Okabe T., Nakamura K., Nakagawa M. Local arrangement of amorphous $GeSe_2$ from the viewpoint of crystallization sequence by electron microscopic observations // J. Non-Crystal. Solids. – 1990. – V. 117–118. – № 1. – P. 215–218.
519.Chaussemy G., Fornazero J., Laugier A. Les mesures de viscosité des liquides Ge_xSe_{1-x} dans les compositions a vitrification aisee et le concept d'association // Rev. phys. Appl. – 1977. – V. 12. – № 5. – P. 687–690.
520.Luo H. L., Duwez P. Metastable amorphous phases in tellurium–base alloys // Appl. Phys. Letters. – 1963. – V. 2. – № 1. – P. 21–23.
521.De Neufville J. P. Chemical aspects of glass formation in telluride systems // J. Non-Cryst. Solids. – 1972. – V. 8/10. – P. 85–105.
522.Панус В. Р. Стеклообразные сплавы с большим содержанием теллура в системе As–Ge–Te // Вестн. Ленинг. ун–та. Сер. Физика. Химия. – 1969. – № 22. – Вып. 4. – С. 135–139.
523.Takamori T., Roy R., McCarthy G. J. Structure of memory-switching glasses. I. Crystallization temperature and its control in Ge–Te glasses // Mater. Res. Bull. – 1970. – V. 5. – № 7. – P. 529–540.
524.Savage J. A. Glass formation and D. S. C. data in the Ge–Te and As–Te memory glass systems // J. Non-Cryst. Solids. – 1972. – V. 11. – № 2. – P. 121–130.
525.Cornet J. Préparation, caractérization et propriétés des verres Ge_xTe_{1-x} application au stockage optique de l'information // Ann. chim. (France). – 1975. – V. 10. – № 4–5. – P. 239–251.
526.Андреев А. А., Аблова М. С., Подхалюзин В. П., Маслова З. В., Мелех Б. Т. Свойства стекол A^{III} –Te, A^{IV} –Te в сильном электрическом поле // Физ. и хим. стекла. – 1979. – Т. 5. – № 3. – С. 375–378.
527.Fukumoto H., Tsunetomo K., Imura T., Osaka Y. Structural changes of amorphous $GeTe_2$ films by annealing. (Farmation of metastable crystalline $GeTe_2$ films) // J. Phys. Soc. Japan. – 1987. – V. 56. – № 1. – P. 158–162.
528.Псарев В. И., Иванов А. Л., Вторкина Т. Ю., Федоров М. Ю. Условия получения и последующей кристаллизации аморфных сплавов системы

Ge–Te // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1982. – Т. 18. – № 6. – С. 942–945.
529. Asokan S., Parthasarathy G., Gopal E. S. R. Crystallization studies on bulk Ge_xTe_{100-x} glasses // Int. J. Rapid Solidificat. – 1987. – V. 2. – № 4. – P. 257–271.
530. Oleszak D., Dobrowski B., Matyja H. Crystallization studies on Te–Ge amorphous alloys // J. Mater. Sci. Lett. – 1989. – V. 8. – № 10. – P. 1131–1134.
531. Kaczorowski M. Morphological aspects of crystallization of chalcogenide glasses obtained by rapid cooling from the liquid state // J. Mater. Sci. – 1982. – V. 17. – № 10. – P. 3045–3051.
532. Венгренович Р. Д., Стасик М. О., Лопатнюк И. А., Ткачева С. Д., Подолянчук С. В. Формирование структуры и кристаллизация химически упорядоченных аморфных сплавов Ge–Te // Физ. и хим. стекла. – 1994. – Т. 20. – № 2. – С. 163–170.
533. Lasocka M. Normalized value of K_{gl} parameter of glass formation ability // J. Mater. Sci. – 1976. – V. 11. – № 9. – P. 1770–1771.
534. Малиночка Е. Я., Дураченко А. М. Калориметрическое исследование превращений при нагреве аморфных сплавов Te–Ge, полученных закалкой из жидкости // Космическая технология и материаловедение. – М.: Наука, 1982. – С. 159–163.
535. Moss S. C., De Neufville J. P. Thermal crystallization of selected thin films of Te-based memory glasses // Mater. Res. Bull. – 1972. – V. 7. – № 5. – P. 423–441.
536. Okabe T., Nakagawa M. Crystallization behavior and local order of amorphous Ge_xTe_{1-x} films // J. Non-Cryst. Solids. – 1986. – V. 88. – № 2–3. – P. 182–195.
537. Boolchand P., Bresser W. J. The structural origin of broken chemical order in $GeSe_2$ glass // Phil. Magazine B. – 2000. – V. 80. – № 10. – P. 1757–1772.
538. Voigt B., Ludwig W. Untersuchung der Kristallisation unterkühlter GeX_2 – Schmelzen (X = O, S Se) durch DTA // J. Therm. Anal. – 1982. – Bd. 25. – № 2. – S. 341–346.
539. Nishi Y., Kawakami M., Mikagi K. Isothermal crystallization on the surface of Te – 15 at. % Ge alloy glass // J. Mater. Sci. – 1987. – V. 22. – P. 554–556.
540. Bletskan D. I., Boiko S. A., Terekhova S. F. Exciton absorption of germanium diselenide // Phys. Status Solidi (b). – 1978. – V. 90. – P. K49–K52; Lisitsa M. P., Boiko S. A., Bletskan D. I., Terekhova S. F. Absorption edge of amorphous, glassy and single crystalline $GeSe_2$ // Amorphous Semiconductors – 78. Pardubice. Czechoslovakia. – 1978. – V. 2. – P. 456–458.
541. Блецкан Д. И., Герасименко В. С., Чепур Д. В. Структура и электронные явления в кристаллических и стеклообразных твердых растворах $GeS_{2x}Se_{2-2x}$ // Аморфные полупроводники-82. – Бухарест (Румыния), 1982. – С. 68–70.

542.Блецкан Д. И., Герасименко В. С., Полажинец Н. В., Тербан В. П., Бенца В. М. Колебательные спектры и фотоэлектрические свойства кристаллического и стеклообразного $PbGeS_3$ // Стеклообразные полупроводники. Тезисы докладов Всесоюзной конференции “Стекло-образные полупроводники”. Ленинград. 2–4 октября. 1985. – Л.: АН СССР ФТИ, 1985. – С. 127–128.
543.Орлова Г. М., Мартынова Н. С., Хоменко А. В. Расчетное и экспериментальное определения эвтектической точки системы $GeSe–Sb_2Se_3–GeSe_2$ // Ж. неорган. химии. – 1982. – Т. 27. – № 2. – С. 485–490.
544.Tenhover M., Harris J. H., Hazle M. A., Saher H., Grasselli R. K. Isoelectronic substitution in $Si(S_xSe_{1–x})_2$ glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 1985. – V. 69. – № 2–3. – P. 249–259.
545.Malyj M., Espinosa G. P., Griffiths J. E. Structure and delocalized vibrational modes in vitreous $Si_x(Se_{1–y}Te_y)_{1–x}$ // Phys. Rev. B. – 1985. – V. 31. – № 6. – P. 3672–3679.
546.Алексеева И. В., Образцов А. А., Борисова З. У., Бальмаков М. Д. Стеклообразование в системе германий–сера–селен // Физ. и хим. стекла. – 1978. – Т. 4. – № 4. – С. 411–415.
547.Миголинец И.М., Сичка М.Ю. Стеклообразование в системе Ge–S–Se // Физ. и хим. стекла. – 1979. – Т. 5. – № 3. – С. 287–290.
548.Маковская З. Г., Жуков Э. Г. Исследование стеклообразования в системах Ge–S–Se, Ge–S–Te и Ge–Se–Te // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1980. – Т. 16. – № 2. – С. 251–254.
549.Мнацаканян Л. А., Джавадян В. Г., Костанян К. А. Стеклообразование и свойства стекол системы Ge–S–Se // Физ. и хим. стекла. – 1989. – Т. 15. – № 6. – С. 857–862.
550.Maneglier-Lacordaire S., Besancon P., Rivet J., Flahaut J. Crystallization of glasses in the germanium–tellurium-sulphur system // J. Non-Cryst. Solids. – 1975. – V. 18. – № 3. – P. 439–454.
551.Алексеева И. В., Образцов А. А., Борисова З. У., Фунтиков В. А. Стеклообразование в системе германий–сера–теллур // Физ. и хим. стекла. – 1978. – Т. 4. – № 4. – С. 490–492.
552.Алексеева И. В., Образов А. А. Стеклообразование и свойства стекол в системе германий–сера–теллур // Современные проблемы неорганической химии.Ч. II. – Л.: НИИХ Ленингр. ун–та., 1978. – С. 136–141.
553.Maneglier-Lacordaire S., Rivet J., Khodadad P., Flahaut J. Le systéme ternaire germanium–tellure–soufre // Bull. Soc. Chim. France. – 1974. – № 11. – Part 1. – P. 2451–2452.
554.Блецкан Д. И., Герасименко В. С., Сичка М. Ю. Оптические свойства стекол разреза $Ge_2S_3–Ge_2Se_3$ // Укр. физ. журнал. – 1977. – Т. 22. – № 12. – С. 1954-1958.
555.Muir J. A., Cashman R. J. GeSeTe–A new infrared-transmitting chalcogenide glass // J. Opt. Soc. Amer. – 1967. –V. 57. – № 1. – P. 1–3.

556.Пазин А. В., Образцов А. А., Борисова З. У. Стекла в системе германий–селен–теллур // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1972. – Т. 8. – № 2. – С. 247–252.
557.Bordas S., Geli M., Casas-Vazquez J., Clavaguera N., Clavaguera-Mora M. T. Diagramme des phases et domaine de formation de verres dans le systéme pseudobinaire $GeSe_2$–Te // Rev. Phys. Appl. – 1977. – V. 12. – № 5. – P. 677–680.
558.Bordas S., Geli M., Clavaguera-Mora M. T., Clavaguera N. Calorimetric study of crystallization in $(GeSe_2)_x(GeTe_4)_{1-x}$ glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 1983. – V. 57. – № 1. – P. 195–198.; Bordas S., Clavaguera-Mora M. T., Balek V. Characterization of Ge–Se–Te glasses by emanation thermal analysis and DTA // Thermochim. acta. – 1985. – V. 93. – P. 263–266.
559.Блецкан Д. І., Юркович Н. В., Кабацій В. М., Миголинець І. М., Січка М. Ю. Оптичні властивості і ЕПР стекол GeS_2 і $GeSe_2$, модифікованих телуром // Науковий вісник Ужгородського ун–ту. Сер. Фізика. – 1999. – № 5. – С. 170–177.
560.Minaev V. S. Criterion of glass formation in chalcogenide systems // Amorphous Semiconductors – 78. Pardubice. Czechoslovakia. – 1978. – V. 1. – P. 71–74.
561.Noda M., Maruno S. Formation and microstructure of the glasses in the germanium–selenium–tellurium system // Yogyo Kyokaishi. J. Ceram. Soc. Japan. – 1974. – V. 82. – № 944. – P. 234–240.
562.Wieder J., Aronson S. Properties of Ge–Se–Te glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 1979. – V. 33. – № 3. – P. 405–409.
563.Boolchand P., Bresser W. J., Suranyi P., De Neufville J. P. Direct evidence for intrinsically broken chalcogen chemical order in $GeSe_{2x}Te_{2-2x}$ alloy glasses // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. – 1982. – V. 199. – № 1–2. – P. 295–299.
564.Mousa M. A., Ahmed M. A., Crystallization kinetics of amorphous $Ge_{20}Se_5Te_{75}$ // J. Cryst. Growth. – 1988. – V. 92. – № 1–2. – P. 259–262.
565.Štěpánek B., Hrubý A. Glass formation in the Ge–Si–S system // Amorphous Semiconductors – 78. Pardubice. Czechoslovakia. – 1978. – V. 1. – P. 88–91.
566.Stěpánek B., Hrubý A. Formation of glass in the Ge–Si–S system // J. Non-Crystal. Silids. – 1980. – V. 37. – № 3. – P. 343–347.
567.Tenhover M., Hazle M. A., Grasselli R. K. $Si_xGe_{1-x}S_2$ glasses: networks of separate molecular clusters // Phys. Rev. B. – 1983. – V. 28. – № 10. – P. 5897–5900.
568.Tenhover M., Hazle M. A., Grasselli R. K. Raman effect studies of isoelectronic substitution in Si–Ge–S glasses // J. Phys. C.: Solid State Phys. – 1985. – V. 18. – № 10. – P. 2025–2031.
569.Feltz A. Struktur und Reaktivität kovalenter Halbleitergläser // Festkörperchemie. Beitr. Forsch. und Prax. – Leipzig, 1973. – S. 361–363.

570.Feltz A., Büttner H. J., Lippmann F. J., Maul W. About the vitreous systems GeTeI and GeTeSi and the influence of microphase separation on the semiconductor behaviour of Ge–Se glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 1972. – V. 8–10. – P. 64–71.
571.Andreev A. A., Ablova M. S., Manukian A. L. et al. Physico-chemical, electrical and optical properties of glass semiconductors Si–Ge–Te and As–Se over a wide range of temperature // Proc. Intern. Conf. amorphous semiconductors. 1976. – Balatonfüred, 1976. – P. 429–435.
572.Feltz A., Voigt B., Schlenzig E. Structure and properties of glasses formed in the system SnS–GeS–GeS_2 and PbS–GeS–GeS_2 // Amorphous and Liquid Semiconduct. Proc. 5th Int. Conf. Garmisch-Partenkirchen. 1973. V. 1. – London, 1974. – P. 261–266.
573.Feltz A., Schlenzig E. Arnold D. Über Glasbildung und Eigenschaften von Chalkogenidsystemen. V. Glasbildung im System SnS–GeS–GeS_2 und die Mössbauer-Spectren der Gläser // Z. anorg. allg. Chem. – 1974. – Bd. 403. – № 3. S. 243–250.
574.Блецкан Д. И. Край фундаментального оптического поглощения стекол Ge_xS_{1-x} // Физ. и хим. стекла. – 1986. – Т. 12. – № 3. – С. 368–370.
575.Ruffolo D., Boolchand P. Origin of glass formation // Phys. Rev. Lett. – 1985. – V. 55. – № 2. – P. 242–245.
576.Enzweiler R. N., Boolchand P. The unusual glass forming tendency in the $Ge_{2-2x}Sn_{2x}Se_3$ ternary // Hyperfine Interact. – 1986. – V. 27. – № 1–4. – P. 393–396.
577.Lemon G. H., Boolchand P. Molecular structure and crystallization behavior of chalcogenide glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 1987. – V. 91. – № 1. – P. 1–7.
578.Серегин П. П., Васильев Л. Н., Борисова З. У. Эффект Мёссбауэра в полупроводниковых стеклах системы Ge–Se–Sn // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1972. – Т. 8. – № 3. – С. 567–568.
579.Fukunaga T., Tanaka Y., Murase K. Glass formation and vibrational properties in the (Ge,Sn)–Se system // Solid State Commun. – 1982. – V. 42. – № 7. – P. 513–516.
580.Haruvi I., Dror J., Mendleovic D., Croitoru N. Optical fibers for infrared from vitreous Ge–Sn–Se // Disorder and order in the solid state. Concepts and devices. – Pergamon Press, 1988. – P. 247–254.
581.Албегова А. В., Борисова З. У. О структурном состоянии свинца в халькогенидных стеклах // Физ. и хим. стекла. – 1988. – Т. 14. – № 5. – С. 778–780.
582.Enzweiler R. N., Boolchand P. $GeSnSe_3$ glass – a novel exception to the Ioffe–Regel rule // Solid State Commun. – 1987. – V. 62. – № 3. – P. 197–200.
583.Stevens M., Grothaus J., Boolchand P., Hernandez J. G. Universal structural phase transition in network glasses // Solid State Commun. – 1983. – V. 47. – № 3. – P. 199–202.

584.Stevens M., Boolchand P., Hernandez J. G. Universal structural phase transition in network glasses // Phys. Rev. B. – 1985. – V. 31. – № 2. – P. 981–991.

585.Griffiths J. E., Espinosa G. P. Local structure and phase separation in $Ge_{1-x}Sn_xSe_{2,5}$ photoactivy glasses // Solid State Commun. – 1987. – V. 64. – № 7. – P. 1021–1023.

586.Ksendzov A., Pollak F. H., Espinosa G. P., Phillips J. C. Optical absorption tails and structural disorder in $Sn_xGe_{1-x}Se_{2,5}$ and other chalcogenide alloy glasses and liquids // Phys. Rev. B. – 1987. – V. 35. – № 6. – P. 2740–2743.

587.Feltz A. Über den Einbau von Schwermetallen in Chalkogenidgläser // Wiss. Z. F. Schiller-Univ. Jena. Math.-naturwiss. R. – 1974. – Bd. 23. – № 2. – S. 327–340.

588.Feltz A., Voigt B. Über Glasbildung und Eigenschaften von Chalkogenidsystemen. IV. Bleithiogermanat (II, IV) – Gläser und ihre Eigenschaften // Z. anorg. allg. Chem. – 1974. – Bd. 403. – № 1. – S. 61–71.

589.Feltz A., Voigt B., Senf L., Dresler G. Über neue infrarotdurchlässige optische Gläser // I. Internationales Otto–Schott–Kolloquium. Jena. 10–14. Juli. 1978. Wiss. Z. F. Schiller. Univ. Math. Naturwiss. R. – 1979. – Bd. 28. – № 2–3. – S. 327–338.

590.Иванов Г. Х., Коломиец Б. Т., Любин В. М. Тагирджанов М. А., Шило В. П. Исследование некоторых халькогенидных стеклообразных полупроводников системы Ge–Pb–S // Вопросы физики полупроводников. – Калининград: КГУ, 1975. – Вып. 1. – С. 70–78.

591.Блецкан Д. И., Тербан В. П., Полажинец Н. В., Ковач Д. Ш., Сичка М. Ю. Сравнительное исследование электронных свойств кристаллического и стеклообразного $PbGeS_3$ // Межд. конфер. “Некристаллические полупроводники-89”. Физические явления в некристаллических полупроводниках. – Ужгород, 1989. – С. 81–83.

592.Feltz A., Senf L. Über Glasbildung und Eigenschaften von Chalkogenidsystemen. Zur Glasbildung im System PbSe–GeSe–$GeSe_2$ // Z. Chem. – 1975. – Bd. 15. – № 3. – S. 119–120.

593.Feltz A., Burckhardt W., Senf L., Künzel B. New vitreous semiconductors // Тр. 6-й Междунар. конф. по аморф. и жидким полупроводн. 1975. Структура и свойства некристаллических полупроводников. – Л.: Наука, 1976. – С. 24–31.

594.Feltz A., Senf L. Über Glasbildung und Eigenschaften von Chalkogenidsystemen. XVI. Bleiselenogermanat–Gläser und ihre Eigenschaften // Z. anorg. allg. Chem. – 1978. – Bd. 444. – № 7. – S. 195–210.

595.Linke D., Gitter M., Krug F. Eigenschafts-Korrelationen bei Chalkogenidgläsern. V. Glasbildung und Phasentrennung in den Systemen Ti–Ge–Se und Pb–Ge–Se // Z. anorg. allg. Chem. – 1978. – Bd. 444. – № 7. – S. 217–236.

596.Tohge N., Matsuo H., Minami T. Electrical properties of *n*-type semiconducting chalcogenide glasses in the system Pb–Ge–Se // J. Non-Crystal. Solids. – 1987. – V. 95–96. – P. 809–816.
597.Албегова А. В., Школьникова А. М., Борисова З. У. Взаимодействие свинца со стеклами системы германий–селен // Физ. и хим. стекла. – 1988. – Т. 14. – № 6. – С. 848–852.
598.Elli M., Malvezzi A., Tangerini I. Sui Sistemi GeS_2–Sb_2S_3 e GeS_2–As_2S_3 // Atti Acad. Naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e nature. – 1964. – V. 36. – № 1. – P. 55–65.
599.Turjanitsa I. D., Miholinets I. M., Koperljos B. M., Kopinets I. F. Investigation of the glass-forming region of the Ge–Sb–S–J system // J. Non-Crystal. Silids. – 1972. – V. 11. – № 2. – P. 173–175.
600.Frumar M., Tichá H., Bures M., Koudelka L. Halbleitende Gläser des Systems Ge–Sb–S // Z. Chem. – 1975. – Bd. 15. – № 5. – S. 199–200.
601.Frumar M., Tichá H., Koudelka L., Klikorka J. Ternary germanium chalcogenide glasses // Amorphous semiconductors-74. Reinhardsbrunn. Acad. Wiss. DDR. – 1974. – S. 236–239.
602.Линке Д., Эберхардт Г., Дитц Г. Фотоупругие постоянные халькогенидных стекол, непрозрачных в видимой области спектра // Тр. 6-й Междунар. конф. по аморфн. и жидк. полупроводн. Структура и свойства некристаллических полупроводников. – Л.: Наука, 1976. – С. 251–255.
603.Linke D., Böckel I. Eigenschafts-Korrelationen bei Chalkogenidgläsern. I. Das System Germanium–Antimon–Schwefel // Z. anorg. allg. Chem. – 1976. – Bd. 419. – № 2. – S. 97–107.
604.Блецкан Д. И., Росола И. И., Туряница И. Д., Феделеш В. И. Оптические и акустические свойства стекол $(GeS_2)_x(Sb_2S_3)_{1-x}$ // Укр. физ. журнал. – 1988. – Т. 33. – № 3. – С. 437–441.
605.Блецкан Д. И., Штец П. П., Туряница И. Д., Боднар М. П., Рубиш В. М. Получение, структура и фотоэлектрические свойства стекол в системе Sb–S // Известия АН СССР. Неорган. материалы. – 1989. – Т. 25. – № 6. – С. 933–937.
606.Кокорина В. Ф. Некоторые вопросы строения стекла по данным исследования бескислородных стекол // В кн.: Стеклообразное состояние. – М.: Л.: Наука, 1965. – С. 174–177.
607.Егорова Е. А., Кокорина В. Ф. Стеклообразование и физико-химические свойства стекол системы Sb–Ge–Se // Ж. прикл. химии. – 1968. – Т. 41. – № 6. – С. 1200–1206.
608.Johnson R. E., Patterson R. I. Pat. 3.360.649 (USA). Semiconducting glass. Publ. 1965.
609.Борисова З. У., Пазин А. В. Исследование стеклообразной системы сурьма–селен–германий // Химия твердого тела. – Л.: Изд. ЛГУ. – 1965. – С. 98–103.

610.Пазин А. В., Борисова З. У. Электропроводность стекол в системе сурьма–германий–селен // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1969. – Т. 5. – № 11. – С. 1903–1907.
611.Haisty R. W., Krebs H. Elektrische Leitfähigkeit und Chalkogenideglass-Bildung in Schmelzen von Ge–As–Se und Ge–Sb–Se // Angew. Chem. – 1968. – Bd. 80. – № 23. – S. 999–1000.
612.Haisty R. W., Krebs H. Electrical conductivity of melts and their ability to form glasses. I. The germanium–antimony–selenium system // J. Non-Crystal. Silids. – 1969. – V. 1. – № 5. – P. 399–426.
613.Linke D., Heyder F. Eigenschafts-Korrelationen bei Chalkogenidgläsern. II. [I]. Das System Germanium–Antimon–Selen // Z. anorg. allg. Chem. – 1976. – Bd. 425. – № 2. – S. 155–168.
614.Пазин А. В., Орлова Г. М. Кристаллизация стекол $SbGe_xSe_y$ // Ж. прикл. химии. – 1974. – Т. 47. – № 3. – С. 505–509.
615.Орлова Г. М., Кожина И. И., Короленко В. Г. Диаграммы состояния систем Sb_2Se_3–$GeSe_2$ и Sb_2Se_3–GeSe // Вестн. Ленинг. ун–та. Сер. Физика. Химия. – 1973. – № 4. – Вып. 1. – С. 90–95.
616.Орлова Г. М., Образцов А. А. О характере взаимодействия компонентов в халькогенидных стеклах по данным исследования их кристаллизации // Тр. 6-й Междунар. конф. по аморфн. и жидк. полупроводн. 1975. Структура и свойства некристаллических полупроводников. – Л.: Наука, 1976. – С. 62–66.
617.Bordas S., Clavaguera-Mora M. T., Clavaguera N. Crystallization kinetics of some Ge–Sb–Se glasses // Thermochim. acta. – 1988. – V. 133. – Pt A. – P. 293–298; Bordas S., Clavaguera-Mora M. T., Clavaguera N. Glass formation and crystallization kinetics of some Ge–Sb–Se glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 1990. – V. 119. № 2. – P. 232–237.
618.Bordas S., Clavaguera-Mora M. T. Phase diagram of the thernary system Ge–Sb–Se // Thermochim. acta. – 1982. – V. 56. – № 2. – P. 161–182.
619.Frumar M., Koudelka L, Tichá H., Faimon J., Tichy L. Some physical properties of Ge–Bi–S system glasses // Amorphous Semicond: 76. Proc. Int. Conf. Balatonfüred. 1976. – Budapest, 1977. – P. 271–276.
620.Frumar M., Tichá H., Koudelka L., Faimon J. Semiconducting glasses of the Ge–Bi–S system // Mater. Res. Bull. – 1976. – V. 11. – № 11. – P. 1389–1396.
621.Tichý L., Tichá H., Beneš L., Málek J. The glass-forming region and electrical conductivity of Ge–Bi–S glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 1990. – V. 116. – P. 206–218.
622.Tichý L., Nagels P. Non-isothermal crystallization of Bi_2S_3 from glassy $(GeS_2)_{0,5}(Bi_2S_3)_{0,5}$ // Phys. Status Solidi (b). – 1988. – V. 107. – № 2. – P. 769–774.
623.Nagels P., Tichý L., Tichá H., Třiska A. *n*-Type conduction in noncrystalline chalcogenides // Physics of Disordered Materials. (Ed. by D. Adler, Fritzsche

and S.R.Ovshinsky) Plenum Publishing Corporation. New York. – London, 1985. – P. 645–662.

624.Блецкан Д. И., Ермолович И. Б., Баран Н. П., Химинец В. В. Электрические и оптические свойства стекол $(GeS_3)_{100-x}Bi_x$ // Укр. физ. журнал. – 1985. – Т. 30. – № 4. – С. 828–835.

625.Блецкан Д. И., Герасименко В. С. Колебательные спектры и структура стекол системы Ge–Bi–S // Физ. и хим. стекла. – 1987. – Т. 13. – № 3. – С. 359–363.

626.Блецкан Д. И., Герасименко В. С., Кабаций В. Н., Сичка В. П., Погребняк В.П. Колебательные спектры и электронные свойства стекол систем GeS_2–$Sb(Bi)_2S_3$ // Межд. конфер. "Некристаллические полупроводники-89". Структура, физико-химические свойства и применение некристаллических полупроводников. – Ужгород, 1989. – С. 76–78.

627.Блецкан Д. И., Герасименко В. С., Кабаций В. Н., Сичка М. Ю. Колебательные спектры и локальная структура стекол систем GeS_2– $A_2^VS_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1992. – Т. 28. – № 1. – С. 36–41.

628.Блецкан Д. И., Иваницкий В. П., Салькова Е. Н., Савчук А. В. Структура, механические свойства и запись голографических решеток на пленках $(GeS_3)_{100-x}Bi_x$ // Укр. физ. журнал. – 1985. – Т. 30. – № 12. – С. 1836–1842.

629.Bletskan D. I., Kabacij V. M., Sichka M. Y., Frumar M., Tichý L. Photoconductivity of *n*-type Ge–Bi–S. // Solid State Chemistry – 89. Pardubice. Czechoslovakia. – 1989. – P. 305–306.

630.Nagels P., Tichý L., Třiska A., Tichá H. Electrical properties of glasses in the Ge–Bi–Sb–Se and Ge–Bi–S system // J. Non-Cryst. Solids. – 1983. – V. 59–60. – P. 1015–1018.

631.Вихров С. П., Юшка Г. Ампилогов В. Н. К природе инверсии типа проводимости в ХСП систем Ge–Se–Bi и Ge–S–Bi // Физ. и техн. полупроводников. – 1984. – Т. 18. – № 2. – С. 348–350.

632.Пазин А. В., Борисова З. У. Область стеклообразования в системе висмут–германий–селен // Вестн. Ленинг. ун–та. Сер. Физика. Химия. – 1969. – № 22. – Вып. 4. – С. 140–144.

633.Пазин А. В., Борисова З. У., Гарбузова М. А. Исследование стекол системы Bi–Ge–Se в критической области температур // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6. – № 5. – С. 884–887.

634.Пазин А. В., Борисова З. У. Стеклообразование и физико-химические свойства стекол в системах сурьма(висмут)– германий–селен // Стеклообразное состояние. – Л.: Наука, 1971. – С. 95–97.

635.Tohge N., Yamamoto Y., Minami T., Tanaka M. Preparation of *n*-type semiconducting $Ge_{20}Bi_{20}Se_{70}$ glass // Appl. Phys. Letters. – 1979. – V. 34. – № 10. – P. 640–641.

636.Tohge N., Minami T., Yamamoto Y., Tanaka M. Electrical and optical properties of *n*-type semiconducting chalcogenide glasses in the system Ge–Bi–Se // J. Appl. Phys. – 1980. – V. 51. – № 2. – P. 1048–1053.
637.Tohge N., Minami T., Tanaka M. Preparation and conduction mechanism of *n*-type semiconducting chalcogenide glasses chemically modified by bismuth // J. Non-Cryst. Solids. – 1980. – V. 38–39. – P. 283–288.
638.Tichý L., Tichá H., Třiska A., Nagels P. Is the *n*-type conductivity in some Bi-doped chalcogenide glasses controlled by percolation // Solid State Commun. – 1985. – V. 53. – № 4. – P. 399–402.
639.Vikhrov S., Nagels P., Bhat P. K. *n*-type conduction in chalcogenide glasses of the Ge–Se–Bi system // Recent developments in condensed matter physics (Ed. J. T. Devreese et al.). – New York: Plenum Publ. Corp., 1981. – V. 2. – P. 333–340.
640.Frumar M., Tichý L. *N*-type conductivity in chalcogenide glasses and layers // J. Non-Cryst. Solids. – 1987. – V. 97–98. – P. 1139–1146.
641.Ryšava N., Barta C., Tichý L. On the crystallization of Sb_2S_3 in glassy $(GeS_2)_{0,3}(Sb_2S_3)_{0,7}$ // J. Mater. Sci. Lett. – 1989. – V. 8. – № 1. – P. 91–93.
642.Один И. Н., Господинов Г. Г., Новоселова А. В. Диаграмма конденсированного состояния системы $GeSe–Sb_2Se_3$ // Вестн. Моск. ун–та. Сер. Химия. – 1974. – Т. 15. – № 2. – С. 167–170.
643.Один И. Н., Господинов Г. Г., Новоселова А. В. Исследование взаимодействия моносульфида германия с сульфидом висмута // Вестн. Моск. ун–та. Сер. Химия. – 1974. – Т. 15. – № 4. – С. 490–492.
644.Кожина И. И., Орлова Г. М., Гутенева Е. И. Диаграмма состояния системы $Bi_2Se_3–GeSe_2$ // Вестн. Ленинг. ун–та. Сер. Физика. Химия. – 1976. – № 4. – С. 143–144.

Содержание

Наукове видання

БЛЕЦКАН Дмитро Іванович

КРИСТАЛІЧНІ І СКЛОПОДІБНІ ХАЛЬКОГЕНІДИ Si, Ge, Sn ТА СПЛАВИ НА ЇХ ОСНОВІ

Кристаллические и стеклообразные халькогениды
Si, Ge, Sn
и сплавы на их основе

Монографія
у двох томах

Том I
(Російською мовою)

Редактор Д. М. Федака
Технічний редактор О. О. Наурсков
Художній редактор О. І. Сопко
Коректори Е. С. Сабов, М. П. Керецман
Комп'ютерний набір, верстка, виготовлення фотоформ –
О. Р. Лук'янчук та автор

Підписано до друку 16.08.2004. Формат 60×90/16.
Папір офсетний. Гарнітура „Times". Офсетний друк
Умов. друк. арк. 18,25. Умов ф.-відб. 18,75
Облік.-вид. арк. 18,56. Зам. № 1138. Тираж 1200 пр.

ВАТ «Видавництво «Закарпаття»»,
88011, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 42/1
Свідоцтво держ. реєстру:
серія ДК, № 1548 від 29.10.2003 р.

Друк ВАТ «Видавництво «Закарпаття»»,
88011, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 42/1
E–mail: vidzak@tn.uz.ua

Блецкан Д. И.

Б68 Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе**:** Монография**. –** Ужгород: ВАТ Видавництво «Закарпаття», 2004. – 292 с., ил. 126, табл. 13, библиогр.: 644 наим.

ISBN 966–7703–86–X

У монографії узагальнено літературні дані та результати досліджень автора про кристалічні і склоподібні халькогеніди кремнію, германія і олова.

У першому томі розглянуто фазові рівноваги в подвійних системах A^{IV}–B^{VI} і подано T–*x*-діаграми бінарних і потрійних систем на основі сполук $A^{IV}B^{VI}$, а також мікродіаграми стану в околі напівпровідникових фаз. Подані дані про кристалічну структуру хімічних сполук халькогенідів кремнію, германія та олова і про поліморфні та політипні перетворення цих сполук. Із врахуванням установлених особливостей діаграм стану проаналізовано можливості сучасних методів синтезу і вирощування монокристалів різноманітних халькогенідів Si, Ge та Sn, розкрито механізм їх росту із газової фази. Описані умови синтезу стекол і приведені області склоутворення в подвійних і потрійних системах на основі халькогенідів елементів IVA групи.

Для наукових співробітників і фахівців у галузі напівпровідникового матеріалознавства, фізики і техніки напівпровідників, а також викладачів, аспірантів і студентів відповідних спеціальностей.

УДК 621.315.592
ББК 22.37

Дмитрий Иванович БЛЕЦКАН

— доктор физико-математических наук, профессор, лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники. Автор более 150 научных работ, 20 патентов Украины и ряда учебных пособий. Круг его научных интересов — технология и физика сильноанизотропных слоистых кристаллов, халькогенидные стеклообразные полупроводники. В последнее время вместе со своими учениками занимается усовершенствованием промышленной технологии выращивания кристаллов сапфира для наноэлектроники.